



**HAL**  
open science

**Etude de l'adjuvantation de pâtes cimentaires par différents polycarboxylates : la mésostructure : un lien entre interactions organo-minérales et propriétés macroscopiques**

Caroline Autier

► **To cite this version:**

Caroline Autier. Etude de l'adjuvantation de pâtes cimentaires par différents polycarboxylates : la mésostructure : un lien entre interactions organo-minérales et propriétés macroscopiques. Autre. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2013. Français. NNT : 2013MON20061 . tel-00998616

**HAL Id: tel-00998616**

**<https://theses.hal.science/tel-00998616>**

Submitted on 2 Jun 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
**Docteur**

Délivré par l'**Université de Montpellier II**  
*Sciences et Techniques du Languedoc*

Préparée au sein de l'école doctorale Sciences chimiques  
Et de l'unité de recherche du Centre des Matériaux des  
Mines d'Alès

Spécialité : **Chimie et Physicochimie des Matériaux**

Présentée par **Caroline AUTIER**

**Etude de l'adjuvantation de pâtes  
cimentaires par différents polycarboxylates**  
**- La mésostructure : un lien entre  
interactions organo-minérales et  
propriétés macroscopiques.**

Soutenue le 12 novembre 2013 devant le jury composé de

Mr H. Mutin, Directeur de recherche, Université de Montpellier II	Président
Mme G. Bertrand, Professeur, ENSIACET	Rapporteur
Mr P. Grosseau, Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne	Rapporteur
Mme N. Azéma, HDR, Ecole des Mines d'Alès	Directeur de thèse
Mr P. Boustingorry, Docteur, Société CHRYSO	Examineur
Mr B. Otazaghine, Docteur, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
Mr G. David, HDR, Université de Montpellier II	Invité



« Je n'ai pas de talent spécial.  
Je suis seulement passionnément curieux »

Albert Einstein



Ce travail a été réalisé au Centre des Matériaux des Mines d'Alès, dirigé par le Pr. **José-Marie Lopez-Cuesta**. Je lui exprime ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire ainsi qu'à la direction de l'Ecole des Mines d'Alès qui m'a dotée d'une allocation de recherche.

Je tiens à remercier très sincèrement nos collaborateurs, MM. **Frédéric Leising** et **Pascal Boustingorry** de la société CHRYSO pour leur soutien matériel, technique et pour avoir partagé leur expertise des superplastifiants, ainsi que M. **Ghislain David**, Mme. **Claire Negrell** et M. **Nicolas Illy** du laboratoire IAM, pour leur soutien matériel et leur accueil au sein de leur laboratoire montpelliérain.

Je suis très honorée et profondément reconnaissante envers les Pr. **Ghislaine Bertrand** et Pr. **Philippe Grosseau** qui ont accepté de juger le contenu scientifique de ce travail en tant que rapporteurs, ainsi que M. **Hubert Mutin**, directeur de recherche au CMOS, qui a accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma directrice de thèse, Mme. **Nathalie Azéma**, pour ses précieux conseils scientifiques et la confiance qu'elle m'a accordée au travers de l'autonomie qu'elle m'a laissée dans ce travail. Je la remercie également pour la patience dont elle a fait preuve lorsque j'étais bornée sur mes idées ! J'ai beaucoup appris à ses côtés et je garderais un très bon souvenir de nos discussions.

Je remercie du fond du cœur M. **Belkacem Otazaghine** pour son soutien (scientifique et moral), son enthousiasme et sa disponibilité. Ses compétences de chimiste et ses précieux conseils ont beaucoup contribué à l'aboutissement de la méthodologie développée en Py-GC/MS. En guise de remerciements, je l'invite dans le Nord quand il le souhaite pour lui faire découvrir notre BELLE région. Au programme notamment: visite de nos mines et dégustation de Maroilles (le K-Way et la lampe à pétrole seront offerts) ! Je suis sûre que c'est un de ses vieux rêves inavoués...

Il a été agréable de travailler aux côtés de **Kévin**. Je tiens à le remercier pour la bonne humeur qui règne dans la salle granulo depuis son arrivée. Je retiendrais ses taquineries et (entre autres) nos débats « *chtis vs. marseillais* ». J'associe également à ces remerciements **Jean-Marie** et **Christian**, avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler, pour leur gentillesse, leur patience et aussi leur sens de l'humour.

Je tiens à remercier tout particulièrement deux personnes sans qui ces trois années n'auraient pas été les mêmes...

Je remercie **Sylvie**, la « *maman* » du labo, du plus profond de mon cœur pour sa présence. Nous avons partagé de bons moments à rire ensemble et à discuter, mais elle a aussi été d'un grand soutien dans les périodes difficiles. Je sais que sous ce « *sale caractère* » (selon ses propos !) se cache un cœur en or et j'espère sincèrement que mon départ ne marquera pas la fin de nos échanges.

Comment écrire ces remerciements sans citer mon acolyte... **Gaëlle !**

C'est certainement la plus belle rencontre (INOPINEE !!) que j'ai faite dans le sud. Nous sommes aussi « folle » l'une que l'autre ! Telle est la clé du succès de notre duo ! Ces quelques lignes sont bien dérisoires face à tout ce que l'on a vécu ensemble ces dernières années (il y aurait matière à écrire une série humoristique !), mais je voudrais en profiter pour lui exprimer toute mon affection. Elle représente aujourd'hui bien plus qu'une amie, elle est comme une sœur. Nos soutenances ont peut-être marqué la fin d'une époque mais certainement pas de notre amitié

Je tiens à exprimer ma sympathie et mes remerciements envers **tout le personnel du laboratoire** pour cette ambiance au quotidien qui a rendu mon séjour plus qu'agréable. Je pense entre autres à **Claire** (et ses précieux conseils), **Aurélie** et son humour décalé (Tabernacle !!), et **Rodolphe** (alias « *Paniniman* »), **Danièle**, **M. le Président de l'Amicale** avec qui j'ai eu plaisir à co-encadrer des TP d'élèves... J'en oublie certainement...

Un grand merci également à **tous les doctorants** croisés au cours de ces trois années ! Courage pour ceux qui sont dans leur dernière ligne droite (mention spéciale à notre **Rrrrita** qui va soutenir bientôt). C'est aussi avec un brin de nostalgie que je repense aux « *anciens* » (**Hossein, Marcos, Nicolas, Amandine, Siska, Lucie** et **Audrey**) qui nous ont accueillies chaleureusement au début de nos thèses. Je leur souhaite bonheur et réussite tant dans leur vie tant professionnelle que personnelle.

J'ai également une pensée pour **les élèves** qui ont contribué à ce travail au travers de projets ou de stages, et plus particulièrement envers **Viviane** pour son enthousiasme et sa bonne humeur. Je suis heureuse d'avoir fait sa connaissance et de pouvoir la compter aujourd'hui parmi mes amis.

Je voudrais remercier très chaleureusement mes amis proches, en particulier ma chère **Sandrine** et mes cambrésiens que j'adore, **Cindy** et **Thomas**. Leur amitié m'est précieuse et j'espère qu'ils savent comme je tiens à eux. J'ai également une pensée pour **Myriam**, un modèle courage et de générosité.

A l'aboutissement de ces années d'études, j'ai une pensée toute particulière pour mes anciens professeurs et responsables de licence, Mmes **Pascale Boizumault** et **Emilie Blouet**. En dehors de leurs qualités pédagogiques, elles se sont trouvées disponibles et à l'écoute de mes questionnements, même après mon départ. Qu'elles soient assurées de toute ma gratitude.

The last but not the least, je voudrais remercier **mes parents** pour leur soutien indéfectible au cours de ces... 26 dernières années ! Ils m'ont transmis le goût du travail et toutes les valeurs auxquelles je tiens. Comme on dit chez nous « *un kien nfé pa un ka* ». Qu'ils soient assurés de toute ma gratitude et de tout mon amour. Leur fierté est ma plus grande récompense...





## **Résumé**

Les superplastifiants sont des adjuvants développés pour conférer aux matériaux cimentaires une plus grande fluidité pour un même rapport eau/ciment (E/C) en favorisant la dispersion des particules. De nombreuses études ont été réalisées pour approfondir la compréhension de leur mode d'action. La plupart du temps, elles relient directement la quantité adsorbée au comportement rhéologique des matériaux dans lesquels ils sont incorporés. Cependant, à une échelle intermédiaire, l'organisation mésostructurale de la pâte cimentaire contrôle non seulement sa fluidité, mais également son homogénéité et sa stabilité physicochimique.

Ces travaux de thèse portent sur une dernière génération de superplastifiant : les polycarboxylates (PCE). Une approche expérimentale multi-échelles a été développée en intégrant les caractéristiques mésostructurales de la pâte de façon à faire le lien entre les interactions organo-minérales, notamment l'adsorption des PCE, et les propriétés macroscopiques (comportements en sédimentation et rhéologique). L'identification et la caractérisation granulaire de la pâte a été abordée à l'échelle de la particule, par une approche morpho-granulométrique. Des indices de dispersion ont été définis de façon à quantifier l'influence des PCE sur l'organisation mésostructurale des particules (particules unitaires ou agglomérées). Dans un second temps, l'évolution de cette organisation a été étudiée par l'analyse des colonnes de sédimentation. Un indice de séparation de phase a été défini, mettant en évidence l'existence de plages de stabilité en fonction du dosage et de la structure moléculaire du PCE incorporé.

La mise en relation de ces observations avec l'étude des interactions organo-minérales a permis d'approfondir la compréhension du mode d'action et de l'influence des PCE. Cette démarche analytique représente un outil potentiel au développement de superplastifiants novateurs.

**Mots-clés :** *Dispersion – Polycarboxylate – Pâte cimentaire – Sédimentation – Mésostructure*

## **Abstract**

Superplasticizers are admixtures developed to give the cementitious materials greater fluidity for the same water to cement ratio (w/c), promoting the particles dispersion. Many studies were conducted to deepen the understanding of their mode of action. Usually, they connect directly the amount adsorbed with the rheological behavior of the materials in which they are incorporated. However, at an intermediate scale, mesostructural organization of the cement paste controls not only its fluidity, but also its homogeneity and physicochemical stability.

This work focuses on a new generation of superplasticizers: polycarboxylates (PCE). A multi-scale experimental approach has been developed by integrating mesostructural characteristics of cement paste to make the link between the organo-mineral interactions, particularly PCE adsorption, and the macroscopic properties (sedimentation and rheological behavior). Identification and granular characterization of cement paste was discussed, at the level of the particle, by a morpho-granulometric approach. Dispersion indices were defined to quantify the influence of PCE on mesostructural organization of particles (unit particles or agglomerates). In a second step, the evolution of this organization has been studied by analysis of sedimentation columns. A phase separation index has been defined, highlighting the existence of stability ranges as a function of the dosage and molecular structure of the PCE incorporated.

Linking these observations with study of organo-mineral interactions has allowed to deepen the understanding of the mode of action and influence of PCE. This analytical approach is a potential tool to the development of innovative superplasticizers.

**Key-words:** *Dispersion – Polycarboxylate – Cement paste – Sedimentation – Mesostructure*



# Table des matières

TABLE DES MATIERES .....	I
GLOSSAIRE.....	V
NOMENCLATURE, SYMBOLES ET ABREVIATIONS .....	IX
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>7</b>
INTRODUCTION .....	9
I. LA PÂTE DE CIMENT : A LA BASE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES .....	9
<i>I. 1. Composition de la pâte cimentaire.....</i>	<i>10</i>
I. 1. 1. Le ciment Portland .....	10
I. 1. 2. Les ajouts minéraux .....	11
I. 1. 3. L'eau et le liquide interstitiel.....	12
I. 1. 4. Les adjuvants.....	13
<i>I. 2. Hydratation du ciment Portland.....</i>	<i>14</i>
I. 2. 1. Hydratation des silicates de calcium.....	15
I. 2. 2. Hydratation des aluminates de calcium .....	16
I. 2. 3. Hydratation des aluminoferrites tétracalciques.....	17
I. 2. 4. Cinétique d'hydratation.....	18
II. DISPERSION, STABILITÉ ET RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS .....	20
<i>II. 1. Rappels : Liaisons faibles et interactions intermoléculaires .....</i>	<i>21</i>
II. 1. 1. Forces de Van Der Waals.....	21
II. 1. 2. Interactions coulombiennes.....	22
<i>II. 2. Forces d'interactions interparticulaires d'origine électrostatique: Théorie de la D.L.V.O. ....</i>	<i>23</i>
II. 2. 1. Énergie potentielle interparticulaire de Van der Waals .....	23
II. 2. 2. Interactions électrostatiques .....	24
II. 2. 3. Théorie D.L.V.O. ....	26
<i>II. 3. Interactions en présence de macromolécules.....</i>	<i>28</i>
II. 3. 1. Énergie potentielle de répulsion stérique .....	28
II. 3. 2. Agglomération par pontage des particules .....	30
II. 3. 3. Forces de déplétion .....	30
<i>II. 4. Forces d'hydratation .....</i>	<i>31</i>
<i>II. 5. Interactions hydrodynamiques.....</i>	<i>32</i>
<i>II. 6. Agitation thermique et forces de gravité.....</i>	<i>32</i>
<i>II. 7. Prédominance des différents types d'interaction et influence sur les propriétés macroscopiques .....</i>	<i>33</i>
II. 7. 1. Stabilité physicochimique des suspensions .....	33
II. 7. 1. 1. Cas des suspensions diluées.....	33
II. 7. 1. 2. Cas des suspensions concentrées .....	34

II. 7. 2. Interprétation structurelle du comportement rhéologique des suspensions cimentaires .....	35
III. LES POLYCARBOXYLATES .....	38
III. 1. Des premiers plastifiants aux polycarboxylates .....	38
III. 1. 1. Un peu d'histoire .....	38
III. 1. 2. Mode d'action .....	39
III. 2. Les polycarboxylates dans les matrices cimentaires .....	41
III. 2. 1. Polycarboxylate en solution .....	42
III. 2. 1. 1. Solubilité et conformation .....	42
III. 2. 1. 2. Influence du polycarboxylate en solution .....	46
III. 2. 1. 2. 1. Retard de prise .....	46
III. 2. 1. 2. 2. Air entraîné .....	46
III. 2. 2. Comportement des polycarboxylates à l'interface liquide/solide .....	47
III. 2. 2. 1. Adsorption des polycarboxylates .....	47
III. 2. 2. 1. 1. Affinité des polycarboxylates avec les différentes phases du ciment .....	47
III. 2. 2. 1. 2. Mécanisme d'adsorption : la complexation des ions calcium .....	49
III. 2. 2. 2. Conformation à l'interface .....	51
III. 2. 2. 3. Pontage des particules .....	51
III. 2. 2. 4. Conséquences sur l'hydratation .....	52
III. 2. 3. Formation de phases organo-minérales .....	52
III. 3. Efficacité des polycarboxylates .....	55
III. 3. 1. Influence de la structure macromoléculaire .....	55
III. 3. 1. 1. Influence des chaînes latérales .....	55
III. 3. 1. 2. Influence de la chaîne principale .....	56
III. 3. 2. Influence du ciment .....	57
CONCLUSION .....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	59
<b>CHAPITRE 2 MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>67</b>
I. CHOIX DES MATERIAUX .....	69
I. 1. Solutions de polycarboxylates .....	69
I. 2. Poudres de ciment .....	70
I. 3. Poudre de kaolin .....	71
II. METHODOLOGIES EXPERIMENTALES .....	71
II. 1. Fabrication du métakaolin .....	71
II. 2. Préparation des pâtes .....	72
II. 3. Caractérisations granulaires .....	73
II. 3. 1. Granulométrie laser .....	73
II. 3. 2. Microscopie électronique à balayage .....	74
II. 4. Stabilité physicochimique .....	75
II. 5. Comportement rhéologique .....	77
II. 6. Adsorption de l'adjuvant .....	77
II. 6. 1. Mesure du carbone organique total (COT) .....	78
II. 6. 2. Analyse en Py-GC/MS .....	79

II. 6. 2. 1 Présentation de la méthode .....	79
II. 6. 2. 2 Paramètres expérimentaux .....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	81
<b>CHAPITRE 3 INFLUENCE DES POLYCARBOXYLATES SUR L'ETAT DE DISPERSION DES PARTICULES DE CIMENT - ETUDE EN MILIEU DILUE -.....</b>	<b>83</b>
INTRODUCTION .....	85
I. CARACTERISATION GRANULAIRE DES POUDRES DE CIMENT ET CHOIX DU MILIEU ANALYTIQUE.....	87
II. FORMULATION DE LA PATE NON ADJUVANTEE: INFLUENCE DE LA REACTIVITE DU CIMENT SUR LA MESOSTRUCTURE .....	95
II. 1. <i>Prise en compte de la réactivité du matériau</i> .....	95
II. 1. 1. Détermination de la phase dormante.....	95
II. 1. 2. Evolution de l'état de dispersion au cours de l'hydratation.....	96
II. 2. <i>Caractérisation des modifications granulaires apportées par la mise en œuvre de la pâte et l'hydratation du ciment</i> .....	97
III. INFLUENCE DES POLYCARBOXYLATES SUR L'ETAT DE DISPERSION DES PARTICULES.....	104
III. 1. <i>Définition d'indices de dispersion</i> .....	104
III. 2. <i>Indice de dispersion et comportement rhéologique de la pâte</i> .....	109
III. 3. <i>Conclusions</i> .....	112
IV. SUBSTITUTION PARTIELLE DU CIMENT PAR DU METAKAOLIN : QUANTIFICATION DE LA FINESSE DU MELANGE PAR UN INDICE DE FINESSE .....	113
IV. 1. <i>Contexte de l'utilisation des métakaolins dans les formulations cimentaires</i> .....	113
IV. 2. <i>Caractérisation granulaire du métakaolin synthétisé</i> .....	114
IV. 2. 1. Reproductibilité du procédé de transformation du kaolin en métakaolin.....	114
IV. 2. 2. Caractérisation granulaire du métakaolin .....	115
IV. 2. 3. Substitution partielle du ciment par du métakaolin : quantification de la finesse du mélange par la détermination d'un indice de finesse .....	117
IV. 2. 4. Conclusions .....	121
CONCLUSION.....	122
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	124
<b>CHAPITRE 4 INFLUENCE DES POLYCARBOXYLATES SUR LES INTERACTIONS INTERPARTICULAIRES EN MILIEU CONCENTRE - APPORT DE L'ETUDE EN SEDIMENTATION -.....</b>	<b>129</b>
INTRODUCTION .....	131
I. DEFINITION DES ZONES DE LA COLONNE DE SEDIMENTATION ET IDENTIFICATION DES PHENOMENES D'INSTABILITE ETUDIES.....	133
II. ETUDE DES PHENOMENES D'INSTABILITE PAR UN ANALYSEUR DE SUSPENSIONS CONCENTREES .....	138
II. 1. <i>Etude de la clarification du surnageant par l'évolution des profils de transmission</i> .....	138
II. 1. 1. Evolution du front de clarification .....	140
II. 1. 2. Turbidité du surnageant .....	142
II. 1. 3. Quantification de la clarification du surnageant par un « indice de séparation de phases » .....	144

II. 1. Etude de la formation du sédiment par l'évolution des profils de rétrodiffusion.....	147
II. 2. Mise en évidence de plages de stabilité.....	154
III. CONCLUSIONS.....	157
CONCLUSION.....	159
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162
<b>CHAPITRE 5 MISE EN EVIDENCE DES RELATIONS ENTRE LES INTERACTIONS ORGANO-</b>	
<b>MINERALES ET INTERPARTICULAIRES.....</b>	<b>165</b>
INTRODUCTION.....	167
I. QUANTIFICATION DE L'ADSORPTION DES POLYCARBOXYLATES PAR LA MESURE DU COT.....	169
I. 1. Isothermes d'adsorption obtenus par la mesure du COT.....	169
I. 2. Influence de la préparation de l'échantillon sur la quantité de polycarboxylate adsorbée.....	172
II. APPORT DE LA PY-GC/MS POUR LA QUANTIFICATION DE L'ADSORPTION DES POLYCARBOXYLATES.....	174
II. 1. Développement méthodologique.....	175
II. 1. 1. Influence de la présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium sur la décomposition des polycarboxylates.....	175
II. 1. 2. Optimisation des paramètres expérimentaux.....	178
II. 1. 3. Choix du liquide de dilution des solutions étalons.....	180
II. 1. 4. Relation entre la structure macromoléculaire et la détection du MMA.....	183
II. 2. Isothermes d'adsorption obtenues en Py-GC/MS.....	184
CONCLUSION.....	188
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	189
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>191</b>

# Glossaire

*Ces définitions sont issues d'un ensemble de références bibliographiques (cf. liste p. VIII), mais également de considérations personnelles.*

## **Adjuvant**

Produit incorporé au moment du malaxage du béton à une dose inférieure à 5% en masse de la teneur en ciment du béton, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou durci (EN 934-2).

## **Adsorption**

Phénomène correspondant à la fixation de molécules sur une surface. Dans le cas de liaisons faibles, ce phénomène est réversible et appelé **physisorption**. Dans le cas de liaisons fortes on parle de **chimisorption**. Le phénomène inverse est appelé **désorption**.

## **Agglomérat**

Association de particules unitaires ou déjà agglomérées, liées entre elles par des liaisons physiques faibles et donc réversibles. Résulte d'un phénomène d'**agglomération**.

## **Agrégat**

Association de particules liées entre-elles par des liaisons chimiques fortes. Les particules originales qui ont permis sa formation ne peuvent pas être recouvrées par simples moyens physicochimiques. Résulte d'un phénomène d'**agrégation**.

## **Ciment Portland (CEM I)**

Le ciment Portland est un ciment dont la composition contient plus de 95% de Clinker (EN 197-1)

## **Clinker (Clinker Portland)**

Le clinker Portland est obtenu par calcination d'un mélange fixé avec précision de matières premières (farine crue, pâte) contenant des éléments couramment exprimés en oxydes CaO,



SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de petites quantités d'autres matières. La farine crue ou pâte, qui est finement divisée et intimement mélangée, est donc homogène (EN 197-1).

### **Colloïdes (ou particules submicroniques)**

Un système colloïdal est une dispersion dans un milieu porteur d'objets soumis à une agitation Brownienne suffisamment importante pour ne pas sédimenter. Dans les suspensions colloïdales, les particules, appelées colloïdes, ont une taille inférieure à un micron.

### **Etat de dispersion**

Caractérise le degré de dispersion des particules dans la suspension. Dans de nombreux cas, il conditionne les propriétés de la suspension. A l'inverse, l'état d'agglomération caractérise le degré d'association des particules.

### **Granularité (adjectif : granulaire)**

Ensemble de caractéristiques géométriques (taille, forme, surface) définissant l'état d'un système divisé (NF X 11-601).

### **Granulométrie**

Science ayant pour objet la mesure des dimensions et la détermination de la forme des particules ou grains. S'emploie également à la place de « analyse granulométrique » et « distribution granulométrique » (NF X 44-001).

### **« Hydratation » du ciment**

Terme générique employé pour qualifier les différents processus menant à la formation d'hydrates dès lors que le ciment entre en contact avec l'eau. Le processus dit « d'hydratation » du ciment est basé sur des phénomènes cycliques de dissolution/précipitation des espèces ioniques constitutives des différentes phases.

### **Liant hydraulique**

Composé qui réagit avec l'eau pour former une pâte plastique liante qui, après avoir durci dans l'air ou dans l'eau, conserve sa résistance et sa stabilité.

## **Liquide interstitiel**

Phase liquide de la pâte cimentaire (à l'état frais) constituée d'eau, d'ions principalement issus de la dissolution des phases du ciment et d'adjuvants.

## **Mésostructure (organisation mésostructurale)**

Organisation des particules à une échelle comprise entre l'échelle microscopique (celle de la particule) et l'échelle macroscopique (celle du système divisé).

## **Particule**

Ce terme sera utilisé pour désigner une entité de matière solide en suspension. Il peut définir une particule unitaire (constituée d'une seule entité) ou un agglomérat (constituée de plusieurs entités). Elles peuvent se classer selon leurs dimensions. On distingue :

- les particules colloïdales (ou submicroniques), dont les dimensions sont inférieures au micron. Cette catégorie contient les nanoparticules, dont les dimensions sont de comprises entre 1 et 100 nm.
- les particules supracolloïdales, dont les dimensions s'étendent du micron à la centaine de micron,
- les particules décantables, dont le diamètre est supérieur à 100 µm.

## **Poudre**

Matériau granulaire constitué de composants solides discrets qui restent la plupart du temps en contact et dont les particules ont une dimension inférieure à la centaine de microns.

## **Point isobestique**

Terme issu de la spectroscopie correspondant au point d'intersection entre différentes courbes et mettant en évidence des transferts de matière.

## **Superplastifiant (ou haut réducteur d'eau)**

Adjuvant qui, sans modifier la consistance, permet de réduire fortement la teneur en eau d'un béton donné, ou qui, sans modifier la teneur en eau, en augmente considérablement l'affaissement/l'étalement, ou qui produit les deux effets à la fois (EN 934-2).

## **Supracolloïdes**

Dans les suspensions supracolloïdales, les particules possèdent un diamètre compris entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

## **Suspension (ou dispersion liquide/solide)**

Système formé d'un liquide, pouvant contenir des ions ou molécules, dans lequel sont dispersées des particules solides, ces deux phases étant supposées être à l'équilibre thermodynamique. Ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interfaces. Les suspensions peuvent se classer de la même façon que les poudres, en fonction de la dimension des particules qu'elles contiennent.

## **Température critique inférieure de démixtion (LCST : Lower Critical Solution Temperature)**

Température critique en-dessous de laquelle les composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions.

## **Température critique supérieure de démixtion (UCST : Upper Critical Solution Temperature)**

Température critique au-dessus de laquelle les composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions.

---

*CABANE B. et HENON S. « Liquides : Solutions, dispersions, émulsions et gels » Ed. Belin, 2003.*  
*COUSSOT P., ANCEY C., « Rhéophysique des pâtes et des suspensions » EDP Sciences, Les Ullis, 1999*  
*DAOUD M. et WILLIAMS C. « La juste argile » Les Editions de Physique, 1995*  
*DE GENNES P.-G. et BADOZ J. « Les objets fragiles » Librairie Plon, 1994*  
*ISRAELACHVILI J. N. « Intermolecular and Surface Forces » 3<sup>ème</sup> Edition, Academic Press, 2010*  
*PAPON P. « La matière dans tous ses états » Librairie Arthème Fayard, 2001.*  
Normes : EN 934-2 ; EN 197-1 ; NF X 11-601 ; NF X 44-001

# Nomenclature, symboles et abréviations

Nom des minéraux	Formule Chimique	Notation cimentière*
Aluminate Tricalcique	$C_3A$	$C_3A$
Aluminoferrite tetracalcique	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	$C_4AF$
Ettringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}, 26H_2O$	$C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$
Monosulfoaluminate de calcium (AFm)	$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4, 12 H_2O$	$C_4\bar{A}\bar{S}_3H_{12}$
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Silicate bicalcique	$Ca_2SiO_4$	$C_2S$
Silicate tricalcique	$Ca_3SiO_5$	$C_3S$
Silicates de calcium hydratés	$x CaO, SiO_2, yH_2O$	C-S-H

\* Les composés du ciment sont exprimés comme la somme des oxydes qu'ils contiennent, dont les abréviations sont les suivantes : C = CaO ; A =  $Al_2O_3$  ; S =  $SiO_2$  ; F =  $Fe_2O_3$  ; H =  $H_2O$  ;  $\bar{S}$  =  $SO_4^{2-}$

Constantes	Symbole	Valeur (USI)
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1,381.10^{-23} J.K^{-1}$
Charge électronique	e	$1,602.10^{-19} C$
Constante diélectrique du vide	$\epsilon_0$	$8,854.10^{-12} C^2.J^{-1}.m^{-1}$
Constante universelle de gravitation	g	$6,674.10^{-11} m^3.kg^{-1}.s^{-2}$
Constante de Planck	h	$6,63.10^{-34} m^2.kg.s^{-1}$

<b>Variables</b>	<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>
Constante de Hamaker	A	J
Polarisabilité électronique de la molécule i	$\alpha_i$	m <sup>3</sup>
Coefficient d'interaction de paire particule-particule	C	
Concentration molaire de l'ion i	C <sub>i</sub>	mol.L <sup>-1</sup>
Vitesse de cisaillement	$\dot{\gamma}$	s <sup>-1</sup>
Diamètre des particules	d	m
Distance entre les molécules/particules considérées	D	m
Distance minimale entre deux sphères	D <sub>min</sub>	m
Epaisseur de la couche de polymère adsorbée	$\delta$	m
Fréquence électronique d'absorption	$\nu$	Hz
Charge de l'atome/molécule i	e <sub>i</sub>	
Constante diélectrique	$\epsilon$	C <sup>2</sup> .J <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>
Potentiel zêta	$\zeta$	mV
Viscosité	$\eta$	Pa.s
Longueur réciproque de Debye-Huckel	$\kappa$	m
Ratio entre la longueur de chaîne effective et la distance entre deux groupements greffés	K	
Masse molaire moyenne en poids	M <sub>w</sub>	g.mol <sup>-1</sup>
Nombre de monomères par segment	N	
Nombre de segments sur la chaîne principale	n	

Indice de réfraction du milieu $i$	$n_i$	
Nombre d'unités monomères par chaîne latérale	$P$	
Nombre d'unités monomères par chaîne latérale comprise dans le cœur de la structure	$P_C$	
Fraction volumique	$\Phi_v$	
Moment dipolaire de la molécule $i$	$\mu_i$	D
Rayon de giration du cœur de la structure	$R_C$	m
Rayon de giration d'une macromolécule	$R_g$	m
Rayon de giration de la chaîne principale	$R_{nN}$	m
Rayon de giration d'une chaîne latérale	$R_p$	m
Rayon de la particule	$r$	m
Longueur de chaîne effective	$\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$	m
Température absolue	$T$	K
Temps	$t$	s
Taux de recouvrement de la particule	$\tau$	
Contrainte d'écoulement	$\sigma$	Pa
Contrainte seuil d'écoulement	$\sigma_0$	Pa
Potentiel électrique	$\Psi$	V
Charge de l'ion $i$	$Z_i$	C

---

---

## Abréviations

---

BET	Brunnauer, Emmett, Teller (théorie BET)
COT	Carbone Organique Total
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (théorie DLVO)
E/C	Eau/Ciment (rapport massique)
LCST	Lower Critical Solution Temperature (température critique inférieure de démixtion)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MMA	Méthylméthacrylate
PCE	Polycarboxylate
PIDS	Polarisation Intensity Differential Scattering
PNS	Poly(naphtalène Sulfonate)
POE	Poly(oxyde d'Éthylène)
Py-GC/MS	Pyrolyseur couplé-Chromatographie Gazeuse avec détecteur Spectrométrie de Masse
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium (TetraMethyl Ammonium Hydroxide)
UCST	Upper Critical Solution Temperature (température critique supérieure de démixtion)

---

# Introduction générale





# Introduction générale

Aujourd'hui, le béton fait partie intégrante de notre cadre de vie. Il est le matériau de construction le plus utilisé au monde. Ses propriétés de résistance mécanique, thermique, d'isolation acoustique, sa résistance au feu, sa durabilité, son adaptabilité et sa facilité d'utilisation en font le candidat parfait pour un très grand nombre d'applications. Comme en témoignent le Pont du Gard ou le Colisée de Rome, chefs d'œuvres du 1<sup>er</sup> siècle, les liants hydrauliques, sous forme de chaux et d'argiles, étaient déjà utilisés par les romains. C'est en 1817 que Louis Vicat mit au point le premier liant hydraulique synthétique encore utilisé de nos jours : le ciment Portland, qui fut ensuite l'objet d'un brevet déposé par Joseph Aspdin en 1824. Au cours des dernières décennies, l'évolution des formulations des bétons et mortiers a permis de répondre à des exigences de plus en plus élevées et la réalisation d'ouvrages extrêmement complexes et durables. Le Viaduc de Millau, achevé en 2004 est un exemple de prouesse technique réalisée en partie grâce au béton. Ces avancées techniques ont nécessité la mise au point d'adjuvants dont l'incorporation dans les formulations est aujourd'hui encadrée par différentes normes. Les superplastifiants, qui en constituent une famille, ont été développés pour améliorer la fluidité des matériaux cimentaires pour un même rapport eau/ciment (E/C). Ils représentent aujourd'hui près de 30% de parts du marché de l'adjuvantation.

Leurs intérêts sont multiples :

- Pour un rapport E/C équivalent, ils confèrent une grande ouvrabilité au béton, facilitant alors le coulage sans diminuer la résistance du matériau durci. Le domaine d'application concerné inclut notamment les bétons auto-plaçants (BAP).
- En diminuant la proportion en eau, ils permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité du matériau durci, tout en conservant une bonne fluidité à l'état frais. On parle de bétons haute performance (BHP).
- Ils permettent de diminuer la proportion de pâte (ciment + eau) dans la formulation du béton en conservant des résistances et ouvrabilités équivalentes.

## *Introduction générale*

A cette technicité croissante des ouvrages, s'ajoutent les problématiques environnementales qui ont touché tous les secteurs industriels depuis une vingtaine d'années. Il est devenu nécessaire de diminuer l'impact environnemental du secteur de la construction, déjà réputé gros émetteur de CO<sub>2</sub>. En effet, la fabrication d'une tonne de ciment Portland produit une tonne de CO<sub>2</sub>, de par l'énergie nécessaire pour atteindre la température de fabrication et la décarbonatation des matières premières au cours du processus. Pour pallier à ce problème, l'intégration d'ajouts minéraux (généralement sous-produits industriels) en substitution partielle du ciment, permet de diminuer le bilan carbone des ouvrages. Cette substitution nécessite de mieux maîtriser la formulation. Ce contexte qui favorise le développement d'adjuvants, adaptés à ces formulations, demande également une amélioration de la compréhension des mécanismes d'action de ces additifs.

C'est dans ce but que l'on a vu se développer depuis les années 2000, et cela de façon presque exponentielle, de nombreuses études sur les superplastifiants (Figure 0-1). Les superplastifiants sont connus pour s'adsorber à la surface des particules minérales (en fonction de leur affinité pour les différents types de surface), ce qui entraîne une amélioration de la dispersion des particules minérales par répulsion électrostatique, stérique ou électrostérique. Cette dispersion libère l'eau « piégée » dans les agglomérats qui jusqu'alors ne participait pas à l'écoulement, ainsi que de fines particules pouvant jouer le rôle de roulement à billes. La plupart des études relie leur efficacité à leur adsorption et au comportement rhéologique, peu ou pas sont centrées sur l'échelle mésostructurale qui comprend l'état de dispersion et l'organisation des particules. De plus, ces études portent généralement sur des matériaux modèles, afin de s'affranchir de la réactivité et de la grande hétérogénéité du ciment.

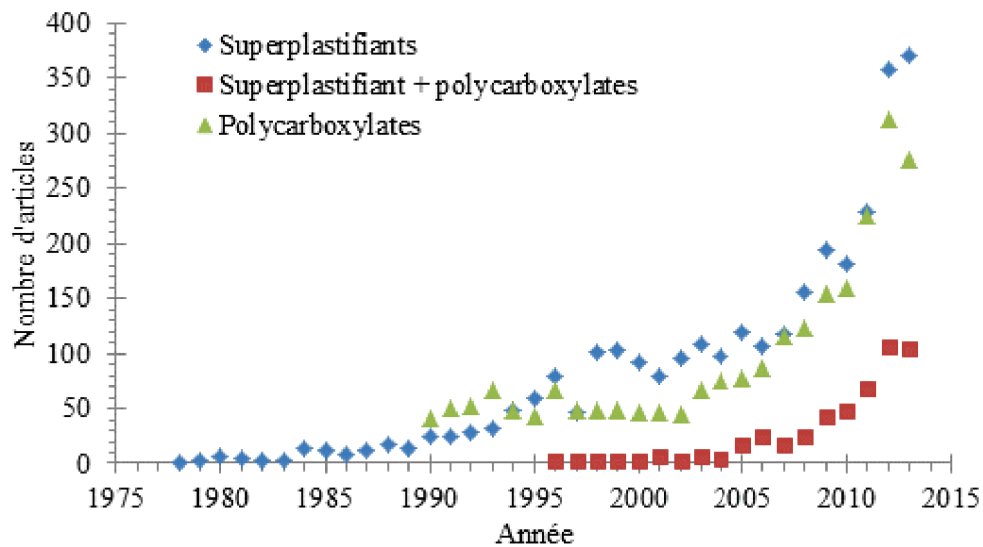


Figure 0-1 : Evolution du nombre d'articles sur les superplastifiants au cours des 35 dernières années (Source : ScienceDirect)

Cette thèse porte sur l'étude de l'influence de l'incorporation de superplastifiants, de type polycarboxylate, dans des pâtes cimentaires. L'objectif principal de ce travail consiste à intégrer la caractérisation de la pâte à l'échelle mésoscopique (état de dispersion et organisation des particules) à l'approche multi-échelle généralement utilisée dans la littérature, de façon à faire le lien entre les interactions organo-minérales intervenant à l'échelle nano/microscopique et le comportement de la suspension à l'échelle macroscopique (sédimentation et comportement rhéologique en écoulement). De plus, l'étude de la pâte de ciment, plutôt que le choix d'un système modèle, a permis de prendre en compte tous les éventuels effets de synergie ou d'antagonisme, connus ou non, pouvant intervenir dans un système aussi hétérogène, tant d'un point de vue chimique, physique ou granulaire. La réactivité chimique du ciment a notamment été prise en compte en fixant pour les différentes caractérisations une échéance incluse dans la phase dormante, qui correspond à une période de faible réactivité du ciment. Les superplastifiants étudiés durant ces travaux de thèse sont des polymères de type polycarboxylate qui représentent une des dernières générations de superplastifiants, apparue dans les années 1980. Cette famille qui se caractérise par son mode de répulsion, plutôt stérique, a l'avantage de posséder une structure moléculaire modulable. Depuis les années 2000, le nombre d'études portant sur ce type de superplastifiant n'a cessé de croître.

## Introduction générale

Cette nouvelle approche de caractérisation pour l'étude de ces superplastifiants, présentée en Figure 0-2, représente un outil complémentaire à la compréhension des mécanismes d'intervention des polycarboxylates et pourra se transposer aisément à l'étude d'autres types d'additifs.

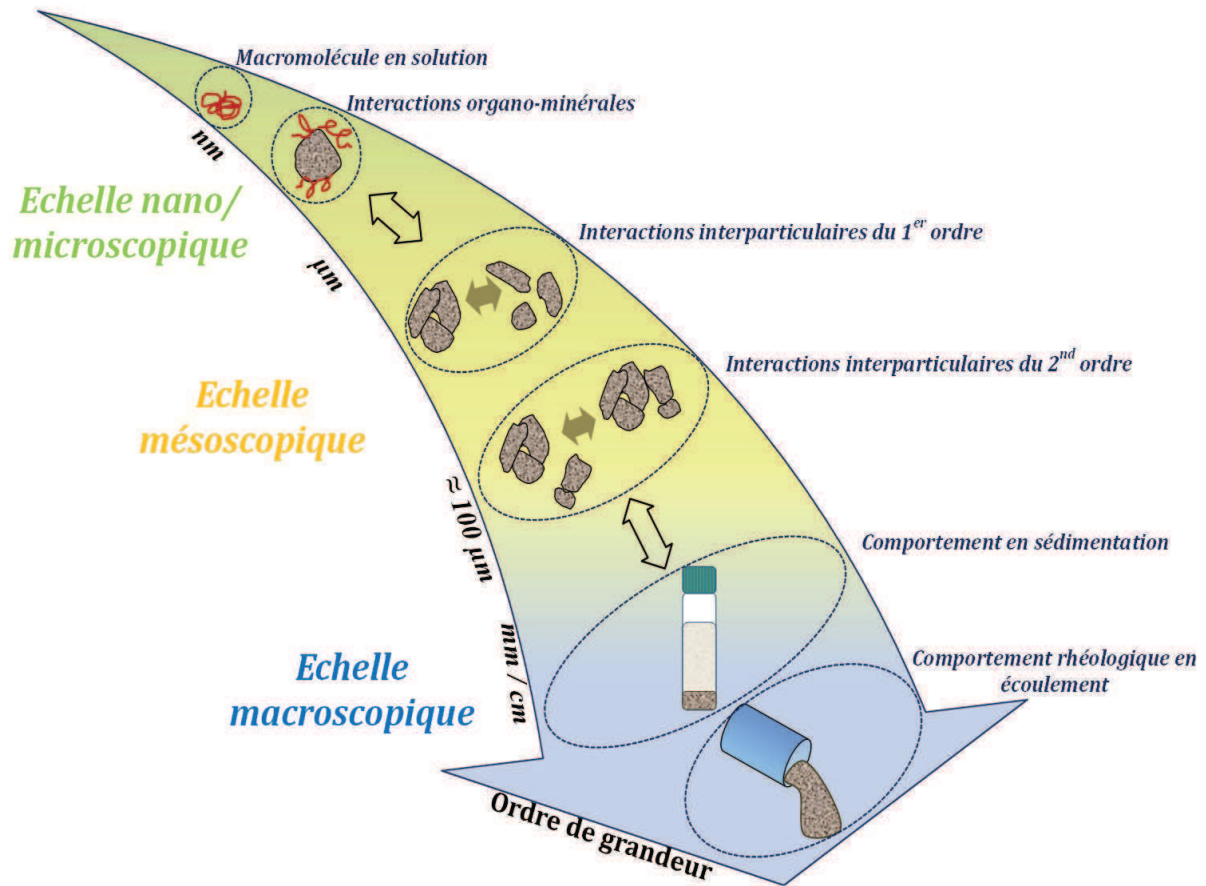


Figure 0-2 : Approche expérimentale de la thèse

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

Un premier chapitre de synthèse bibliographique, qui se compose de trois volets. Dans une première partie seront rappelées les généralités concernant les matériaux cimentaires (composition, réactivité, comportement...). Un second volet rappellera les différents types d'interactions existant dans les systèmes dispersés et leur rôle dans les comportements macroscopiques des suspensions. Enfin, un troisième volet présentera les superplastifiants et plus particulièrement les polycarboxylates et fera l'état de l'art sur les connaissances les concernant (mode d'action, effet de la structure, etc.).

Un deuxième chapitre présentera les matériaux utilisés et les méthodologies expérimentales.

Dans le troisième chapitre, les différents types de populations granulaires présents dans la poudre et dans la pâte non adjuvantée à 20 minutes seront identifiés et caractérisés par une approche morpho-granulométrique. Une première approche de la mésostructure sera abordée en caractérisant les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre, c'est-à-dire à l'échelle de la particule (formation d'agglomérats). L'influence du dosage et de la structure du polycarboxylate incorporé à la formulation a été caractérisée à cette échelle, en comparant les formulations adjuvantées à la pâte non adjuvantée, qui servira de système de référence tout au long de cette étude. Cette échelle de caractérisation a été comparée au comportement rhéologique en écoulement.

Le quatrième chapitre aborde les interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre, c'est-à-dire l'organisation des particules (unitaires ou agglomérats) entre-elles. Ces informations ont été obtenues en caractérisant le comportement en sédimentation de la suspension de ciment.

Dans un cinquième et dernier chapitre, les interactions organo-minérales ont été abordées d'un point de vue quantitatif. Le taux d'adsorption du polycarboxylate à la surface des particules de ciment a été évalué de façon classique par analyse COT mais également de façon originale par pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse avec détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC/MS). Cette quantification a été reliée aux caractérisations effectuées aux échelles méso/macrosopique pour compléter l'approche multi-échelles suivie dans le cadre de cette étude.



# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique





# Introduction

Cette synthèse bibliographique est scindée en trois parties. Dans un premiers temps, les matériaux cimentaires et plus particulièrement la pâte, qui est l'objet de cette étude, ont été présentés. Ce point développe principalement la composition et la réactivité de ces matériaux. Dans une seconde partie, les différents types d'interactions susceptibles d'intervenir sur l'organisation mésostructurale et le comportement macroscopique de la pâte ont été développés. La dernière partie repositionnera le contexte du développement des polycarboxylates. Leur mode d'action et les différents types d'interactions dans lesquels ils entrent en jeu lorsqu'ils sont incorporés dans les pâtes seront présentés.

## I. La pâte de ciment : à la base des matériaux cimentaires

La pâte de ciment, à la base de la formulation de tous les matériaux cimentaires, joue un rôle clé dans leurs propriétés de par son implication dans le phénomène de prise et de son rôle de liant entre les grains de dimensions supérieures, comme le sable et/ou les granulats. On appelle pâte cimentaire un mélange de ciment, d'eau et éventuellement d'ajouts minéraux et/ou d'adjuvants. La plage granulaire de ce matériau, hétérogène et polydisperse, s'entend de particules colloïdales (de dimensions inférieures au micron) à des particules pouvant atteindre plusieurs centaines de microns. La pâte de ciment intègre la formulation de mortiers, dans lesquels du sable est incorporé, augmentant alors l'hétérogénéité et la polydispersité d'un ordre de grandeur. Les mortiers sont généralement utilisés pour amalgamer d'autres matériaux comme les briques, roches, parpaings, etc. La pâte cimentaire est également incorporée dans la formulation de bétons correspondant à des mortiers auxquels sont ajoutés des graviers. A la base des infrastructures, ils représentent les matériaux de construction les plus répandus. La classification des matériaux cimentaires est représentée en Figure 1-1.

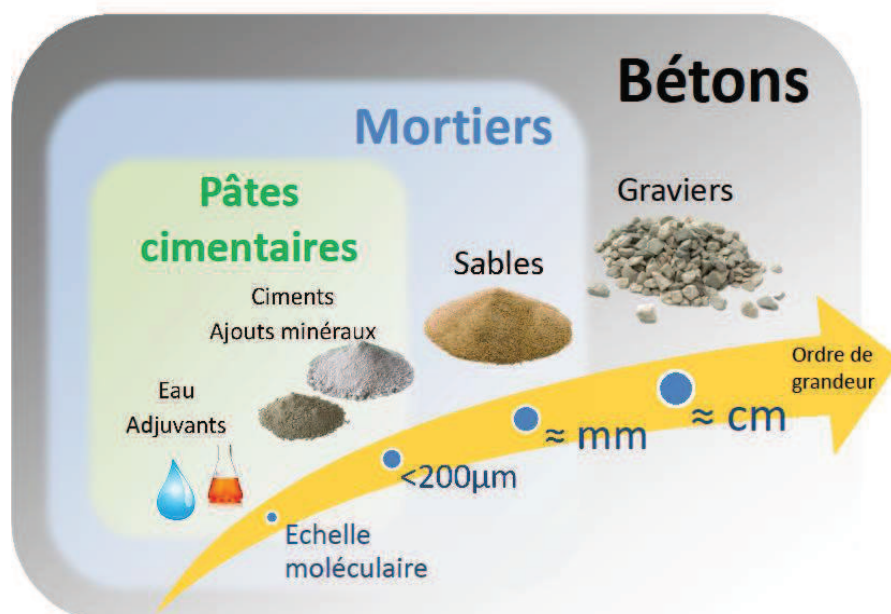


Figure 1-1 : Composition des matériaux cimentaires

De par sa composition chimique et granulaire, la pâte cimentaire confère aux bétons et mortiers leurs propriétés, qu'elles soient rhéologique ou mécaniques. Sa composition joue également sur la durabilité des ouvrages. C'est pourquoi cette partie est consacrée à la description de la composition des pâtes cimentaires et de leur réactivité.

## I. 1. Composition de la pâte cimentaire

### I. 1. 1. Le ciment Portland

Le ciment Portland est composé de Clinker auquel est ajouté environ 5% de sulfate de calcium, généralement sous forme de gypse. Le Clinker est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il réagit avec l'eau pour former une pâte plastique liante qui, après avoir durci dans l'air ou dans l'eau, conserve sa résistance et sa stabilité. Il est obtenu par calcination vers  $1450^{\circ}\text{C}$  d'un mélange finement broyé et homogénéisé de 80% de roches calcaires et de 20% d'argiles. A cette température, la combinaison de la chaux (provenant des roches calcaires) avec la silice, l'alumine et l'oxyde de fer (provenant des argiles) mène à la formation de phases silicates et aluminates de calcium. Comme le montre le Tableau 1-1, les phases principales sont les silicates tricalciques (nommées alites et notées  $\text{C}_3\text{S}$ ) et bicalciques

(nommées bélites et notées  $C_2S$ ), ainsi que dans une moindre mesure les aluminates tricalciques ( $C_3A$ ) et les aluminoferrites tétracalciques ( $C_4AF$ ). Dans le Clinker non broyé, ces deux dernières forment une phase interstitielle entre les grains de silicates. Ce matériau semble donc être un agrégat de différentes phases.

Tableau 1-1 : Caractéristiques des phases présentes dans un Clinker Portland (adapté de [1])

Constituant	Notation cimentaire	Formule brute	% masse	Morphologie	
Silicate tricalcique (alite)	$C_3S$	$Ca_3SiO_5$	60-65	Cristaux polygonaux Ⓐ	
Silicate bicalcique (bélite)	$C_2S$	$Ca_2SiO_4$	10-20	Cristaux arrondis Ⓑ	
Aluminate tricalcique	$C_3A$	$Ca_3Al_2O_6$	8-12	Microcristaux de C3A enchevêtrés avec C4AF dans la phase interstitielle	
Aluminoferrite tétracalcique	$C_4AF$	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	8-10	Ⓒ	

Le Clinker contient également quelques traces d'oxydes comme l'oxyde de magnésium, le dioxyde de titane ou de manganèse, des oxydes de potassium et de sodium, mais leur teneur n'atteint que quelques pourcents massiques. Après calcination, le cru est ensuite broyé pour donner une poudre dont l'étalement granulaire, s'entend des particules colloïdales à des particules pouvant atteindre plusieurs centaines de microns.

### I. 1. 2. Les ajouts minéraux

L'incorporation d'ajouts minéraux dans les matrices cimentaires vise différentes fonctions : ils peuvent jouer un rôle physique de remplissage ou intervenir dans le processus de prise, soit en régulant la cinétique, soit par leurs propriétés hydrauliques. On distingue :

- Le sulfate de calcium, ajouté systématiquement au Clinker sous forme de gypse en faible quantité, permet de réguler la cinétique de prise et peut être considéré comme un ajout minéral (cf. partie I. 1. 2). On rappelle qu'un ciment contenant uniquement un mélange clinker/sulfate de calcium est appelé ciment Portland.
- Les fillers calcaires sont inertes (en dehors de leur implication dans la formation de carbonate de calcium) et destinés à améliorer certaines propriétés telles que la maniabilité ou la densité du mélange. Ce sont des calcaires broyés dont la surface spécifique est proche de celle du ciment Portland (de l'ordre de  $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).
- Les ajouts pouzzolaniques, qui nécessitent d'être activés (généralement par de la chaux) pour acquérir leurs propriétés hydrauliques. Certains possèdent même des propriétés hydrauliques latentes pouvant être activées thermiquement. Ces ajouts peuvent être d'origine naturelle (cendres volcaniques) ou provenir de sous-produits industriels (cendres volantes issues du dépolluage de chaudières alimentées au charbon pulvérisé, fumées de silice issues de l'industrie du silicium ou schistes calcinés).

Ces ajouts étant généralement naturels ou issus de sous-produits industriels, ils permettent de diminuer significativement le bilan carbone du matériau. En fonction de la présence et de la teneur en chacun de ces ajouts, les ciments se classent en différentes catégories selon la norme EN 197-1 et se destinent à des applications spécifiques.

### I. 1. 3. L'eau et le liquide interstitiel

Introduite en quantité excédentaire, l'eau participe à l'hydratation du ciment et à l'ouvrabilité de la pâte. Elle confère également à l'ouvrage sa porosité à long terme. Elle se présente dans le matériau frais sous forme liquide ou vapeur et se classe en deux catégories en fonction du type de liaisons mises en jeu. L'eau non évaporable regroupe l'eau absorbée sur les feuillettes de C-S-H et l'eau de structure faisant partie des produits d'hydratation (cf. partie I. 2). L'eau évaporable regroupe l'eau adsorbée à la surface des particules, celle contenue dans les capillaires et l'eau libre correspondant à la phase condensée. Au cours de l'hydratation, l'eau libre se charge en ions issus de la dissolution des phases du ciment, on parle alors de liquide interstitiel. Les ions majoritairement présents au sein de cette solution

sont les ions hydroxyde, sulfate, sodium, potassium et calcium dans des concentrations de l'ordre de  $10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ . Au cours de la phase dormante (présentée en partie I. 2. 4.), leur concentration, contrôlée par la formation d'hydrates, reste constante [2–5]. L'ion hydroxyde reste prédominant (pH supérieur à 12) et de par les cycles de dissolution/précipitation décrits par la théorie de Le Chatelier (partie 1.2.), la force ionique est très élevée ( $0,64\text{mol.L}^{-1}$  pour un pH de 13,6).

#### I. 1. 4. Les adjuvants

Selon la norme EN NF 934-2, un adjuvant est un additif qui, incorporé à un dosage inférieur à 5 % de la masse de solide au cours du malaxage ou avant la mise en œuvre de la pâte, améliore les caractéristiques des matériaux cimentaires à l'état frais ou durci. Leur utilisation est encadrée par des normes, notamment la NF EN 934-2 qui en définissent les différentes catégories en fonction des propriétés visées. La fonction initialement recherchée est parfois accompagnée de propriétés secondaires, qu'elles soient désirées ou non.

Certains adjuvants modifient le comportement rhéologique et donc l'ouvrabilité des matériaux cimentaires. Ils incluent les réducteurs d'eau (plastifiants) qui, en augmentant la fluidité du matériau, permettent de diminuer la quantité d'eau nécessaire à l'ouvrabilité. Cette réduction confère au matériau une meilleure compacité et donc de meilleures résistances mécaniques à long terme. Les superplastifiants quant à eux augmentent la fluidité du matériau durant les premières heures pour un même rapport eau/ciment.


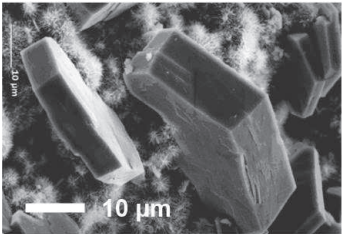
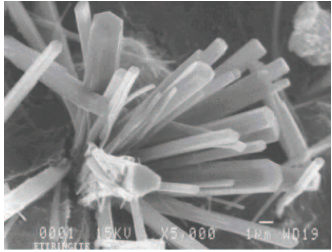
Une autre catégorie d'adjuvants modifie les temps de prise et de durcissement. Ces composés modifient les solubilités des différentes phases du ciment et donc leur vitesse de dissolution. On différencie les accélérateurs de prise qui diminuent les temps de début et de fin de prise, des accélérateurs de durcissement qui accélèrent le développement des résistances initiales. Les retardateurs de prise quant à eux, augmentent les temps de début et de fin de prise.

On peut également citer les entraîneurs d'air qui, en favorisant le développement de microbulles d'air, limitent les contraintes dues au gel, et les hydrofuges de masse qui diminuent l'absorption capillaire d'eau des matériaux cimentaires.

## I. 2. Hydratation du ciment Portland

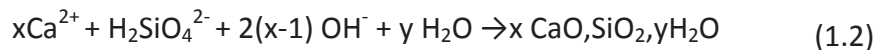
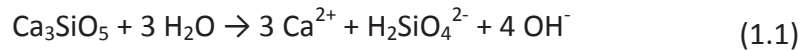
L'hydratation est un terme générique employé pour qualifier les différents processus menant à la formation d'hydrates dès lors que la poudre de ciment entre en contact avec l'eau. Selon la théorie de Le Chatelier, le processus dit « d'hydratation » du ciment est basé sur des phénomènes cycliques de dissolution/précipitation des espèces ioniques constitutives des différentes phases. Comme pour tous minéraux, ces espèces tendent à se dissoudre dans l'eau jusqu'à atteindre leur produit de solubilité. Au-delà, la solution est sursaturée, ce qui favorise thermodynamiquement la précipitation d'hydrates. La consommation en ions se voit donc diminuée, entraînant alors la dissolution d'autres constituants du matériau [6–8]. La cinétique associée à ce processus est propre à chacune des phases. Les principaux hydrates au jeune âge sont présentés en Tableau 1-2. Les réactions associées à leur formation sont décrites ci-après.

Tableau 1-2: Caractéristiques des principaux hydrates au jeune âge

Hydrate	Notation cimentaire	Formule brute	Morphologie
Silicates de calcium hydratés	C-S-H	$x \text{ CaO}, \text{ SiO}_2, y \text{ H}_2\text{O}$	 <p>Amorphe, « gel » Taille nanométrique</p>
Portlandite	CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	 <p>plaquettes hexagonales d'une 10<sup>ème</sup> de µm</p>
Ettringite	$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26 \text{ H}_2\text{O}$	 <p>Aiguilles pouvant atteindre une 10<sup>ème</sup> de µm</p>
Monosulfaluminate de calcium (AFm)	$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{12}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4, 12 \text{ H}_2\text{O}$	

### I. 2. 1. Hydratation des silicates de calcium

La dissolution des composés constitutifs des  $C_3S$  provoque la formation d'hydrosilicates de calcium ( $xCaO, SiO_2, yH_2O$ ), notés C-S-H, qui constituent la majeure partie des produits d'hydratation (équations ci-dessous).

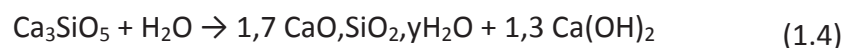


Leur composition stœchiométrique n'est pas clairement définie car le rapport molaire  $CaO/SiO_2$  peut varier entre 1 et 2 (en moyenne 1,7 pour un ciment Portland). Ce rapport dépend de différents facteurs comme la composition du ciment ou la quantité d'eau de gâchage. La dynamique de ces réactions sursature la solution en C-S-H, provoquant ainsi leur précipitation. La structure de ces hydrates paraît amorphe, alors qu'elle est en réalité constituée de particules nanométriques, par abus de langage ils sont souvent qualifiés de gel.

La quantité d'ions libérés lors de la dissolution des  $C_3S$  est plus importante que la quantité nécessaire à la formation des C-S-H. De ce fait ces ions « excédentaires » vont précipiter pour former de l'hydroxyde de calcium cristallisé, appelé Portlandite (cf. équation (1.3)).

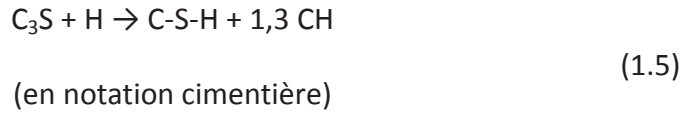


La Portlandite est la phase la plus soluble dans la pâte de ciment hydratée. Sa présence dans le liquide interstitiel contribue au maintien d'un pH élevé (>12). Elle n'a aucune influence sur les propriétés mécaniques du matériau mais peut améliorer la durabilité des bétons armés de par l'élévation de pH qu'elle engendre, qui passive les armatures métalliques (ce qui les protège de la corrosion). C'est également la seule phase solide relativement pure et l'une des mieux cristallisées. Elle se présente sous forme de plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés. L'ensemble des réactions affectant les  $C_3S$  peuvent se résumer par les équations (1.4) et (1.5) :



Ou





La cinétique d'hydratation ainsi que le taux d'avancement de l'hydratation des  $\text{C}_3\text{S}$  sont représentés en Figure 1-2.

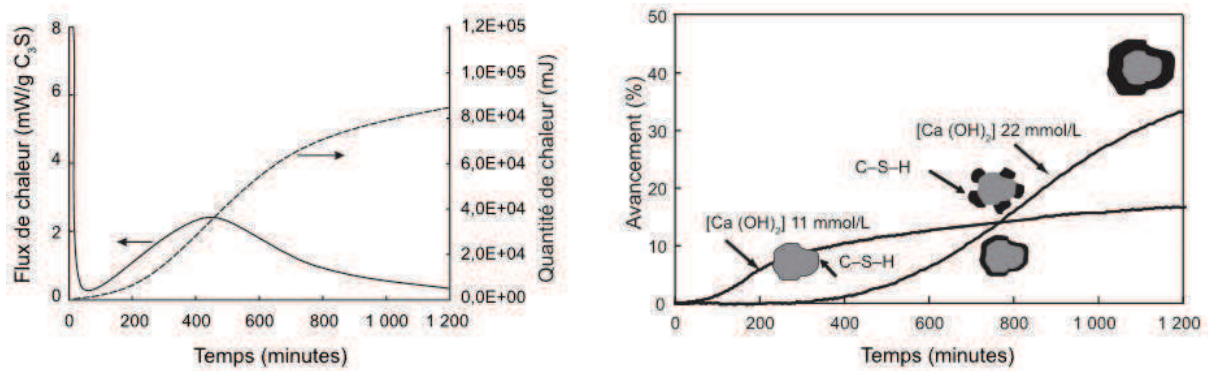


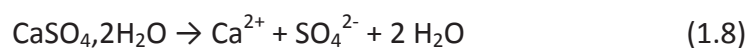
Figure 1-2: Cinétique d'hydratation des  $\text{C}_3\text{S}$  [1]

De la même façon que pour les  $\text{C}_3\text{S}$ , les mécanismes réactionnels affectant les  $\text{C}_2\text{S}$ , résumés en équation (1.6) sont similaires mais leur cinétique est plus lente.

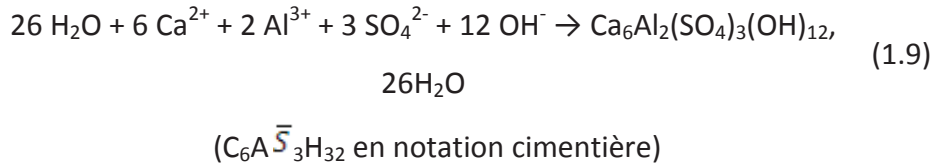


### 1. 2. 2. Hydratation des aluminates de calcium

Bien qu'ils ne constituent pas la phase majoritaire, leur présence influence de manière significative les premières réactions d'hydratation du ciment. Les aluminates tricalciques réagissent très rapidement avec l'eau pour former des hydrates. L'ajout de sulfate de calcium (gypse, plâtre ou hémihydrate) permet d'éviter cette réaction très rapide qui accélère considérablement la prise et parasite l'ouvrabilité de la pâte de ciment. Ainsi, on obtient une réaction lente qui s'apparente à la réaction d'hydratation des silicates de calcium. Les équations de dissolution de l'aluminate et du gypse sont les suivantes :



La solution va rapidement être sursaturée vis-à-vis des hydrates. Tant qu'il y a assez d'ions sulfates, il se forme de l'Ettringite (ou trisulfoaluminate) dont la structure en forme d'aiguille est présentée en Tableau 1-2.



Cette réaction se produit tant que les ions sulfates sont présents en solution. L'origine de ces ions influence également la formation d'Ettringite. En effet, les sulfates alcalins ne permettent pas un développement de l'Ettringite aussi rapide que lorsqu'il s'agit de sulfate de calcium [9]. Dix à vingt-quatre heures après le début de la prise, le sulfate de calcium s'épuise et l'apport en ions sulfates est insuffisant. A ce stade, l'Ettringite réagit avec les C<sub>3</sub>A résiduels pour former lentement du monosulfoaluminate de calcium (AFm). L'équation associée à cette réaction est présentée en (1.10) et la cinétique en Figure 1-3.

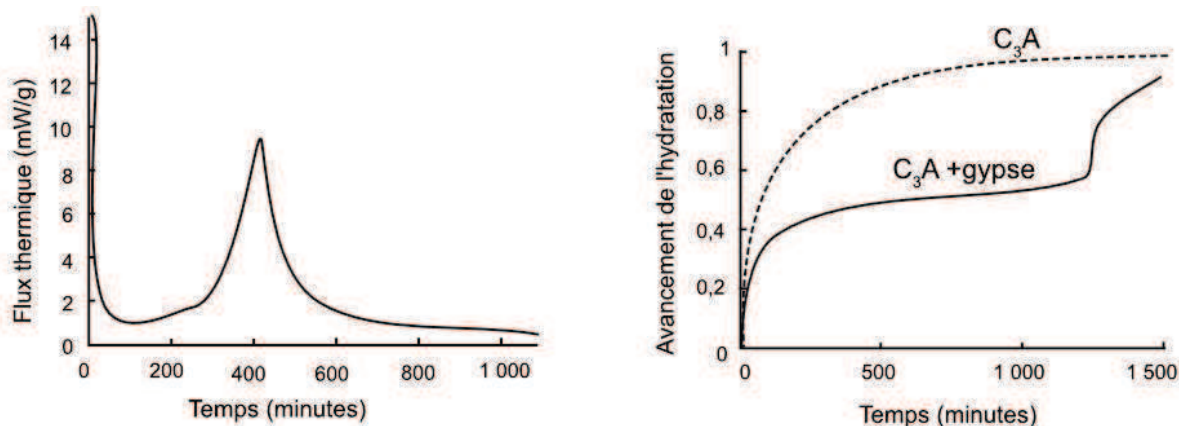
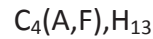
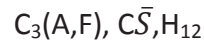
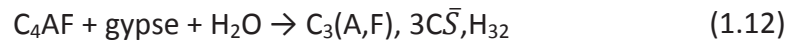
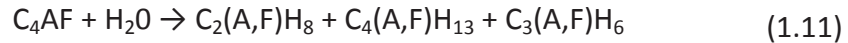


Figure 1-3: Cinétique d'hydratation des C<sub>3</sub>A en présence de gypse [1]

### 1. 2. 3. Hydratation des aluminoferrites tétracalciques

Le mécanisme d'hydratation des aluminoferrites tétracalciques est semblable à celui des aluminates tricalciques. Les produits d'hydratation obtenus sont des sulfoaluminates et des sulfoferrates de calcium hydratés. Leur vitesse d'hydratation est plus faible que pour les autres phases du Clinker. Les équations de réaction associées sont présentées ci-dessous.



Ces produits d'hydratation influencent très peu les propriétés mécaniques et la microstructure du béton.

#### 1. 2. 4. Cinétique d'hydratation

L'hydratation du ciment dépend de différents paramètres, notamment la classe du ciment, la présence et la nature de sels contenus dans l'eau, la présence d'adjuvants, et la température. C'est une réaction exothermique, thermoactivée. La cinétique d'hydratation des différentes phases du ciment est donc déterminable par suivi du flux thermique par calorimétrie isotherme, représenté en Figure 1-4b. L'évolution de la formation des différents hydrates au cours du temps est également représentée en Figure 1-4a.

Plusieurs périodes se distinguent :

- Phase initiale ou de pré-induction (période de gâchage)

Elle dure quelques minutes et correspond à la dissolution très rapide et exothermique des ions constitutifs des phases du clinker. Dès les premières minutes, il y a formation de C-S-H et d'Ettringite.

- Phase dormante

Elle dure quelques heures. Cette inertie thermique est due à la formation des premiers hydrates qui constituent une couche protectrice autour des grains de ciment anhydre. La formation de C-S-H et d'Ettringite se poursuit très lentement et la phase aqueuse se sursature en chaux. A cette période, les  $C_3S$ ,  $C_3A$ , le gypse, l'Ettringite et les C-S-H sont les phases majoritairement présentes dans la pâte de ciment. Ce sont donc les propriétés de ces phases (morphologie, concentration) qui contrôlent la fluidité du matériau à ce stade [10].

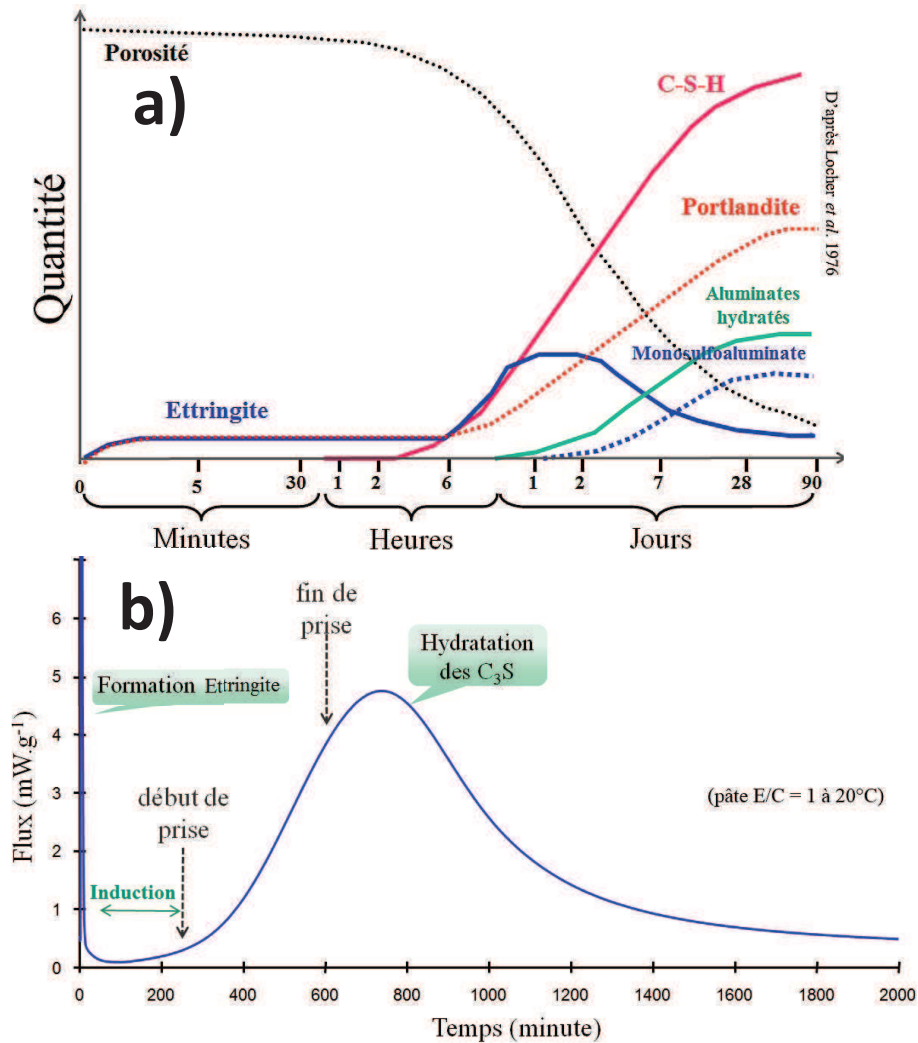


Figure 1-4: Cinétique d'hydratation d'un ciment Portland

- Phase de prise ou accélération

La couche formée se brise et l'hydratation des grains se poursuit de façon plus poussée. La précipitation de la Portlandite consomme des ions calcium et hydroxyle, ce qui favorise la dissolution des constituants du clinker. C'est principalement la concentration en ions calcium qui détermine la formation, la cinétique et la stœchiométrie des C-S-H. A la fin de la période de prise on assiste à une accélération de l'hydratation. A l'image de la fluidité du matériau au jeune âge, le début de prise est également influencé par les propriétés des phases présentes [11]. Les ajouts minéraux sont susceptibles d'accélérer le déclenchement de la prise en catalysant la germination de la Portlandite par leur surface très élevée.

- Phase de durcissement

La formation d'Ettringite épuise le gypse (en fin de phase de prise, entre 9h et 15h). L'Ettringite devient alors source de sulfate pour former avec les aluminates excédentaires du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

- Phase de ralentissement

La couche d'hydrate à la surface des grains s'épaissit de plus en plus ce qui ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. Les cycles de dissolution, diffusion, recristallisation sont alors très lents. L'action pouzzolanique des ajouts ne devient sensible qu'après quelques jours.

## II. Dispersion, stabilité et rhéologie des suspensions

Par définition, une suspension désigne un système composé d'une ou plusieurs phases solides dispersées (particules) dans une phase liquide pouvant contenir des ions ou molécules en solution. Il existe différentes façons de classifier les suspensions. Un premier type de classification, basé sur la taille des particules a été proposé par Farley *et al.* [12]. Trois grandes classes granulométriques se distinguent : les particules colloïdales (du nanomètre au micromètre), les supracolloïdes (du micron à la centaine de microns) et les particules décantables (supérieures à la centaine de microns).

Un autre type de classification tient compte de la fraction volumique et des interactions interparticulaires [13–15]. En effet, la distance interparticulaire est un paramètre déterminant dans le comportement d'une suspension car elle entre directement en compte dans les différents types d'interactions interparticulaires. Ainsi on distingue les suspensions diluées dans lesquelles les particules sont assez éloignées pour être considérées comme indépendantes les unes des autres, des suspensions concentrées ou suspensions molles, dans lesquelles se produisent des interactions physicochimiques ou hydrodynamiques. Lorsque les particules sont en contact on parle de suspension dure.

Les pâtes cimentaires sont des systèmes polydispersés dont l'étalement granulaire s'étend de particules colloïdales à des particules d'une centaine de microns. Elles se classifient donc dans les suspensions supracolloïdales (on parle aussi de suspensions microniques). De par la

gamme de ratios eau/ciment employée elles se classifient également dans les suspensions molles, il existe donc des interactions interparticulaires.

Cette partie est consacrée au rappel des différents types d'interactions (interparticulaires et particule/liquide) et leur influence sur l'organisation mésostructurale et les propriétés méso/macrosopiques des suspensions.

## II. 1. Rappels : Liaisons faibles et interactions intermoléculaires

### II. 1. 1. Forces de Van Der Waals

Il existe trois types d'interaction de Van Der Waals : Les forces de Debye, de Keesom et de London. Les forces de Keesom, résultent d'une interaction dipôle-dipôle. Celle-ci est beaucoup plus faible qu'une interaction dipôle-ion puisque l'attraction se produit entre charges partielles. L'énergie potentielle de ce type d'interaction est de l'ordre du  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Elle peut être considérée comme l'attraction mutuelle de dipôles électriques permanents de deux molécules polaires voisines.

Les forces de Debye proviennent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Ce dernier résulte de la polarisabilité des molécules par déformation des nuages électroniques en présence du champ électrique engendré par le dipôle permanent. C'est l'effet d'induction. L'énergie potentielle correspondante est de l'ordre de  $0,02$  à  $0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les forces de London sont issues de l'interaction entre dipôles instantanés, car la densité du nuage électronique des molécules est probabiliste et cette inhomogénéité de répartition électronique crée un faible moment dipolaire qui évolue au cours du temps (en intensité, direction et sens) et qui interagit avec celui des autres molécules apolaires. Ce type d'interaction est toujours présent et augmente avec la taille des molécules. C'est l'effet de dispersion. L'énergie potentielle correspondante est de l'ordre de  $0,5$  à  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [16].

En considérant deux molécules sphériques de même diamètre, l'énergie potentielle intermoléculaire de Van Der Waals est donnée par l'équation (1.13) :

$$V_{\text{vdw}} = -\frac{1}{D^6} \left[ \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2 \cdot k_B \cdot T} + \frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2 + \mu_2^2 \cdot \alpha_1}{(4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon)^2} + \frac{3}{4} \cdot \frac{h\nu \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi \cdot \epsilon_0)^2} \right] \quad (1.13)$$

D est la distance entre les molécules considérées

$\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments dipolaires des molécules considérées

$\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les polarisabilités électroniques des molécules considérées

$\epsilon$  et  $\epsilon_0$  sont les constantes diélectriques des particules et du vide respectivement

Le premier terme tient compte des interactions de Keesom, alors que le second tient compte des interactions de Debye et le dernier des interactions de London.

La liaison hydrogène est un cas particulier des Forces de Keesom. C'est une liaison physique de faible intensité mais elle est toutefois dix fois supérieure aux interactions citées ci-dessus (5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>). Elle fait intervenir un atome d'hydrogène lié par liaison covalente à un atome fortement électronégatif (oxygène, azote ou fluor), et par liaison physique à un atome porteur de doublets libres (oxygène, azote, fluor) d'une autre molécule. La distance entre les hétéroatomes intervenant dans ce type de liaison est faible (environ 0,2 nm).

## II. 1. 2. Interactions coulombiennes

A l'échelle atomique, la loi d'interaction entre des atomes (ou molécules) de charge  $e_i$  est donnée par l'équation (1.14) [16]:

$$V_{\text{coulomb}} = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0 D^2} \quad (1.14)$$

$\epsilon_l$  représente la constante diélectrique du milieu environnant

Ces interactions résultent des interactions entre les charges des ions ou ions/dipôles permanents. Elles sont attractives lorsque les entités sont de charges opposées et répulsives lorsqu'elles sont de même charge. Les interactions coulombiennes sont en grande partie responsables des phénomènes de dissolution ou dissociation et leur intensité dépend également de la constante diélectrique du milieu environnant, plus il est polaire et plus cette force sera faible (ce qui facilite la dissolution).

## II. 2. Forces d'interactions interparticulaires d'origine électrostatique: Théorie de la D.L.V.O.

### II. 2. 1. Energie potentielle interparticulaire de Van der Waals

A l'image des interactions intermoléculaires, et présenté en équation (1.15), le potentiel d'interaction de Van Der Waals pour deux particules sphériques de même diamètre est défini par la somme de toutes les interactions entre les molécules de surface constitutives de ces deux particules (prises deux à deux) [17] :

$$V_{vdw} = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{B^2 - 4} + \frac{2}{B^2} + \ln \left( \frac{B^2 - 4}{B^2} \right) \right] \quad (1.15)$$

$$\text{Avec } B = \left( \frac{D}{r} \right) + 2 \quad (1.16)$$

$$A = \pi^2 C \rho_n^2 \quad (1.17)$$

$r$  étant le rayon de la particule,  $A$  la constante de Hamaker (qui dépend des propriétés du milieu et des particules dispersées),  $C$  est le coefficient d'interaction de paire particule-particule et  $\rho_n$  le nombre d'atomes par unité de surface dans les entités  $n$  considérées.

Cette théorie ne tenant pas compte de l'influence des proches voisins, qui par leur présence modifient la polarisabilité effective d'un atome, Lifshitz a reformulé la constante de Hamaker en 1956 en considérant les suspensions comme des milieux continus. La notion de structure atomique est alors ignorée et les forces interparticulaires dépendent de propriétés massiques que sont les constantes diélectriques ( $\epsilon_p$  et  $\epsilon_l$ ) et les indices de réfraction ( $n_p$  et  $n_l$ ). L'équation (1.18) donne l'expression de la constante de Hamaker selon cette théorie [17]. Le premier terme de l'équation traduit les interactions de Keesom et de Debye alors que le second traduit les interactions de London.

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\epsilon_p - \epsilon_l}{\epsilon_p + \epsilon_l} \right)^2 + \frac{3h\nu}{16\sqrt{2}} \frac{(n_p^2 - n_l^2)^2}{(n_p^2 + n_l^2)^{3/2}} \quad (1.18)$$

$\epsilon_p$  et  $\epsilon_l$  sont respectivement les constantes diélectriques des particules et du milieu environnant



$n_p$  et  $n_l$  sont respectivement les indices de réfraction des particules et du milieu environnant.

## II. 2. 2. Interactions électrostatiques

D'autre part, toute particule en suspension dans un liquide possède une densité de charge de surface, intrinsèque à la nature de la particule ou provenant de l'ionisation de groupements fonctionnels par le milieu (dissolution inégale des charges de composés ioniques, adsorption préférentielle de certains ions en solution...) [18]. Cette charge de surface (dont le potentiel associé est noté  $\Psi_0$  en Figure 1-5) influence la distribution ionique dans la couche de liquide aux abords de la surface de la particule.

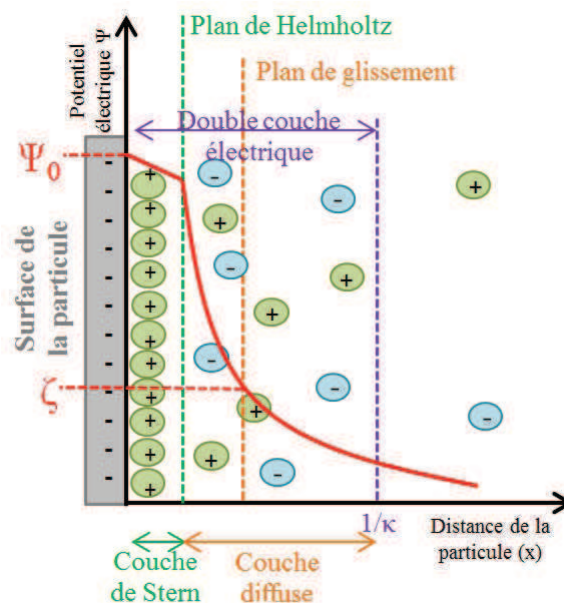


Figure 1-5: Distribution ionique et potentiel électrique du liquide environnant la surface d'une particule

Cette interphase, appelée double couche ionique, s'organise en deux parties. La première, appelée couche de Stern, située à la surface de la particule et délimitée par le plan de Helmholtz, est essentiellement composée de contre-ions liés par des forces électrostatiques attractives et son épaisseur de quelques ångströms est principalement contrôlée par la taille des contre-ions. Elle se déplace avec la particule et diminue sa charge réelle par écrantage. La seconde partie, appelée couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, est formée de contre-ions et co-ions dont la distribution ionique présente un gradient de concentration

allant de la monocouche de contre-ions à la surface jusqu'à la concentration de la solution à une distance infinie de la surface.

Selon la théorie de Gouy-Chapman, la valeur du potentiel (pour des valeurs >25 mV) décroît de façon exponentielle de la surface ( $\Psi_0$ ) vers la solution (0 à l'infini). Entre le plan de Helmholtz et la solution, cette évolution suit l'équation de Poisson-Boltzmann (1.19) qui relie directement la valeur du potentiel en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule à l'épaisseur de la double couche [19], appelée longueur de Debye-Huckel et notée  $1/\kappa$ .

$$\Psi_x \approx \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (1.19)$$

L'épaisseur de la double couche est, quant à elle, directement influencée par la température et la force ionique de la solution (équations (1.20) et (1.21)). A faible force ionique, la couche de contre-ions entourant la particule peut s'étendre, engendrant alors des répulsions à grandes distances. Quand la force ionique est importante, la double couche se comprime, le phénomène de répulsion n'intervient que quand les particules sont proches. Dans ce cas, les interactions électrostatiques sont plus faibles.

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_l k_B T}{e^2 I}} \quad (1.20)$$

$$I = \sum_i C_i Z_i^2 \quad (1.21)$$

Où  $C_i$  représente la concentration molaire de l'ion  $i$ ,  $Z_i$  représente la charge de l'ion  $i$ .

Le potentiel d'interaction électrostatique de deux particules sphériques de même diamètre et de surface chargée est représenté en équation (1.22) [20].

$$V_{\text{repuls.}} = 2\pi\epsilon_l\epsilon_0 \frac{d}{2} \Psi_0^2 \ln[1 + (-\lambda D_{\text{min}})] \quad (1.22)$$

$$\lambda = \left( \frac{2\pi C_i Z_i^2 e^2}{\pi\epsilon_l\epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (1.23)$$

$\Psi_0$  représente le potentiel de surface de la particule

$d$  est le diamètre des particules

$D_{\min}$  est la distance minimale entre deux sphères

Cependant, la seule valeur accessible expérimentalement est le potentiel zêta ( $\zeta$ ) qui se situe au plan de glissement (cf. Figure 1-5). Au même titre que le potentiel de surface, le potentiel zêta n'est pas une caractéristique intrinsèque à la particule mais du couple particules dispersées/milieu dispersant. Il caractérise la charge que la particule acquiert quand elle est mise en suspension dans un liquide donné. Il peut varier en fonction de l'environnement de la particule. Il dépend à la fois de la charge de surface de la particule mais également du pH, de la concentration ou de la nature des ions de la solution environnante [21], [22]. La stabilité de la suspension augmente avec la valeur absolue du potentiel zêta. Un classement de stabilité des suspensions en fonction de cette valeur a été effectué par Riddick en 1968 [23].

### II. 2. 3. Théorie D.L.V.O.

La théorie D.L.V.O. dont le nom provient des initiales de ses fondateurs (Dejaguin, Verwey, Landau et Overbeek) fut élaborée en 1948 et s'appuie sur l'hypothèse d'additivité des énergies attractives de Van Der Waals et électrostatiques répulsives (équation 1.24) pour des particules suffisamment petite pour que les forces de gravité soit négligeable devant de telles forces.

$$V_{D.L.V.O.} = V_{VDW} + V_{repuls.} \quad (1.24)$$

Pour éviter l'agglomération des particules (chute dans le puits de potentiel), l'énergie potentielle d'interaction doit être plus élevée que l'énergie thermique  $k_B T$ . Des arguments cinétiques (Verwey et Overbeek) permettent de démontrer qu'une énergie  $V > 15 kT$  est suffisante pour maintenir la stabilité colloïdale. La distribution granulométrique des pâtes cimentaires s'étend jusqu'au domaine supracolloïdal (diamètre compris entre 1 et 100 $\mu$ m) où la théorie D.L.V.O. peut encore s'appliquer. L'évolution de cette énergie d'interaction dans différentes types de charge de surface (ici représentée par  $\sigma$ ) en fonction de la distance est représentée en Figure 1-6.

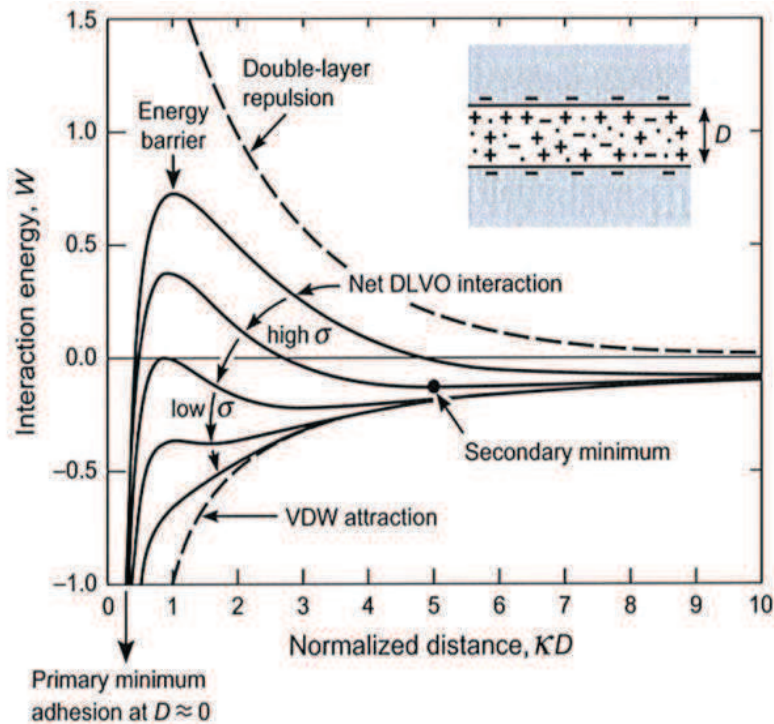


Figure 1-6: Energie potentielle d'interaction en fonction de la distance selon la théorie D.L.V.O. [19]

Ces énergies sont négligeables pour des distances interparticulaires élevées, puis augmentent lorsque les particules se rapprochent avec une légère prédominance pour l'énergie attractive de Van Der Waals qui se caractérise par l'existence d'un minimum secondaire. Aux distances plus faibles, les énergies électrostatiques répulsives dominent jusqu'à la présence d'une barrière d'énergie qui empêche les particules de se rapprocher d'avantage. Lorsque deux particules sont très proches (distance inférieure à celle de la barrière d'énergie), la présence d'un puits de potentiel provoque l'agglomération des particules.

La force des charges de surface et la concentration en électrolytes influencent fortement l'allure des profils énergétiques car elles entrent directement en jeu dans les répulsions électrostatiques. En effet, lorsque les charges de surface sont importantes dans des électrolytes dilués (high  $\sigma$  sur la Figure 1-6), l'épaisseur de la double couche est importante ce qui implique une répulsion à longue portée dont la barrière d'énergie est importante (équivalent de plusieurs  $k_B T$ ) et culmine à une certaine distance (typiquement entre 1 et 5 nm). Quand les charges de surface sont plus faibles dans des électrolytes plus concentrés, la barrière d'énergie est plus faible ce qui tend à l'agglomération des particules. En dessous

d'une valeur seuil d'énergie de surface ou d'une certaine concentration en électrolytes appelée concentration critique de « coagulation », la barrière d'énergie tombe à zéro ce qui provoque une déstabilisation rapide du système. Quand les charges de surface sont quasi nulles la courbe D.L.V.O. approche la courbe de Van Der Waals et les deux surfaces s'attirent fortement.

## II. 3. Interactions en présence de macromolécules

### II. 3. 1. Energie potentielle de répulsion stérique

Quand deux particules sphériques de charge nulle (ou pas) à la surface desquelles sont adsorbées des macromolécules se rapprochent, le recouvrement des couches adsorbées engendre une répulsion d'ordre stérique [24], schématisée en Figure 1-7.

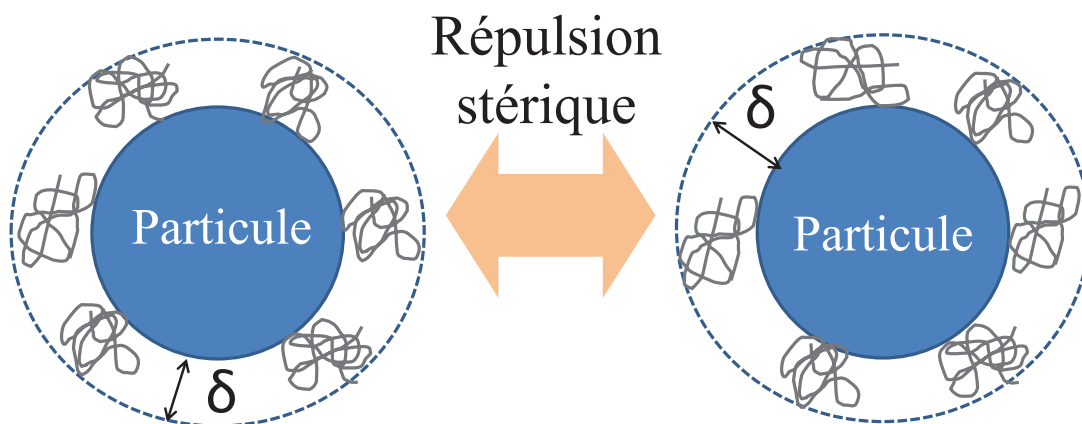


Figure 1-7: Répulsion stérique occasionnée par l'adsorption de macromolécules à la surface de deux particules

L'énergie potentielle d'interaction existant entre ces particules est une force répulsive donnée par l'équation suivante suggérée par Evans et Napper en 1973 [20]:

$$V_{\text{steric}} = [(2\pi)^{5/2}] \langle r^2 \rangle^{3/2} p^2 (w^2 - 1) w S k_B T \quad (1.25)$$

$$\text{Avec } \langle r^2 \rangle = \langle r_0^2 \rangle w^2 \quad (1.26)$$

$p$  représente le nombre de chaînes adsorbées par unité de surface,  $w$  est le coefficient d'expansion, et  $\langle r_0^2 \rangle^{1/2}$  représente la distance moyenne entre les bouts de chaîne en

solution qui peut encore être appelée longueur de chaîne effective,  $S$  est une fonction de la distribution de densité de segment et de  $D_{\min}$ .

La gêne stérique est calculée en négligeant l'effet de la chaîne principale sur les forces interparticulaires. Il est considéré que les molécules s'adsorbent de façon à ce que la chaîne principale épouse la surface de la particule et que les chaînes latérales pointent vers la solution. La distance moyenne entre les chaînes peut être obtenue par l'équation suivante (Napper) :

$$\langle r_0^2 \rangle^{1/2} = 0,06M_W^{1/2} = 0,06 \times (44n)^{1/2} \text{ (en nm)} \quad (1.27)$$

Avec  $M_W$  la masse molaire moyenne en poids des chaînes latérales et  $n$  est le nombre de chaînes greffés sur la chaîne principale (quand ce dernier augmente la longueur de chaîne effective augmente). L'équation (1.28) définit  $K$  comme le ratio entre la longueur de chaîne effective et de la distance entre deux groupements greffés.

$$K = \frac{\langle r_0^2 \rangle^{1/2}}{\delta} \quad (1.28)$$

Une chaîne greffée occupe  $(\langle r_0^2 \rangle^{1/2}/K)^2 \text{ nm}^2$ . Si  $n$  est constant, le nombre de chaînes greffées augmente avec la valeur de  $K$ . L'augmentation de la masse molaire moyenne des chaînes latérales tend à diminuer l'adsorption (quand  $K$  est constant, la valeur de  $p$  diminue quand  $M_w$  augmente).

La masse des chaînes greffées par unité de surface est donné par l'équation (1.29) :

$$\text{masse des chaînes greffées par unité de surface} = \left[ \left( \frac{44n}{6,02 \times 10^{23}} \right) \right] \times 6,31 \left( \frac{K^2}{n} \right) \text{ (en g.nm}^{-2}\text{)} \quad (1.29)$$

Pour un  $K$  donné, la distance d'équilibre de séparation des particules augmente quand  $n$  augmente [20]. Hesselink *et al.* Suggèrent que l'agglomération des particules a lieu lorsque le potentiel énergétique approche  $-5k_B T$ . Quand la taille des particules augmente (1 à 10  $\mu\text{m}$ ) la masse molaire moyenne des greffons doit être plus importante pour permettre une bonne dispersion.

Yoshioka *et al.* ont développé des modèles permettant de décrire le comportement à l'adsorption des superplastifiants intervenant dans des mécanismes de répulsion stérique. L'énergie potentielle interparticulaire associée aux suspensions contenant ce type de dispersants regroupe les interactions de Van der Waals et répulsives, comme le prévoit la théorie de la DLVO, mais également les interactions de répulsion stérique [25].

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{vdw}} + V_{\text{repuls.}} + V_{\text{steric}} \quad (1.30)$$

### II. 3. 2. Agglomération par pontage des particules

Le pontage interparticulaire résulte de l'adsorption d'une macromolécule sur plusieurs particules. Ce phénomène, conduisant à la formation d'agglomérats lâches et volumineux, est généralement observé lorsque des polymères de masses moléculaires élevées (supérieures à  $10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sont introduits en faible quantité [26], [27].

### II. 3. 3. Forces de déplétion

Lorsqu'une particule est en suspension dans une solution contenant du polymère solubilisé, la pression exercée par le milieu liquide sur cette particule est la même dans toutes les directions, la force résultante est donc nulle. Cependant, lorsque deux particules en suspension dans ce même milieu sont éloignées d'une distance de l'ordre de grandeur de la taille du polymère, les macromolécules ne peuvent être présentes dans la zone interparticulaire. La différence de pression osmotique crée un mouvement du solvant situé dans cette zone interparticulaire pauvre en polymère (Figure 1-8) vers l'extérieur, impliquant le rapprochement des particules jusqu'à l'agglomération [22]. Ce phénomène, fut décrit pour la première fois en 1954 par Asakura et Oosawa pour des surfaces planes. La théorie fut étendue aux particules sphériques en 1958.

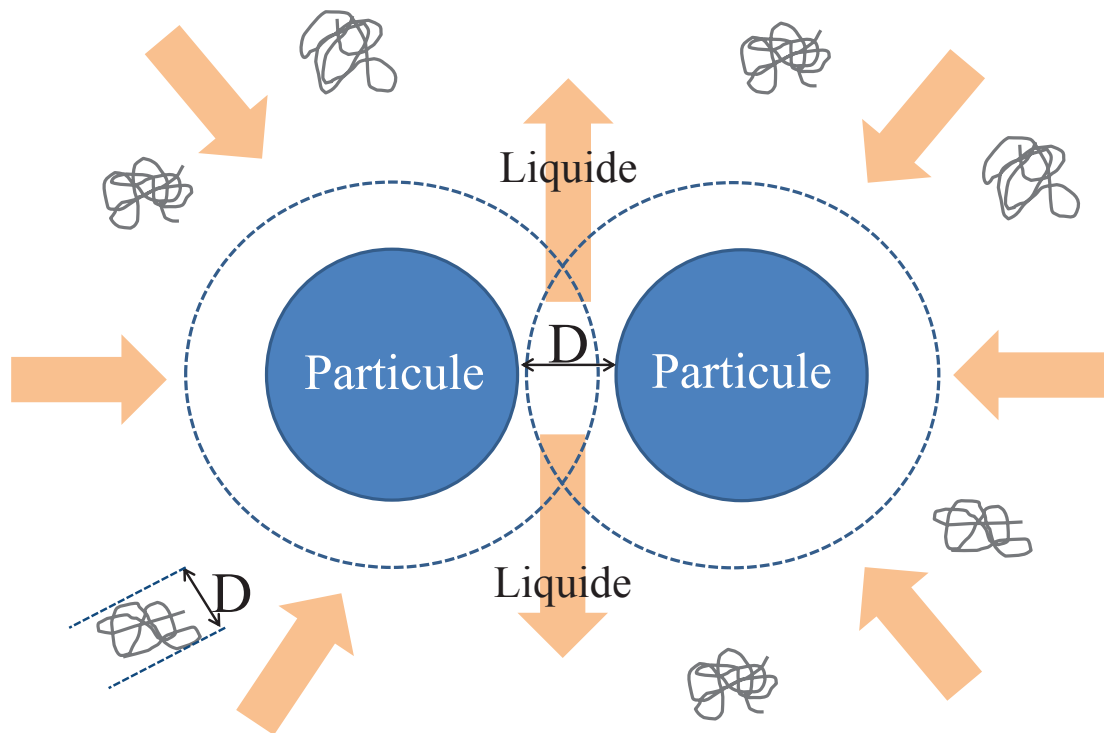


Figure 1-8: Agglomération de particules par le phénomène de déplétion

Cependant, quand la distance interparticulaire est plus importante, les macromolécules peuvent se situer dans la zone interparticulaire. Il est possible par démixtion du liquide et du polymère d'expulser ce dernier vers la solution. Cependant, ce phénomène est défavorable thermodynamiquement pour les bons solvants. Pour se faire, les particules devraient se rapprocher très fortement, et franchir une barrière énergétique qui s'oppose à ce rapprochement. Dans ce cas de figure on parle de stabilisation par déplétion [23].

#### II. 4. Forces d'hydratation

Les forces d'hydratation résultent, comme leur nom l'indique, de l'hydratation des groupements ioniques à la surface des particules par le liquide. Les molécules d'eau s'organisent autour de l'ion solvaté et sont ainsi restreintes dans leur position et leur liberté de mouvement. Cependant, cette « organisation » peut être modifiée, lorsque deux particules se rapprochent. Dans ce cas, une force répulsive correspondant à l'apport d'énergie nécessaire pour transférer ces molécules d'eau de la couche d'hydratation vers le liquide croît et entraîne la déshydratation de la surface. Ces forces de courte portée ne sont significatives que pour des distances interparticulaires inférieures à la dizaine de nm.



## II. 5. Interactions hydrodynamiques

Les interactions hydrodynamiques sont des interactions développées entre les particules en suspension et le milieu dispersant lorsque la suspension est en écoulement. En effet, dans ce cas des forces de pression et de frottement visqueux exercées par les molécules de liquide sur les particules en suspension viennent s'ajouter aux forces engendrées par l'agitation thermique. La somme de ces forces s'exprime selon l'équation (1.31).

$$F_s = 6\pi\eta r v_p \quad (1.31)$$

$\eta$  est la viscosité du milieu dispersant et  $v_p$  la vitesse de la particule.

## II. 6. Agitation thermique et forces de gravité

Pour une suspension de particules colloïdales dans un liquide peu visqueux, l'agitation thermique et la force de gravité sont les deux principales interactions existantes entre le système et le milieu extérieur. L'équilibre entre ces deux forces est déterminé par le nombre de Péclet (adimensionnel). L'agitation thermique également appelée mouvements Browniens, fut découverte en 1828 par R. Brown. Ce phénomène provient des chocs des molécules de liquide sur les particules en suspension, qui leur apporte une énergie cinétique égale à  $3/2K_B T$  expliquant leur mouvements aléatoires [18]. Les particules en suspension sont également soumises à la force de gravité qui peut provoquer leur sédimentation. Dans le cas de suspensions colloïdales (voire microniques) dans des milieux liquides peu visqueux, la diffusion des particules due à l'agitation thermique s'oppose aux forces de gravité et permet de stabiliser les suspensions. Dans le cas contraire des forces de gravité entraînent la sédimentation des particules.

## II. 7. Prédominance des différents types d'interaction et influence sur les propriétés macroscopiques

### II. 7. 1. Stabilité physicochimique des suspensions

Le phénomène de sédimentation est décrit pour la première fois par Kynch en 1952, qui a relié la vitesse de sédimentation gravitationnelle d'une particule à la fraction volumique locale [28]. Ainsi, différents régimes de sédimentation peuvent se classer en fonction de la fraction volumique de la suspension [29] :

- Pour des suspensions très diluées, les particules sédimentent comme si elles étaient isolées dans le liquide. On parle alors de sédimentation individuelle.
- Dans le cas de suspensions diluées à faiblement concentrées en fines particules, les forces attractives de Van Der Waals vont provoquer l'agglomération des particules qui vont sédimenter plus facilement par un processus de clarification.
- La sédimentation en masse correspond à la sédimentation d'une suspension concentrée, résultant des contacts entre particules (unitaires ou agglomérats). En effet, au cours de la sédimentation, les particules vont conserver la même position relative les unes par rapport aux autres et la sédimentation d'ensemble va laisser une interface nette entre le liquide surnageant et la suspension.
- La sédimentation par compression est du même type que la précédente, mais dans ce cas, la structure est assez compacte pour développer une force de compression. Elle concerne les suspensions dures
- La sédimentation hétérogène est un cas particulier où la séparation de phase dans le cas de la sédimentation par compression est perturbée. Cependant, ce type de mécanisme est encore mal connu.

#### II. 7. 1. 1 . Cas des suspensions diluées

Pour des suspensions dont la fraction volumique en particules est faible (par exemple inférieure à 0,5% pour des particules non cohésives), les particules sont considérées comme suffisamment éloignées les unes des autres pour que les interactions interparticulaires

soient négligeables. Dans ce cas de figure, elles sédimentent indépendamment les unes des autres. Le modèle de Stokes permet de déterminer la vitesse de sédimentation d'une particule en régime laminaire en considérant la chute d'une particule sphérique dans un liquide newtonien.

$$V_{\text{Stokes}} = \frac{(\rho_p - \rho_L)gd^2}{18\eta} \quad (1.32)$$

Où  $\rho_p$  et  $\rho_L$  sont les masses volumiques des particules et du liquide,  $d$  est le diamètre de la particule et  $\eta$  est la viscosité du liquide.

Selon cette théorie, la force gravitationnelle est directement reliée à la masse de la particule et à la viscosité du milieu qui s'oppose à la chute de la particule de par les forces de friction. La loi de Stokes permet donc de déterminer la taille des particules. Cependant elle ne s'applique que pour des suspensions de particules sphériques. Dans d'autres cas, la sédimentation peut être influencée par la position de la particule, dans un liquide newtonien et négliger les effets de paroi (qui modifient la viscosité en fonction de la position de la particule).

#### II. 7. 1. 2 Cas des suspensions concentrées

Pour des suspensions dont la fraction volumique est supérieure à 0,5% les interactions interparticulaires ne sont plus négligeables. La vitesse de sédimentation d'une particule se voit alors influencée par son entourage. Mills et Snabre ont proposé un modèle permettant de déterminer la vitesse de sédimentation de particules d'une suspension monodisperse de petit nombre de Reynolds. Ils ont dérivés la loi de Stokes en faisant intervenir la fraction volumique de la suspension [30]. L'équation associée est présentée en (1.33).

$$V_p(\Phi, d) = \frac{(\rho_p - \rho_L)gd^2}{18\eta} * \frac{1 - \Phi}{1 + \frac{S\Phi}{(1 - \Phi)^3}} \quad (1.33)$$

$S$  est un paramètre libre valant 4,6 pour des particules non browniennes.

## II. 7. 2. Interprétation structurelle du comportement rhéologique des suspensions cimentaires

Les différents types d'interactions conditionnent l'organisation granulaire des suspensions, et donc indirectement leur comportement rhéologique. En effet, au-delà des interactions du premier ordre, à l'échelle de l'agglomérat, les interactions du second ordre, entre agglomérats, conditionnent également l'organisation mésostructurale de la pâte. La Figure 1-9, présente une interprétation structurelle de l'évolution de la viscosité d'une suspension en fonction de la vitesse de cisaillement.

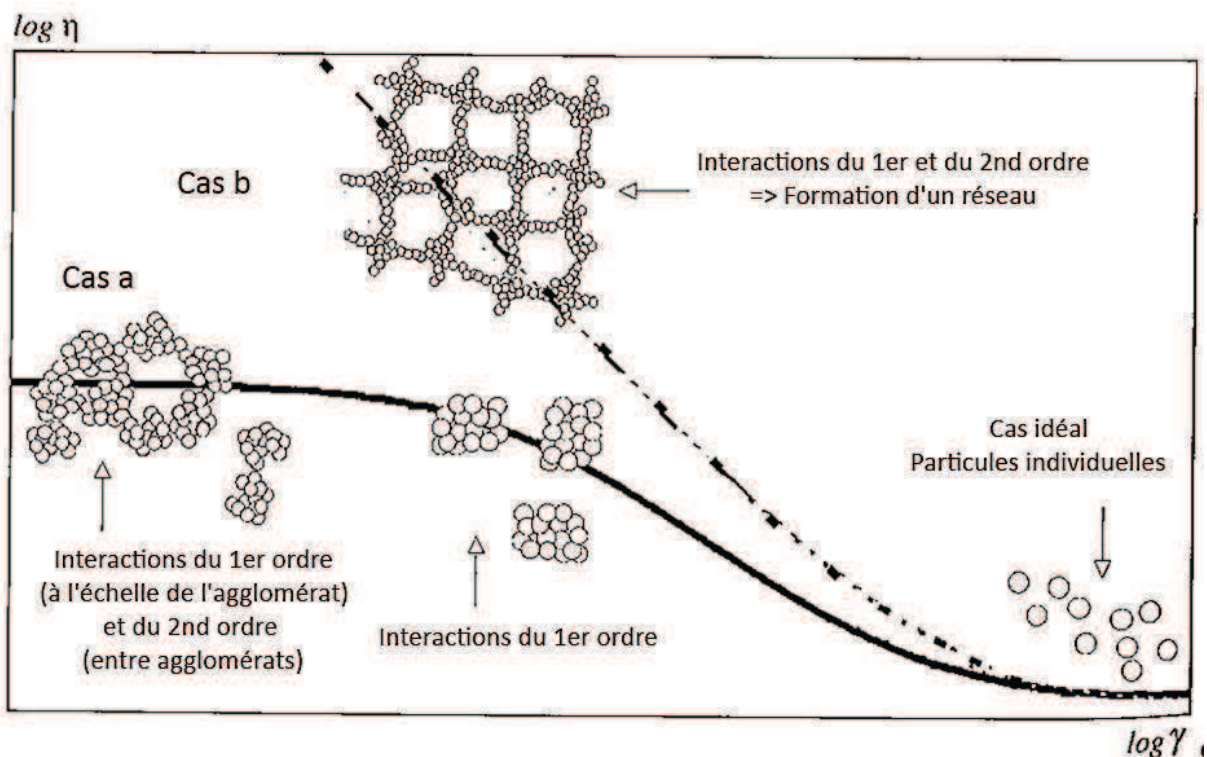


Figure 1-9: Interprétation structurelle de la rhéofluidification et passage au comportement plastique (d'après [31])

Pour des concentrations en particules élevées (cas a), de gros agglomérats peuvent se former au repos (sous l'influence des interactions interparticulaires). Sous un écoulement lent, la suspension apparaît donc comme une suspension de ces agglomérats lesquels immobilisent un certain volume de liquide, qui ne participe donc pas à l'écoulement de la suspension. Quand la vitesse d'écoulement augmente, les forces hydrodynamiques exercées par le fluide sur ces agglomérats tendent à les disperser, ce qui réduit la taille apparente des

particules et libère le volume de fluide jusqu'alors immobilisé entre les particules, et maintenant disponible pour l'écoulement. Cette fluidification croissante avec les forces de cisaillement se traduit donc par une décroissance de la viscosité qui pourrait, dans un cas idéal, se poursuivre jusqu'à la dispersion de toutes les particules unitaires. Ce phénomène est appelé rhéofluidification.

Pour des concentrations en particules encore plus élevées (cas b), les agglomérats formés peuvent structurer un réseau dans tout le volume de la suspension. La viscosité paraît alors infinie, on parle d'une structure de type gel. La mise en écoulement de la suspension ne peut alors s'effectuer que si la contrainte appliquée dépasse une valeur suffisamment élevée pour dissocier les particules de ce réseau : on dit alors que le matériau possède une contrainte seuil (notée  $\sigma_0$ ). Les pâtes cimentaires présentent ce type de comportement qui est appelé rhéofluidifiant à seuil, ou comportement plastique. En effet, différentes études ont été réalisées sur les pâtes cimentaires, et malgré les différences qualitatives et quantitatives observées entre les auteurs, toutes décrivent des fluides non newtoniens (c'est-à-dire que la viscosité  $\eta$  dépend de la contrainte de cisaillement  $\tau$  et du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ ) et mettent en évidence la présence d'une contrainte seuil. Le réseau à l'origine de ce comportement est formé par la précipitation de C-S-H. Différents modèles ont été associés au comportement rhéologique des pâtes cimentaires (cf. Tableau 1-3).

Tableau 1-3: Modèles rhéologiques appliqués aux pâtes cimentaires

Modèle	Equation associée
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$
Bingham modifié	$\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$
Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n$
Ellis	$\dot{\gamma} = a(\sigma - \sigma_0) + b \sigma - \sigma_0 ^{\frac{1}{n}-1}(\sigma - \sigma_0)$
Casson	$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + \sqrt{k\dot{\gamma}}$
Eyring	$\sigma = \sigma_0 + \frac{1}{a} \sinh^{-1} \left( \frac{\dot{\gamma}}{b} \right)$

Le modèle de Bingham est le plus simple, et également le plus utilisé car il s'adapte relativement bien à ce type de matériau. En effet, il décrit une relation linéaire entre contrainte et taux de cisaillement. Il est donc facile de déterminer la contrainte seuil et la

viscosité plastique qui suffisent à caractériser le comportement rhéologique du matériau en écoulement. Cependant, des études [32], [33] ont montré que le choix du modèle influence fortement les valeurs déterminées pour ces paramètres. Elles dépendent également des techniques expérimentales et du matériel utilisés (seuil de détection de l'écoulement, géométrie utilisée, etc.), ainsi que de l'histoire du matériau.

A gradient de vitesse constant, la viscosité des pâtes cimentaires est également fonction du temps de sollicitation (en dehors des variations imposées par les réactions d'hydratation). En effet, la viscosité des pâtes diminue au cours du temps, ce qui s'explique par la déstructuration de l'organisation mésostructurale au niveau des interactions du 2<sup>nd</sup> ordre. Au repos, le produit se restructure et récupère sa viscosité initiale. On appelle ce phénomène thixotropie. Une corrélation entre le comportement thixotropique et la surface spécifique des particules de ciment a notamment été mise en évidence par Lapasin *et al.* [34].

Le modèle de Bingham peut en être étendu à tous types de matériaux cimentaires. Les valeurs des contraintes seuil et viscosités plastiques observées dans la littérature sont répertoriées en Tableau 1-4 [35].

Tableau 1-4: Caractérisation rhéologique des matériaux cimentaires dans la littérature [35]

Matériau	Pâte cimentaire Coulis	Mortier	Béton fluide	Béton auto-plaçant	Béton
Contrainte seuil (Pa)	10-100	80-400	400	50-200	500-2000
Viscosité plastique (Pa.s)	0,01-1	1-3	20	20-100	50-100
Déstructuration	Significative	Légère	Aucune	Aucune	Aucune

Les propriétés d'écoulement sont influencées par l'interface ciment/eau et par les interactions interparticulaires. C'est pourquoi, les valeurs de contrainte seuil et de viscosité plastique des pâtes cimentaires augmentent avec la finesse du ciment. Concernant les mortiers et bétons, l'effet de l'interface eau/ciment est atténué par la présence de sable et de granulats. Dans ce cas, les valeurs de contrainte seuil et de viscosité plastique

augmentent avec la taille de la plus grosse particule (de l'ordre du millimètre pour un mortier et du centimètre pour un béton).

### **III. Les polycarboxylates**

#### **III. 1. Des premiers plastifiants aux polycarboxylates**

##### **III. 1. 1. Un peu d'histoire**

Le premier plastifiant est apparu dans les années trente. En effet, à cette époque du noir de carbone était intégré dans les autoroutes américaines pour signaler aux conducteurs qu'ils se situaient sur une voie dangereuse. Cependant, le noir de carbone ne se dispersait pas correctement, entraînant alors une inhomogénéité dans la couleur et une diminution de la résistance du matériau. C'est alors qu'un sel de sodium de polycondensat de formaldéhyde sulfoné et de naphthalène fut utilisé comme dispersant. Non seulement il a permis de retrouver une homogénéité dans la couleur, mais également d'améliorer la résistance à la compression du matériau. Les premières recherches ont alors débuté et les lignosulfonates de calcium issus de l'industrie papetière ont fait leur apparition dans les années 30. Avec l'essor de l'industrie chimique dans les années soixante, les recherches sur les plastifiants se sont intensifiées au Japon et une nouvelle classe de superplastifiant s'est développée : les polynaphthalènes sulfonates (PNS). Dans les années soixante-dix, les lignosulfonates ont été améliorés et dans les années quatre-vingt apparaissent deux nouvelles familles de superplastifiant : les polyacrylates et les polycarboxylates. Ces deux familles sont des copolymères synthétisés à partir de monomères d'acides acryliques et d'esters d'acrylates. Ces composés ont été très étudiés au cours de la dernière décennie. Les polycarboxylates possèdent une forme de peigne dont la chaîne principale est composée de fonctions carboxylates dont une partie est porteuse de chaînes latérales de poly(oxyde d'éthylène) (POE). Cette famille de superplastifiant possède une structure facilement modifiable (masse moléculaire, densité et longueur des chaînes latérales...) qui permet de s'adapter et d'améliorer d'avantage l'ouvrabilité et la stabilité des ouvrages avec de plus faibles dosages

que ce qui était utilisé jusqu'alors [36]. Ces différentes familles de superplastifiants sont représentées en Figure 1-10.

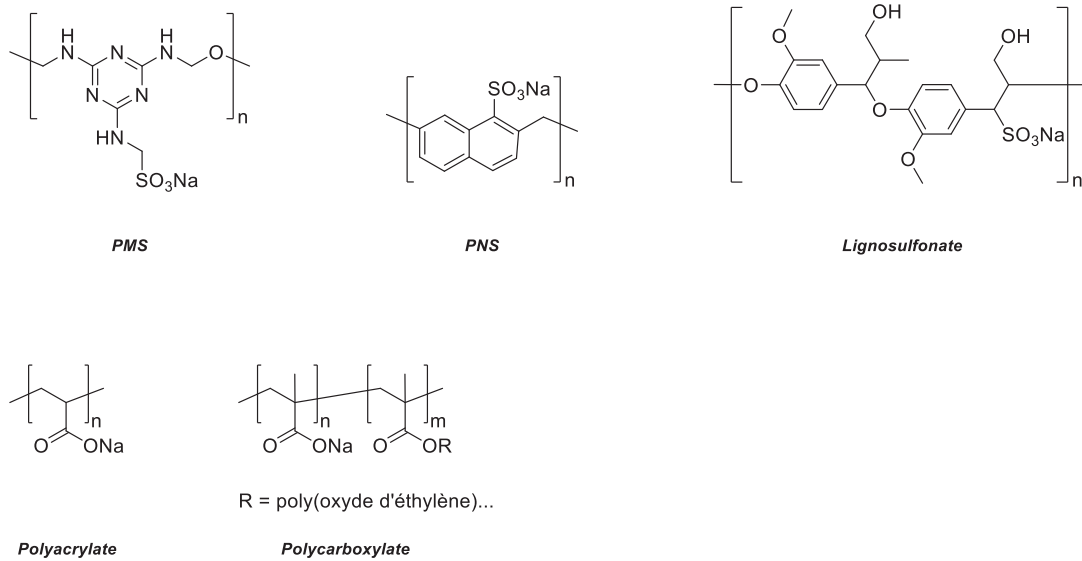


Figure 1-10: Structures moléculaires des différentes familles de superplastifiants

### III. 1. 2. Mode d'action

Les superplastifiants sont couramment incorporés dans les matériaux cimentaires pour en améliorer l'ouvrabilité, par des mécanismes de dispersion des particules. En tant qu'agent de surface hydrosolubles, ils sont développés pour se positionner préférentiellement à l'interface solution interstitielle/particules. La dispersion des agglomérats qui en résulte libère de fines particules (qui joueront un rôle de roulement à bille) et de l'eau « emprisonnée » dans les agglomérats dispersés (qui participe désormais à l'écoulement) qui permettent d'augmenter la fluidité du matériau. Ces liens de cause à effet sont représentés en Figure 1-11 [37][38][39].

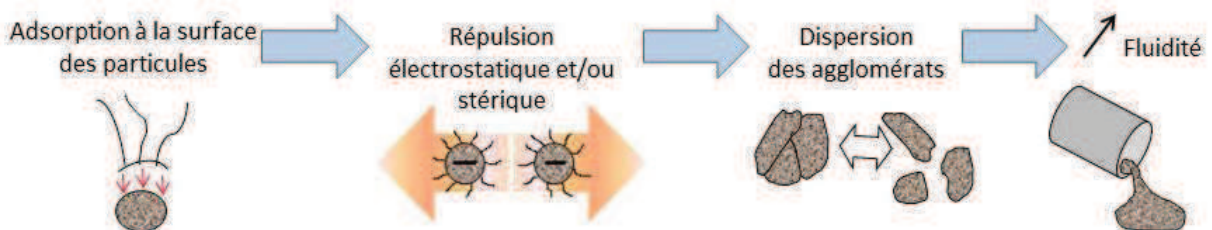


Figure 1-11: Mode d'action des superplastifiants



Deux mécanismes sont généralement associés à la dispersion de suspensions par l'adsorption d'agents de surface. Le premier consiste en l'adsorption de macromolécules chargées à la surface des particules (tensioactifs très ioniques) créant ainsi des répulsions électrostatiques entre particules. Ce mode d'action est appelé stabilisation électrostatique. Le second consiste en la formation d'une couche de macromolécule, suffisamment importante pour engendrer une répulsion stérique. Ce mode d'action est appelé stabilisation stérique. Dans certains cas, ces deux modes d'action sont utilisés simultanément, on parle alors de stabilisation électrostérique. Cependant, comme il l'a été présenté dans les parties précédentes et récapitulé en Figure 1-12, le superplastifiant restant en solution peut également jouer un rôle sur la dispersion des particules, par des forces de déplétion et d'hydratation (développées précédemment), ou par écrantage des charges effectives des particules.

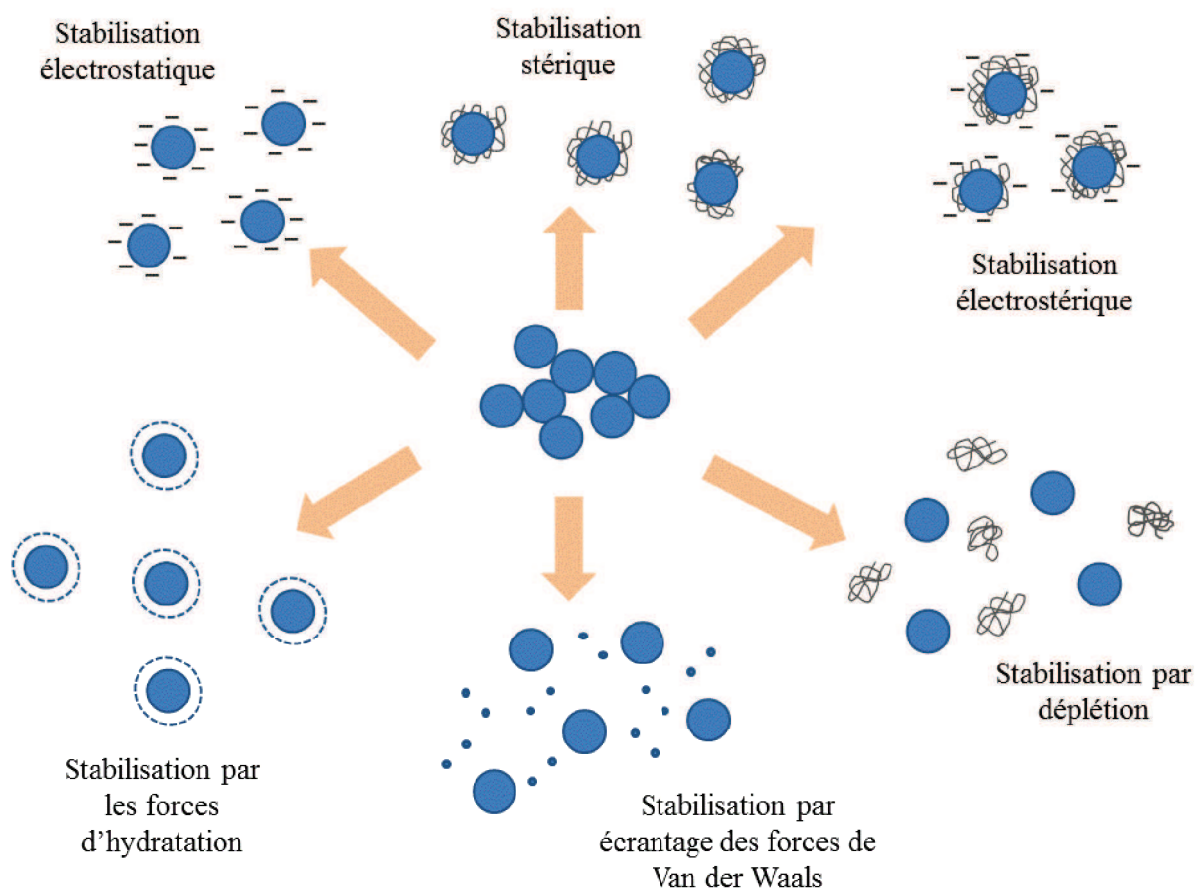


Figure 1-12: Méthodes de stabilisation d'une suspension (adapté de [40])

A l'image des PNS et lignosulfonates, l'origine de la répulsion entre particules engendrée est principalement électrostatique pour la plupart des familles de superplastifiants [41]. De par leur structure en forme de peigne, les polycarboxylates engendrent des répulsions interparticulaires d'origine principalement stérique [24], [42–44].

### III. 2. Les polycarboxylates dans les matrices cimentaires

Comme pour tous les superplastifiants, il existe trois types d'interaction entre les polycarboxylates et les suspensions cimentaires.

- L'adsorption sur les particules minérales, qui est le phénomène recherché. Pour une structure moléculaire et un dosage adaptés, ce type d'interaction concerne la majeure partie du polycarboxylate introduit dans la formulation de pâte.
- La formation de composés organo-minéraux avec des phases hydratées, par intercalation, coprécipitation ou micellisation [45]. Ce phénomène est d'autant plus important pendant les premières minutes où la vitesse de précipitation de l'Ettringite est la plus importante.
- De par l'équilibre adsorption/désorption, une partie du polymère introduit reste en solution. Cette proportion augmente notamment lorsque le dosage passe au-delà du taux de recouvrement maximum des particules. Cette proportion influence également l'état de dispersion des particules car elle peut être à l'origine des phénomènes de micellisation et de déplétion et modifient les propriétés du liquide interstitiel (viscosité, tension de surface...) qui peuvent provoquer l'agglomération des particules.

Ces types d'interactions et leur répercussion sur les propriétés (chimiques, physicochimiques et macroscopiques) de la suspension sont présentés dans cette partie.

### III. 2. 1. Polycarboxylate en solution

#### III. 2. 1. 1 Solubilité et conformation

Les premières études de solubilité en relation avec les polycarboxylates que l'on connaît aujourd'hui ont été réalisées dans les années soixante sur des chaînes poly(oxyde d'éthylène) (POE) en milieu aqueux par Bailey *et al.* ainsi que Lundberg *et al.* [46], [47]. Ces études sont basées sur l'hypothèse de Rösch sur l'association de deux molécules d'eau par unité d'oxyde d'éthylène. Cette association, probablement par liaisons hydrogène, est propre à la structure des POE et peut être perturbée par l'augmentation de la température ou la présence de sels.

En effet, contrairement à la majorité des systèmes polymère/solvant, les POE ne présentent pas de température critique supérieure de démixtion dans l'eau (UCST, qui représente la température en dessous de laquelle il y a démixtion) mais une température critique inférieure de démixtion (LCST, qui représente la température au-delà de laquelle il y a démixtion). La présence de sels inorganiques diminue généralement de façon linéaire la LCST des POE de haut poids moléculaire. La nature, la concentration, et la valence des sels jouent un rôle sur leur influence. A titre d'exemple, pour une concentration donnée, les anions sont plus influents que les cations. La LCST dépend également de la concentration et de la masse molaire des POE. En effet, elle est supérieure à 100°C pour les POE de faible degré de polymérisation dans l'eau, du moins à faible dosage. Les concentrations ioniques ne sont pas suffisantes pour l'abaisser à température ambiante pour des masses molaires moyennes inférieures à 5000 g.mol<sup>-1</sup>.

D'autre part, les interactions entre les ions présents en solution et la chaîne principale ont été étudiées par Schweins et Huber en 2001 [48]. Les auteurs se sont affranchis de l'effet des chaînes latérales en modélisant le polycarboxylate par un polyacrylate linéaire. A pH 9, les ions calcium présents en solution interagissent fortement avec les fonctions carboxylates de la molécule [49]. Ces derniers sont alors partiellement, voire totalement, neutralisés. La macromolécule devient alors plus hydrophobe et se contracte dans la solution. De plus, la possibilité de formation de complexes bidentates (le ligand est lié au cation central par deux atomes) entraînant la torsion de la chaîne diminue d'avantage la dimension de la macromolécule au sein de la solution. Ces phénomènes sont également conditionnés par la

présence de sels inorganiques comme le chlorure de sodium, dont les liaisons faibles formées entre le cation et les fonctions carboxylates vont entrer en concurrence avec les liaisons fortes créées avec les ions calcium et pousser la macromolécule à s'expanser.

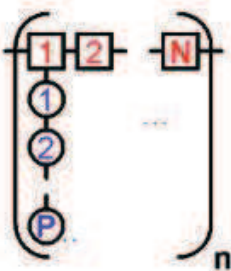
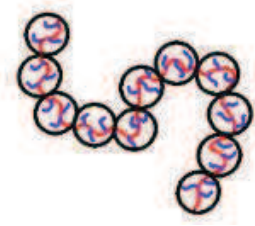
La conformation des polycarboxylates dans des solutions salines (chlorure de calcium, sulfate de sodium, chlorure de potassium et nitrate de lithium) de pH élevé, a été étudiée par Borget [50]. Les influences de la nature (anion/cation) et de la valence des ions, de la masse molaire du polymère, du taux de greffage et du degré de polymérisation des chaînes POE, ont également été étudiées. Dans cette étude, le rayon de giration de la macromolécule ne dépend ni du pH, ni de la force ionique, lorsque ces derniers sont respectivement compris entre 8 et 13 et entre  $3 \cdot 10^{-2}$  et  $4 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>. Pour des valeurs de pH plus élevées, la température critique de solubilité diminue fortement. Les anions jouent un rôle plus déterminant que les cations. L'influence des cations est plus complexe car non seulement ils déshydratent les chaînes POE, mais ils interagissent également par coordination ou complexation avec les groupements méthacrylates (particulièrement les cations multivalents) [51–53].

La formation de complexes bidentates peut conduire à des phénomènes de pontages intramoléculaires qui modifieraient donc la conformation de la macromolécule en favorisant le retrait de celle-ci (dans le cas d'une chaîne poly(méthacrylate)). De plus la déshydratation de ces fonctions augmente leur hydrophobicité et peut conduire, dans le cas de polyacrylates ou polyméthacrylates, à la précipitation du complexe formé [49], [51–53]. La neutralisation des fonctions carboxylates peut également mener à leur inefficacité voire à des incompatibilités [54].

La force ionique élevée du liquide interstitiel influence les interactions entre macromolécules en écrantant les charges apparentes de leurs fonctions carboxylates. Les effets électrostatiques entre les groupements ioniques sont alors négligeables [55], [56]. La conformation de la macromolécule en solution est donc principalement contrôlée par les interactions stériques provoquées par les chaînes latérales. De plus, leur distribution le long de la chaîne principale et leur longueur influencent fortement la solubilité locale et inhibent le retrait provoqué par la complexation d'ions divalents par les fonctions carboxylates [50], [57].

L'influence des paramètres structuraux de macromolécules en forme de peigne en situation de bon solvant a été abordée par Gay *et al.* en 2001 [58] en basant leur étude sur les travaux de De Gennes. Ces paramètres sont représentés en Tableau 1-5.

Tableau 1-5: Paramètres structuraux influençant la conformation de macromolécules en forme de peigne dans un bon solvant [58]

	Symbole	Signification
	$n$	Nombre de segments sur la chaîne principale
	$N$	Nombre de monomères par segment
	$P$	Nombre de monomères par chaîne latérale
	$P_C$	Nombre de monomères par chaîne latérale dans le cœur de la structure
	$R_g$	Rayon de giration de la molécule
	$R_{nN}$	Rayon de giration de la chaîne principale
	$R_P$	Rayon de giration d'une chaîne latérale
	$R_C$	Rayon de giration d'une chaîne latérale dans le cœur de la structure

Comme le montre la Figure 1-13, le degré de polymérisation des chaînes latérales est un facteur déterminant. En effet, quand elles sont courtes, la macromolécule se comporte comme une chaîne linéaire « ornée ». Dans ce cas, les rayons de giration de la macromolécule et des chaînes latérales suivent la loi d'échelle de Flory (régime DC) explicitée dans le Tableau 1-6.

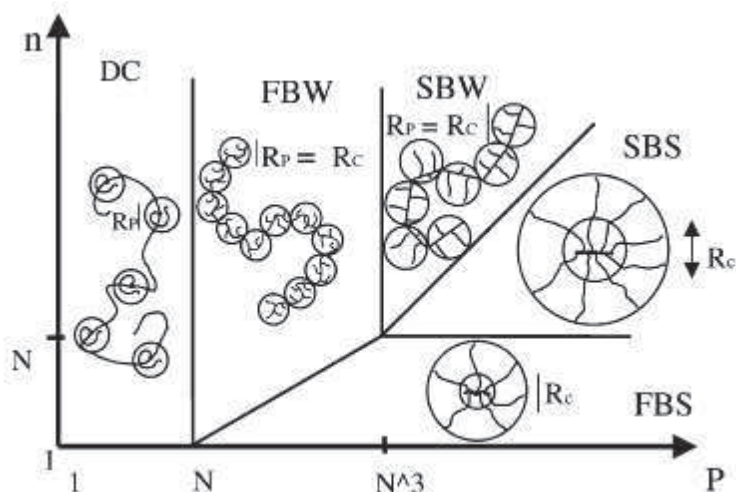


Figure 1-13: Comportement d'un polymère en forme de peigne en bon solvant en fonction de ses paramètres structuraux [58]

Tableau 1-6: Conformation d'une macromolécule en forme de peigne en situation de bon solvant en fonction de ses paramètres structuraux (d'après [58])

Conformation globale de la molécule	Rayon de giration	Régime de conformation de la chaîne principale	Autres caractéristiques
Chaîne ornée $R_g = R_{nN}$	$R_g = a(nN)^{3/5}$ (Flory)	Flexible (DC)	$R_p = aP^{3/5}$
Ver $R_g = R_{nN}$ $R_c = R_p$	$R_g = aN^{3/5}P^{2/5}N^{1/5}$	Flexible (FBW)	$\frac{P = n_c^2 N}{R_p = aP^{3/5}n_c^{1/5}} = aP^{7/10}N^{-1/10}$
$R_g = R_c \left(\frac{n}{n_c}\right)^{3/5}$			
i.d.	$R_g = an^{3/5}N^{1/2}P^{3/10}$	Etendue (SBW)	$\frac{P = n_c^{4/3}N^{5/3}}{R_p = an_c N = aP^{3/5}n_c^{1/5}} = aP^{4/3}N^{-1/4}$
Etoile $R_g = R_p, n_c = n$	$R_g = aP^{3/5}n^{1/5}$	Flexible (FBS)	$\frac{P_c = n^2 N}{R_c = aP_c^{3/5}n^{1/5}} = aN^{3/5}n^{7/5}$
$R_c = R_{nN}$	(Daoud-Cotton)		
i.d.	i.d.	Etendue (SBS)	$\frac{P_c = n^2 N}{R_c = anN} = aP_c^{3/5}n^{1/5}$

Quand elles sont très longues, les chaînes latérales s'étendent au loin et la macromolécule prend une forme d'étoile dont la zone centrale est constituée de la chaîne principale. Dans ce cas, le rayon de giration est donné par la formule de Daoud et Cotton [59]. Le taux de greffage des chaînes latérales influence également la conformation de la macromolécule. En effet, si le nombre de groupements situés entre les chaînes latérales est faible ( $N < n$ ), la chaîne principale est totalement étendue (régime SBS). S'il est important, la chaîne principale sera faiblement étendue (régime FBS).

### **III. 2. 1. 2 Influence du polycarboxylate en solution**

Ce phénomène de déstabilisation par déplétion, présenté en partie II. 3. 3 de ce chapitre a déjà été prêté aux superplastifiants dans la littérature [60]. Cependant, le polycarboxylate en solution peut influencer les propriétés du matériau d'autres façons.

#### *III. 2. 1. 2. 1. Retard de prise*

Les superplastifiants, et notamment les polycarboxylates peuvent engendrer des retards de prise, qui peuvent être importants dans certains cas [61]. En effet, comme il est suggéré précédemment, les polycarboxylates en solution interagissent avec les ions présents en solution, et complexent notamment les ions calcium. Cependant, comme il l'est présenté en partie I.2 de ce chapitre, la concentration en ions calcium dans la solution interstitielle contrôle majoritairement la cinétique d'hydratation. Tant que la sursaturation n'est pas atteinte, les hydrates ne précipitent pas. Il faut donc attendre que tous les sites des polycarboxylates soient complexés pour que la dissolution des ions atteigne le produit de solubilité.

#### *III. 2. 1. 2. 2. Air entraîné*

Il arrive que la structure des polycarboxylates soit telle qu'elle ne les conduise pas préférentiellement à l'interface liquide/particule minérale et qu'une partie de la quantité restante en solution peut se positionner à l'interface liquide/air, à l'image des agents entraîneurs d'air. En diminuant la tension interfaciale liquide/air, ils favorisent la formation de bulles qui peuvent impacter le comportement rhéologique de l'ouvrage à l'état frais [62].

### III. 2. 2. Comportement des polycarboxylates à l'interface liquide/solide

Les polycarboxylates adsorbés à l'interface particules minérales/liquide interstitiel jouent un rôle primordial sur l'état de dispersion des particules. Leur efficacité est directement reliée à leur capacité d'adsorption et de répulsion stérique. De la même façon que pour les macromolécules en solution, leur conformation à l'interface dépend principalement de la répartition et de la longueur des chaînes latérales. Les macromolécules adsorbées influencent également la suspension de diverses façons, notamment l'hydratation. Cette partie est dédiée aux mécanismes d'adsorption et au comportement de la macromolécule à la surface des particules. Les effets secondaires de l'adsorption sont également abordés.

#### III. 2. 2. 1 Adsorption des polycarboxylates

##### III. 2. 2. 1. 1. *Affinité des polycarboxylates avec les différentes phases du ciment*

Les fonctions carboxylates, responsables de l'adsorption de la macromolécule, sont des groupements anioniques, qui interagissent donc avec des phases chargées positivement. Au début de l'hydratation, les  $C_3S$ , Ettringite et C-S-H sont les phases majoritairement présentes dans la pâte de ciment Portland. Ce sont donc principalement ces phases qui sont impliquées dans les interactions interparticulaires et l'adsorption du superplastifiant. Les  $C_3S$  et C-S-H, et plus généralement les phases silicates, possèdent une charge de surface négative. La couche de Stern est donc dominée par les ions calcium et le potentiel Zêta mesuré dans la solution interstitielle est positif. En revanche, l'Ettringite, et plus généralement les phases aluminates, possède une charge de surface positive. Dans ce cas, la couche de Stern, dont le potentiel Zêta mesuré dans le liquide interstitiel est négatif, est majoritairement dominée par des anions, notamment les ions sulfates (Figure 1-14).



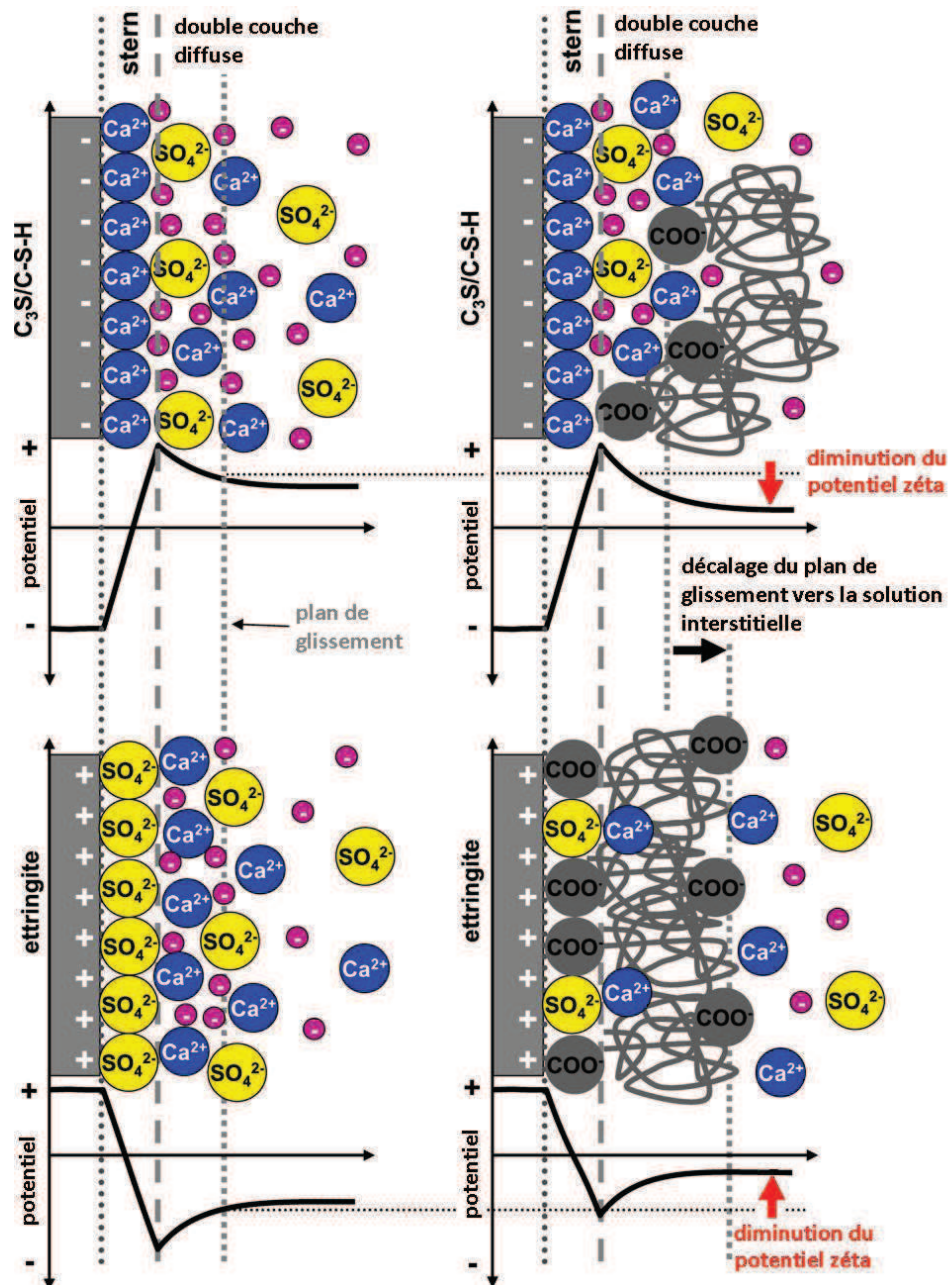


Figure 1-14: Adsorption des ions et polycarboxylates sur les phases majoritaires au jeune âge (adapté de [63])

Les polycarboxylates s'adsorbent donc principalement à la surface des phases aluminates, sur lesquelles ils sont en compétition avec les ions sulfates, présents dans la pâte de ciment Portland sous forme de gypse, d'hémi-hydrate, d'anhydrite, et de sulfates alcalins solubles [42], [64]. De par leur faible densité de charge, leur présence provoque une diminution significative du potentiel zéta en comparaison des ions sulfates. Dans une moindre mesure, les polycarboxylates s'adsorbent sur la couche de contre-ions des phases silicates mais ce

phénomène n'est pas significatif. L'adsorption n'est donc pas uniforme à la surface des particules, qui comme présenté en partie I. 1. 1 de ce chapitre sont des entités polyphasiques, constituées de l'agrégation des différentes phases composants le Clinker (Figure 1-15) [65].

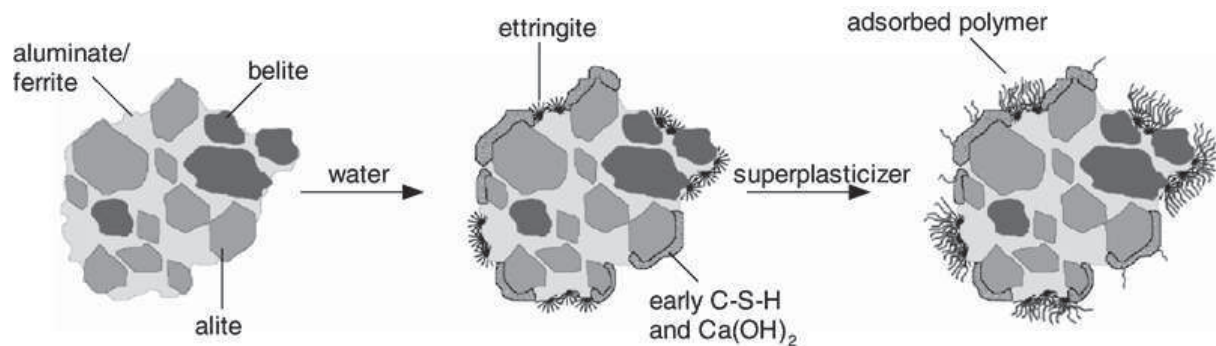


Figure 1-15: Représentation d'un grain de ciment durant les premières minutes d'hydratation et répartition du polymère adsorbé à sa surface [65]

En effet, au jeune âge de la pâte, les polycarboxylates s'adsorbent préférentiellement sur les cristaux d'Ettringite qui constituent la phase aluminate majoritaire au début de l'hydratation. D'une façon générale, en présence de polycarboxylate, toutes les phases du ciment possèdent un potentiel zêta négatif [25].

### III. 2. 2. 1. 2. Mécanisme d'adsorption : la complexation des ions calcium

La formation d'intermédiaires transitoires dans l'eau avec différents types de coordination des fonctions carboxylates avec les ions calcium pendant toute la durée du processus de complexation a été mise en évidence par Fantinel *et al.* (Figure 1-16) [66]. Cette étude est basée sur trois types de coordinations : le complexe unidentate dans lequel un seul oxygène est chélaté par le cation métallique, le complexe bidentate dans lequel les deux oxygènes sont chélatés par le cation et le complexe de type « pontage » dans lequel les deux oxygènes sont chélatés par des ions différents.

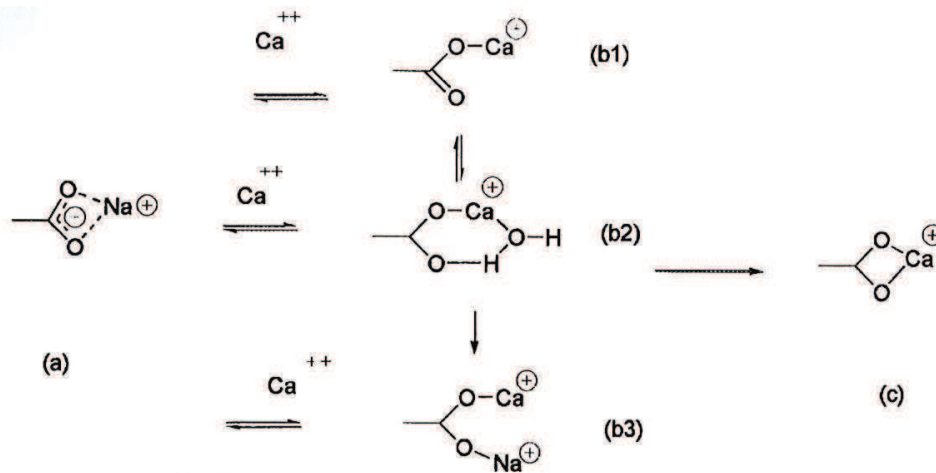


Figure 1-16: Complexation des ions calcium: complexe bidentate initial avec ion sodium (a); complexes intermédiaires avec les ions calcium, unidentates (b1), pseudo-lié avec l'eau (b2), pseudo-lié avec ion sodium (b3); complexe bidentate final (c) [66]

Dans le modèle proposé, l'évolution du complexe ionique dépend de la longueur de chaîne de la macromolécule. En effet, pour de faibles masses moléculaires (ici 1200 Da), un complexe unidentate se forme (b1), et peut ensuite évoluer vers la forme bidentate (c) en formant une pseudo-liaison par coordination avec une molécule d'eau (b2) ou un ion sodium (b3). Cependant, le rendement de cette dernière étape n'est pas complet. Pour des masses moléculaires intermédiaires (8000 Da) on retrouve cette configuration, mais après un certain temps les intermédiaires (b1) et (b2) formés évoluent vers un mélange (b2)/(b3). Les interactions carboxylate/ion calcium sont plus importantes que dans le cas précédent.

Pour des masses moléculaires élevées (30000 Da), la cinétique de réaction est plus importante et les liaisons entre les ions/groupements ioniques dans le complexe final sont plus fortes que pour les macromolécules de masses moléculaires plus faibles. La formation directe des intermédiaires (b2) et (b3) sans passer par un type (b1) est en adéquation avec la capacité des ions à interagir avec les fonctions carboxylates quand la masse molaire augmente. La chélation est donc plus forte avec les longues chaînes car la coordination de deux fonctions carboxylates par un ion calcium nécessite une torsion de la macromolécule qui est plus aisée lorsque celle-ci est plus longue. Selon cette hypothèse, c'est l'augmentation de la torsion de la macromolécule qui favorise la chélation et donc la force d'interaction avec les ions calcium.

### III. 2. 2. 2 Conformation à l'interface

Le comportement des macromolécules à l'interface liquide/solide est conditionné par la capacité de la phase liquide à solvater la macromolécule. En bon solvant, le polymère adsorbé à l'interface forme généralement des boucles et des queues qui s'étendent vers la solution. Des phénomènes d'agglomération peuvent alors se produire par pontage lorsque le taux de recouvrement est faible. A fort taux de recouvrement, les couches de polymères adsorbées sont répulsives (en bon solvant) et engendrent une répulsion d'ordre stérique. Si la capacité de solvatation du milieu est moins bonne, les chaînes ont tendance à se rabattre à la surface de la particule afin de minimiser les contacts avec le solvant. Dans ce cas, la quantité de polymère adsorbée augmente et l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ) diminue et devient plus dense.

### III. 2. 2. 3 Pontage des particules

Les phénomènes de pontage de particules ont été étudiés par Lafuma *et al.* et Wong *et al.* sur des particules colloïdales de silices dispersées dans une solution aqueuse de POE [67], [68]. Les POE s'adsorbent à la surface des particules de silice par des liaisons hydrogènes entre les groupements silanols de la silice et les éther-oxydes du POE. La possibilité de pontage entre particules dépend notamment du taux de recouvrement de la particule. En effet, ce phénomène n'est pas possible lorsque la surface des particules est saturée en macromolécules. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ) est directement liée au rayon de giration de la macromolécule en solution et les chaînes de polymère, étendues ou formant des boucles, sont repoussées vers la solution. Comme le rayon de giration, l'épaisseur de la couche adsorbée suit donc une loi en puissance avec cette masse molaire.

Dans les cas où la surface des particules n'est pas saturée en macromolécules, les chaînes de polymère ont tendance à s'affaisser à la surface des particules. Cependant, lorsque ces chaînes s'étendent au-delà de la portée de répulsion électrostatique, l'énergie libre d'adsorption peut être diminuée en partageant des chaînes de macromolécules entre particules. Cette attraction par pontage peut causer l'agglomération des particules en objets macroscopiques. L'influence de cinq paramètres sur la conformation de la macromolécule à la surface des particules a été mise en évidence : le rayon de giration de la macromolécule

( $R_g$ ), la taille de la particule, le taux de recouvrement de la particule ( $\tau$ ), l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ), et la portée des répulsions interparticulaires.

La structure des agglomérats formés dépend notamment du rapport entre la portée des répulsions interparticulaires et l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ). Si ce dernier est très inférieur à 1, ces agglomérats sont étendus et lâches. Quand ce rapport se rapproche de 1, ces agglomérats commencent à se structurer. Enfin, quand les répulsions interparticulaires sont plus faibles que l'épaisseur de la couche adsorbée, des agglomérats denses se forment. Ces derniers étant liés entre eux de façon désordonnée pour former un gel.

#### III. 2. 2. 4 Conséquences sur l'hydratation

L'adsorption de superplastifiant sur les particules de ciment diminue la vitesse de dissolution de ses constituants, particulièrement pendant la première heure de l'hydratation, en agissant comme une barrière de diffusion à la surface des grains [69], [70]. Ainsi, la nature et la structure des hydrates formés peuvent en être modifiées. Prince [9], [71], a observé la formation de monosulfoaluminates (AFm) simultanément à celle de l'Ettringite en présence de PNS, alors qu'en l'absence de cet adjuvant les monosulfoaluminates ne se forment que lorsqu'il n'y a plus d'ions sulfates en solution. Cependant, quand tout le superplastifiant est consommé, l'Ettringite peut continuer à se développer.

L'adsorption de superplastifiants influence également la structure cristalline de l'Ettringite. En effet, cette dernière va alors croître sous forme de petits cristaux cubiques submicroniques en suspension dans la solution interstitielle [63]. La taille de ces cristaux tend à diminuer quand le dosage en superplastifiant augmente.

#### III. 2. 3. Formation de phases organo-minérales

Les AFm sont les produits d'hydratation des phases aluminates ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) de formule  $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6].X.nH_2O$  (X étant un anion monovalent ou un demi anion divalent). Appartenant à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (LDH), leur structure (représentée en cas C de la Figure 1-17) est basée sur celle de la brucite et est constituée de feuillets cationiques constitués d'octaèdres  $M(OH)_6$  (M étant un cation di- ou trivalent) liés entre eux par leurs arêtes de façon coplanaire et entre lesquels s'intercalent des anions ou

molécules d'eau. Au sein des feuillettes, les ions aluminium sont positionnés au centre d'octaèdres, entourés de six hydroxydes alors que les ions calcium sont éloignés de leur position centrale au sein des octaèdres et peuvent se rapprocher d'un septième atome d'hydrogène provenant d'une molécule d'eau de l'interfeuillette. La substitution aléatoire des ions calcium divalents par des ions aluminium trivalent confère au plan d'octaèdres une charge positive compensée par l'intercalation d'anions entre les feuillettes. La nature de ces anions peut varier (généralement hydroxydes et sulfates pour un ciment Portland) et influence (de par leur taille stérique) la distance interfeuillettes. Comme le montre la Figure 1-17 (cas A à C) et développé en partie I. 2. 2, la formation des produits d'hydratation des phases aluminates est conditionnée par la nature et la teneur des ions présents en solution, notamment des ions sulfates.

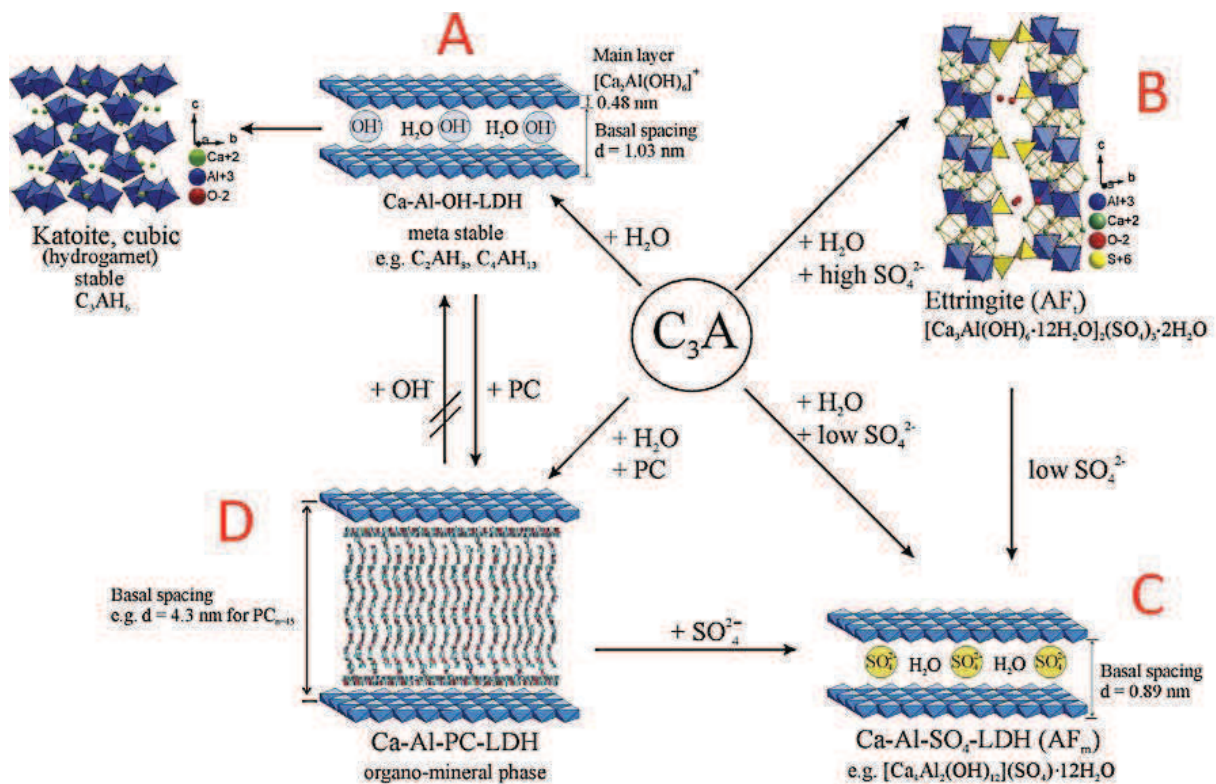


Figure 1-17: Influence de la concentration en sulfate et de la présence de polycarboxylate sur la formation des hydrates [72]

Les superplastifiants, qui possèdent des groupements anioniques, ont également la possibilité de s'intercaler entre les feuillettes de ces hydrates, conduisant alors à la formation de phases organo-minérales. Ce processus non désiré (car le superplastifiant ainsi

consommé ne participe pas à la dispersion des particules) est bien connu pour certaines familles de superplastifiants possédant des masses moléculaires moyennes et des densités de charge élevées. Bien que jusqu'alors ils étaient considérés comme trop encombrants, les polycarboxylates, en forme de peigne et de masses moléculaires plus élevées, ont également tendance à s'intercaler; même si de par leur encombrement stérique et leur plus faible densité de charge, ils sont moins susceptibles de s'intercaler que d'autres familles de superplastifiants [45].

De la même façon que pour la complexation des ions calcium à l'origine de l'adsorption, les polycarboxylates sont en compétition avec les ions sulfates pour l'intercalation dans les phases organo-minérales. De par leur importante densité de charge surfacique, les ions sulfates ont une affinité plus importante pour les phases organo-minérales que les polycarboxylates. Leur teneur en solution conditionne donc directement l'intercalation des polycarboxylates. Quand leur concentration dans le milieu est grande, il n'y a pas d'intercalation significative des polycarboxylates. L'intercalation des polycarboxylates est partielle pour un taux en sulfate intermédiaire et plus importante quand le taux de sulfate est très faible c'est-à-dire quand le taux nécessaire à la formation d'hydrates n'est pas atteint. Dans ce dernier cas seule une taille stérique de la macromolécule très importante peut prévenir de cette intercalation [72]. En effet, la présence de ces macromolécules volumineuses augmente la distance interfeuillet ce qui tend à diminuer la cristallinité du composé formé. Cette distance augmente notamment avec la densité et la longueur des chaînes latérales du polycarboxylate (cas D). L'intercalation est donc plus aisée pour des densités de chaîne POE plus faibles et des longueurs de ces chaînes POE plus courtes qui ont tendance à diminuer les effets stériques [73], [74]. Les polycarboxylates peuvent s'intercaler soit dès l'empilement des lamelles cationiques (dont la distance interlamellaire est imposée par la taille stérique de la macromolécule), soit par échange anionique en relarguant des ions hydroxydes des hydrates alumineux déjà formés ( $C_4AH_{13}$  ou  $C_2AH_8$ ). Cependant, dans le cas des monosulfoaluminates, les polycarboxylates ne peuvent pas substituer les ions sulfates, mais l'inverse est possible [72].

### III. 3. Efficacité des polycarboxylates

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

#### III. 3. 1. Influence de la structure macromoléculaire

L'influence des polycarboxylates sur l'ouvrabilité des matériaux cimentaires, et donc sur l'état de dispersion des particules, dépend de leur nature chimique, mais également de leur architecture moléculaire. Alors que la chaîne principale joue un rôle prépondérant pour l'adsorption et les phénomènes de répulsion électrostatique, les chaînes latérales quant à elles sont déterminantes pour les phénomènes de répulsion stérique. Différents paramètres structuraux peuvent donc influencer l'action des polycarboxylates. Les influences de ces paramètres, comme la longueur des chaînes latérales ou du degré de polymérisation de la chaîne principale, ont largement été étudiées dans la littérature [36], [42], [69], [75], [76]. Cependant, l'effet de la structure macromoléculaire semble plus significative pour des rapports E/C inférieurs à 0,35 [75].

##### III. 3. 1. 1 Influence des chaînes latérales

L'influence des groupements POE greffés provient de leur longueur et de leur densité sur la chaîne principale [36], [75–86]. En effet, en déterminant l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ) ils sont principalement responsables du phénomène de répulsion stérique. D'un point de vue rhéologique, la longueur des chaînes latérales influence directement la fluidité. Cependant, lorsque les ramifications possèdent une densité sur la chaîne principale et une longueur trop importante, le polymère ne s'adsorbe pas correctement sur les phases minérales ( $C_3S$ , C-S-H et Ettringite). D'une façon générale, les polycarboxylates possédant des rapports chaînes latérales/chaîne principale proches ont des comportements relativement identiques [63]. L'amélioration de la dispersion pour des polycarboxylates possédant des groupements POE de différentes longueurs sur une même macromolécule a été mise en évidence par Li [76]. D'autre part, l'importance de la liaison entre la chaîne principale et les chaînes latérales sur le temps de prise a été mise en évidence par Felekoğlu



*et al.* [85]. Dans cette étude, des polycarboxylates contenant des groupements POE insérés sur la chaîne principale par une liaison ester ont été comparés à des polycarboxylates dont ces mêmes groupements sont directement greffés sur la chaîne principale. L'insertion de ce groupement ester, qui subit une hydrolyse en milieu alcalin, permet de conserver le temps de prise du matériau non adjuvanté, de par la dégradation de la macromolécule. En l'absence de ce groupement, un important effet de retard, augmentant avec le dosage en polycarboxylate, a été observé.

### III. 3. 1. 2 Influence de la chaîne principale

Le degré de polymérisation de la chaîne principale ainsi que la proportion en fonctions carboxylates gouvernent l'aptitude du polycarboxylate à s'adsorber à la surface des particules de ciment. En effet, quand cette proportion augmente, la densité de charge (négative) du polymère augmente. Les interactions entre ces fonctions et les charges positives des ions calcium contenus dans la couche de Stern ou des particules de ciment sont plus importantes ce qui favorise l'adsorption [36], [42]. De ce fait, la vitesse d'adsorption est plus importante, ce qui facilite le développement de la chaîne principale à la surface des particules de ciment, mais aussi celui des chaînes latérales vers la solution [36]. De plus, lorsque la longueur de la chaîne principale est plus courte, la fluidité est plus importante.

L'amélioration de l'efficacité des polycarboxylates par la substitution des fonctions carboxylates a également été étudiée. En effet, il a été montré que la présence de groupements sulfonés (sels d'acides sulfoniques) améliore l'adsorption du superplastifiant et confère à la pâte de ciment une plus grande fluidité [75]. De la même façon, l'influence de la présence de pinces amino-bisphosphonées dans la structure moléculaire a été récemment étudiée. Il a été montré que l'introduction de cette fonction améliore sa compétitivité vis-à-vis des ions sulfates [87].

La répartition des différents groupements sur la chaîne principale a également une influence sur l'efficacité des polycarboxylates. L'influence d'une structure « bloc » a également été étudiée par Li *et al.* [76]. Il a été montré que l'insertion de blocs POE au sein de la chaîne principale, dans des proportions adaptées, améliore la fluidité du matériau. En revanche, si cette proportion est trop importante, le polycarboxylate perd sa structure en forme de peigne et donc de son efficacité.

### III. 3. 2. Influence du ciment

Les caractéristiques du ciment, notamment la surface spécifique, la distribution de taille des particules, la teneur en sulfates,  $C_3A$  et alcalins, peuvent influencer l'efficacité des polycarboxylates. En effet, plus le taux de  $C_3A$  est important et plus la quantité de polycarboxylate nécessaire à la saturation pour atteindre une contrainte seuil nulle est importante [69].

D'autre part, l'adsorption des polycarboxylates est fortement influencée par la concentration en ions sulfates dans le liquide interstitiel (qui proviennent du gypse ou des sulfates alcalins). En effet, il existe une adsorption compétitive à la surface des particules de ciment entre les fonctions carboxylates des polycarboxylates et ces ions. Pour cette raison, la quantité en sulfates doit être suffisamment faible dans la composition du ciment, pour que la vitesse de dissolution de ces ions soit assez faible pour permettre aux polycarboxylates de s'adsorber dans la double couche diffuse à l'interface particules/solution [69]. La force ionique du liquide interstitiel joue un rôle dans le processus de dispersion. En effet, l'expansion de la chaîne principale dans la solution est due à la dissociation des fonctions carboxyliques ce qui génère une répulsion électrostatique entre ces mêmes fonctions. Cependant cet état de dissociation dépend de la force ionique. Lorsque celle-ci est importante, l'état de dissociation est moindre et les forces de répulsion entre les groupements fonctionnels sont plus faibles. De ce fait, la diminution du rayon de giration du polycarboxylate ( $R_g$ ) entraîne une diminution des forces de dispersion. L'addition d'un agent de mouture peut avoir une influence sur l'adsorption des superplastifiants et causer des différences d'ouvrabilité entre deux ciments identiques. D'une façon générale, l'adsorption est également affectée par la température du mélange, le temps écoulé après le mélange, les conditions environnementales et les caractéristiques du matériau [42].

# **Conclusion**

Dans ce chapitre, les matériaux cimentaires et plus particulièrement la pâte, qui fait l'objet de cette étude, et les différents types d'interactions susceptibles d'intervenir sur son organisation mésostructurale et ses propriétés macroscopiques ont été développés. L'état de l'art sur les polycarboxylates a également été décrit, et notamment leurs modes d'action et les différents paramètres susceptibles d'influencer leur efficacité.

# Références bibliographiques

- [1] J.-P. Ollivier and A. Vichot, *La durabilité des bétons: bases scientifiques pour la formulation de bétons ...* Presses de l'École nationale des ponts et chaussées, 2008, p. 868.
- [2] J. J. Thomas, D. Rothstein, H. M. Jennings, and B. J. Christensen, "Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 12, pp. 2037–2047, Dec. 2003.
- [3] D. Rothstein, J. J. Thomas, B. J. Christensen, and H. M. Jennings, "Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 10, pp. 1663–1671, Oct. 2002.
- [4] A. L. Kelzenberg, S. L. Tracy, B. J. Christiansen, J. J. Thomas, M. E. Clarage, S. Hodson, and H. M. Jennings, "Chemistry of the Aqueous Phase of Ordinary Portland Cement Pastes at Early Reaction Times," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 9, pp. 2349–2359, Jan. 2005.
- [5] H. J. H. Brouwers and R. J. vanEijk, "Alkali concentrations of pore solution in hydrating OPC," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 2, pp. 191–196, Feb. 2003.
- [6] W. A. House, "The Role of Surface Complexation in the Dissolution Kinetics of Silica: Effects of Monovalent and Divalent Ions at 25°C," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 163, no. 2, pp. 379–390, Mar. 1994.
- [7] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas, "Mechanisms of cement hydration," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, Dec. 2011.
- [8] J. Stark, "Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, no. 7, pp. 666–678, Jul. 2011.
- [9] W. Prince, "Ettringite formation A crucial step in cement superplasticizer compatibility," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 5, pp. 635–641, May 2003.
- [10] C. Rößler, A. Eberhardt, H. Kučerová, and B. Möser, "Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 7, pp. 897–906, Jul. 2008.
- [11] G. Sant, C. F. Ferraris, and J. Weiss, "Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 11, pp. 1286–1296, Nov. 2008.
- [12] K. J. Farley and F. M. Morel, "Role of coagulation in the kinetics of sedimentation.," *Environmental science & technology*, vol. 20, no. 2, pp. 187–95, Feb. 1986.

- [13] T. F. Tadros, "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 68, pp. 97–200, Nov. 1996.
- [14] P. Coussot and C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. L'Editeur : EDP Sciences, 1999, p. 264.
- [15] D. Quemada, "Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 98, no. 1, pp. 51–85, Apr. 2002.
- [16] G. D. Parfitt, *Dispersion of powders in liquids: with special reference to pigments*. Applied Science, 1981, p. 518.
- [17] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: with applications to colloidal and ...* Academic Press, 1985, p. 296.
- [18] M. Daoud and C. Williams, *La juste argile*. les Ed. de physique, 1995, p. 327.
- [19] J. N. Israelachvili, *Intermolecular And Surface Forces*. Academic Press, 2010, p. 600.
- [20] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, and A. Kitahara, "Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 10, pp. 2667–2671, Jan. 2005.
- [21] E. W. Nägele, "The transient zeta potential of hydrating cement," *Chemical Engineering Science*, vol. 44, no. 8, pp. 1637–1645, Jan. 1989.
- [22] K. Suzuki, T. Nichikawa, K. Kato, H. Hayashi, and S. Ito, "Approach by zeta-potential measurement on the surface change of hydrating C3S," *Cement and Concrete Research*, vol. 11, no. 5–6, pp. 759–764, Sep. 1981.
- [23] T. M. Riddick, *Control of colloid stability through zeta potential: with a closing chapter on its relationship to cardiovascular disease*. Zeta-Meter, inc., 1968, p. 372.
- [24] H. Uchikawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture," *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 1, pp. 37–50, Jan. 1997.
- [25] K. Yoshioka, "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 10, pp. 1507–1513, Oct. 2002.
- [26] R. S. Farinato, S.-Y. Huang, and P. Hawkins, *Colloid-polymer interactions : from fundamentals to practice*. New York :, 1999, p. 417.
- [27] P. Mporofu, J. Addai-Mensah, and J. Ralston, "Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 71, no. 1–4, pp. 247–268, Sep. 2003.
- [28] G. J. Kynch, "A theory of sedimentation," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 48, p. 166, Jan. 1952.

- [29] P. Blazy and E.-A. JDID, “Décantation. Aspects théoriques,” *Techniques de l’ingénieur*, 1999.
- [30] P. MILLS and P. SNABRE, “Settling of a suspension of hard spheres,” *Europhysics letters*, vol. 25, no. 9, pp. 651–656.
- [31] D. Quémada, *Modélisation rhéologique structurelle: dispersions concentrées et fluides complexes*. Tec & Doc Lavoisier, 2006, p. 316.
- [32] a Yahia, “Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 5, pp. 731–738, May 2001.
- [33] M. NEHDI, “Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction,” *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 11, pp. 1993–2007, Nov. 2004.
- [34] R. LAPASIN, V. LONGO, and S. RAJGELJ, “Thixotropic behaviour of cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 9, no. 3, pp. 309–318, May 1979.
- [35] P. F. G. Banfill, “THE RHEOLOGY OF FRESH CEMENT AND CONCRETE – A REVIEW,” *Proc 11th International Cement Chemistry Congress, Durban*, no. May, 2003.
- [36] J.-Y. Shin, J.-S. Hong, J.-K. Suh, and Y.-S. Lee, “Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 6, pp. 1553–1561, Dec. 2008.
- [37] T. H. Phan, M. Chaouche, and M. Moranville, “Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 10, pp. 1807–1813, Oct. 2006.
- [38] A. Papo and L. Piani, “Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 11, pp. 2097–2101, Nov. 2004.
- [39] N. Mikanovic and C. Jolicoeur, “Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 7, pp. 907–919, Jul. 2008.
- [40] E. Kissa, *Dispersions: characterization, testing, and measurements*. Marcel Dekker, Incorporated, 1999, p. 708.
- [41] T. Zhang, S. Shang, F. Yin, A. Aishah, A. Salmiah, and T. . Ooi, “Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1009–1015, Jul. 2001.
- [42] K. Yamada, “Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase,” *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 3, pp. 375–383, Mar. 2001.
- [43] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, and J. Plank, “Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements,” *Journal of colloid and interface science*, vol. 347, no. 1, pp. 15–24, Jul. 2010.

- [44] Y. Houst, P. Bowen, F. Perche, a Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J. Lemeins, F. Lafuma, R. Flatt, and I. Schober, "Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, no. 10, pp. 1197–1209, Oct. 2008.
- [45] R. Flatt, "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 8, pp. 1169–1176, Aug. 2001.
- [46] R. D. Lundberg, F. E. Bailey, and R. W. Callard, "Interactions of inorganic salts with poly(ethylene oxide)," *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 1563–1577, Jun. 1966.
- [47] F. E. Bailey and R. W. Callard, "Some properties of poly(ethylene oxide)<sup>1</sup> in aqueous solution," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 1, no. 1, pp. 56–62, Jan. 1959.
- [48] R. R. Schweins and K. Huber, "Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions," *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, vol. 5, no. 1, pp. 117–126, 2001.
- [49] J. François, N. D. Truong, G. Medjahdi, and M. M. Mestdagh, "Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: stability in the presence of alkalinoearth cations," *Polymer*, vol. 38, no. 25, pp. 6115–6127, Jan. 1997.
- [50] P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, and F. Lafuma, "Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 260, no. 1–3, pp. 173–182, Jun. 2005.
- [51] R. Schweins and K. Huber, "Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions," *The European Physical Journal E*, vol. 5, no. 1, pp. 117–126, May 2001.
- [52] R. Schweins, P. Lindner, and K. Huber, "Calcium Induced Shrinking of NaPA Chains: A SANS Investigation of Single Chain Behavior," *Macromolecules*, vol. 36, no. 25, pp. 9564–9573, Dec. 2003.
- [53] I. Sabbagh, M. Delsanti, and P. Lesieur, "Ionic distribution and polymer conformation, near phase separation, in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures: small angle X-ray and neutron scattering," *The European Physical Journal B*, vol. 12, no. 2, pp. 253–260, Nov. 1999.
- [54] J. Plank and B. Sachsenhauser, "Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 1, pp. 1–5, Jan. 2009.
- [55] R. G. Winkler, "Structure of polyelectrolyte solutions: influence of salt and chain flexibility," *Macromolecular Symposia*, vol. 211, no. 1, pp. 55–70, Apr. 2004.
- [56] G. H. Kirby, D. J. Harris, Q. Li, and J. A. Lewis, "Poly(acrylic acid)-Poly(ethylene oxide) Comb Polymer Effects on BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticle Suspension Stability," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 2, pp. 181–186, Feb. 2004.

- [57] G. H. Kirby and J. A. Lewis, "Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 9, pp. 1643–1652, Sep. 2004.
- [58] C. Gay, "Comb-like polymers inside nanoscale pores," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 94, no. 1–3, pp. 229–236, Nov. 2001.
- [59] M. Daoud and J. P. Cotton, "Star shaped polymers : a model for the conformation and its concentration dependence," *J. Phys. France*, vol. 43, pp. 531–538, 1982.
- [60] H. J. Kong, S. G. Bike, and V. C. Li, "Effects of a strong polyelectrolyte on the rheological properties of concentrated cementitious suspensions," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 5, pp. 851–857, May 2006.
- [61] M.-H. Zhang, K. Sisomphon, T. S. Ng, and D. J. Sun, "Effect of superplasticizers on workability retention and initial setting time of cement pastes," *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 9, pp. 1700–1707, Sep. 2010.
- [62] A. Lange and J. Plank, "Study on the foaming behaviour of allyl ether-based polycarboxylate superplasticizers," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 2, pp. 484–489, Feb. 2012.
- [63] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, and L. Gauckler, "Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 323, no. 2, pp. 301–12, Jul. 2008.
- [64] Y. Elakneswaran, "Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 340–344, 2009.
- [65] J. Plank and C. Hirsch, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 4, pp. 537–542, Apr. 2007.
- [66] F. Fantinel, J. Rieger, F. Molnar, and P. Hübler, "Complexation of polyacrylates by Ca<sup>2+</sup> ions. Time-resolved studies using attenuated total reflectance Fourier transform infrared dialysis spectroscopy.," *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids*, vol. 20, no. 7, pp. 2539–2542, 2004.
- [67] F. LAFUMA, K. WONG, and B. CABANE, "Bridging of colloidal particles through adsorbed polymers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 143, no. 1, pp. 9–21, Apr. 1991.
- [68] K. WONG, "Intermediate structures in equilibrium flocculation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 153, no. 1, pp. 55–72, Oct. 1992.
- [69] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, and L. Gauckler, "Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 3, pp. 153–162, Mar. 2009.
- [70] S. Pourchet, C. Comparet, L. Nicoleau, and A. Nonat, "Influence of PC superplasticizers on tricalcium silicate hydration.," in *12th International Congress on the Chemistry of Cement - ICCI 2007.*, 2007.



- [71] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, and P.-C. Aïtcin, "Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 1, pp. 79–85, Jan. 2002.
- [72] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. V. Hössle, and W. Seidl, "Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 45–57, 2010.
- [73] J. Plank, Z. Dai, and P. R. Andres, "Preparation and characterization of new Ca–Al–polycarboxylate layered double hydroxides," *Materials Letters*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3614–3617, Dec. 2006.
- [74] J. Plank, Z. Dai, and H. Keller, "Organo-Mineral Phases Formed During Cement Hydration," *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, pp. 399–412, 2007.
- [75] K. Yamada, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 2, pp. 197–207, Feb. 2000.
- [76] C. Li, N. Feng, Y. Li, and R. Chen, "Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 867–873, May 2005.
- [77] H. Uchikawa, D. Sawaki, and S. Hanehara, "Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 2, pp. 353–364, Feb. 1995.
- [78] S. Lv, R. Gao, Q. Cao, D. Li, and J. Duan, "Preparation and characterization of polycarboxymethyl- $\beta$ -cyclodextrin superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 10, pp. 1356–1361, Oct. 2012.
- [79] G. Duan, G. Huang, A. Li, Y. Zhu, and Y. Gong, "A study of supermolecular polarization of comb-like polycarboxylate admixtures synthesized with polyoxyethylene macromolecules," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 174, no. null, pp. 129–134, Oct. 2012.
- [80] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, and N. Lequeux, "A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 1, pp. 166–172, Jan. 2012.
- [81] H.-Y. Cho and J.-M. Suh, "Effects of the synthetic conditions of poly{carboxylate-g-(ethylene glycol) methyl ether} on the dispersibility in cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 891–899, May 2005.
- [82] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, "Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 2, pp. 624–33, Aug. 2009.
- [83] S. Pourchet, S. Liataud, D. Rinaldi, and I. Pochard, "Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 2, pp. 431–439, Feb. 2012.

- [84] F. WINNEFELD, S. BECKER, J. PAKUSCH, and T. GOTZ, “Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 4, pp. 251–262, Apr. 2007.
- [85] B. Felekoglu and H. Sarikahya, “Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 1972–1980, Sep. 2008.
- [86] A. M. Kjeldsen, R. J. Flatt, and L. Bergström, “Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions,” *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 7, pp. 1231–1239, Jul. 2006.
- [87] W. Fan, N. Lequeux, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, and A. Vichot, “synthesis and application of polycarboxylate-based superplasticizers modified by bis-phosphonate groups,” in *Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures*, 2012, p. supplementary paper 142–157.



## Chapitre 2

# Matériaux et méthodes expérimentales



## I. Choix des matériaux

### I. 1. Solutions de polycarboxylates

Quatre polycarboxylates fournis par la société CHRYSO, et notés A, B, C et D, ont été étudiés. Ils possèdent une structure dite en forme de peigne, dont la chaîne principale est constituée de fonctions carboxylates (n) et d'unités methacrylates porteuses de chaînes latérales polyoxyde d'éthylène (PEO) (m), qui seront ultérieurement appelées groupements esters. La structure moléculaire correspondante est représentée en Figure 2-1.

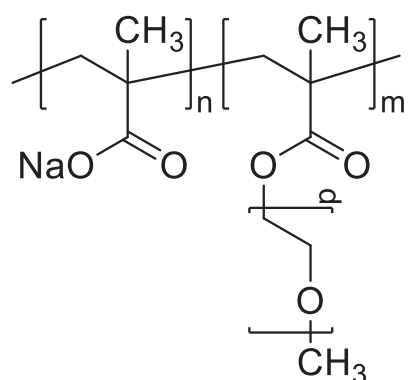
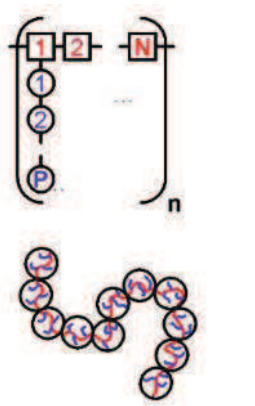


Figure 2-1: Structure moléculaire des polycarboxylates étudiés

Le ratio de groupements esters greffés  $[m/(n+m)]$  augmente entre les polycarboxylates A et D et sont respectivement égaux à 10-20-30 et 40% pour les polycarboxylates A, B, C et D. La longueur des chaînes POE (p) est quant à elle fixée à  $2000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les différents paramètres structuraux (fournis par la société CHRYSO) sont présentés dans le Tableau 2-1.

Tous ces polymères se présentent sous la forme de solutions aqueuses de concentrations connues. La quantité d'eau introduite avec le polycarboxylate sera prise en compte dans le calcul des masses de façon à ce que les dosages soient exprimés en pourcentage de polycarboxylate par rapport à la masse de ciment. Cette quantité d'eau introduite par la solution de polycarboxylate sera également prise en compte conserver un rapport eau/ciment (E/C) constant entre toutes les formulations.

Tableau 2-1: Paramètres structuraux des polycarboxylates étudiés

Polycarboxylate	A	B	C	D
Ratio en groupements esters (%)	10	20	30	40
 <p>n: Nombre de segments sur la chaîne principale</p> <p>N : Nombre de monomères sur la chaîne principale</p> <p>P: Nombre de monomères sur les chaînes latérales</p>	5	10	15	20
Mw théorique (g.mol <sup>-1</sup> )	14300	24300	34300	44300
Rayon hydrodynamique (R <sub>H</sub> ) NaOH (0,1 mol.L <sup>-1</sup> )	9,3	12,3	12,5	14

## I. 2. Poudres de ciment

Le ciment étudié est un CEM I 52,5N fourni par la société Calcia, dont les caractéristiques (commerciales) sont présentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2: Caractéristiques du ciment utilisé (données commerciales)

Caractéristiques chimiques	Caractéristiques physiques		Caractéristiques complémentaires		
Clinker >95%	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3650	Teinte L	59	
C <sub>3</sub> A 8%	Résistance mécanique sur mortier (CEN en MPa)	1 jour 19	Début de prise sur mortier (NF EN 197-01)		
C <sub>3</sub> S 70%			7 jours 32	à 5°C 6h00	à 20°C 3h20
C <sub>2</sub> S 10%			28 jours 65	à 30°C 1h50	
SO <sub>3</sub> 3,5%					
Na <sub>2</sub> O eq. 0,37					

### I. 3. Poudre de kaolin

Le kaolin utilisé est un kaolin commercial fourni par Imerys sous le nom de Paraplate. Comme le montre le Tableau 2-3, le kaolin utilisé est essentiellement composé de kaolinite. En effet, les valeurs de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont proches des valeurs théoriques de la kaolinite pure. Les quelques impuretés sont liées à la présence de minéraux tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), la goethite ( $\text{FeOOH}$ ), l'anatase ou le rutile ( $\text{TiO}_2$ ), et l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ).

Tableau 2-3: Composition chimique du kaolin utilisé

Oxyde	Teneur (%)
$\text{SiO}_2$	45,75
$\text{Al}_2\text{O}_3$	40,1
$\text{TiO}_2$	0,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,55
$\text{MgO}$	0,24
$\text{CaO}$	0,06
$\text{Na}_2\text{O}$	0,06

## II. Méthodologies expérimentales

### II. 1. Fabrication du métakaolin

Le métakaolin est synthétisé à partir du kaolin, qui est préalablement pulvérisé pendant quelques secondes, puis calciné à  $800^\circ\text{C}$  pendant 2 heures avec une rampe de chauffe de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  avec un four Lenton. La décristallisation du composé est vérifiée par diffraction des rayons X avec un appareil de la marque Bruker équipé d'un goniomètre muni d'une rotation instrumentée en  $\theta$ . La comparaison des diffractogrammes, présentés en Figure 2-2, montre la disparition des pics initialement présents dans le kaolin.



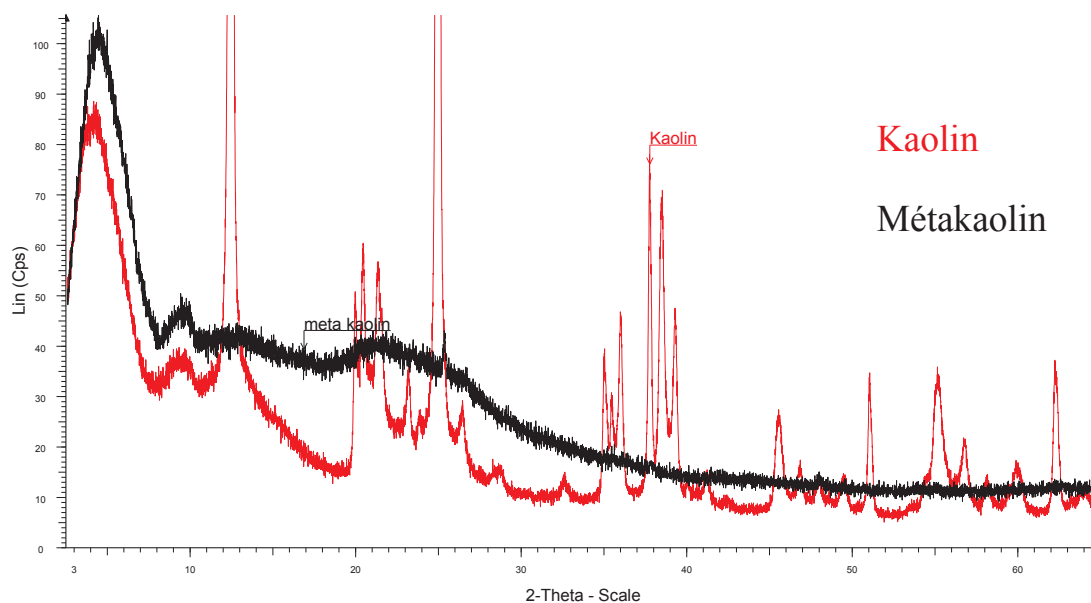
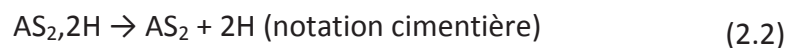
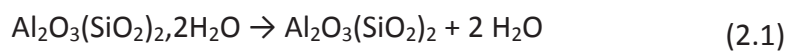


Figure 2-2: Diffractogrammes du kaolin et du métakaolin synthétisé

En effet, dans cette gamme de température le matériau subit une déshydratation, représentée en équations (2.1) et (2.2) et devient totalement amorphe.



## II. 2. Préparation des pâtes

Le système d'agitation est constitué d'une pôle ancre tordue fixée à un malaxeur SS 30, Stuart et d'un bécber de 500 ml en inox dans lequel sont introduits l'eau déminéralisée et le polycarboxylate. Le ciment est pesé dans un récipient intermédiaire. Le temps zéro de la pâte correspond au moment où le ciment est mis en contact avec l'eau. La pâte reste constamment sous agitation jusqu'aux analyses. Toutes les pâtes ont été formulées pour 200g de ciment, avec un ratio eau/ciment (E/C) de 0,5 (intégrant la quantité d'eau apportée par l'adjuvant), et analysées après 20 minutes d'agitation. Le rapport E/C fixé correspond à la quantité d'eau minimale pour laquelle l'homogénéisation de la pâte est encore possible par le système d'agitation utilisé. Au niveau applicatif, ce rapport correspond plus à la gamme employé pour les bétons auto-plaçant (BAP) que pour les bétons haute-performance (BHP) dont ce rapport est généralement inférieur à 0,4. La conservation du rapport E/C pour les

différents dosages est donc cohérente avec le rapport E/C fixé pour l'étude. Les polycarboxylates ont été étudiés à des dosages en masse pouvant atteindre 1% par rapport à la masse de ciment. Ces taux sont proches de ceux habituellement employés dans l'industrie cimentaire.

## **II. 3. Caractérisations granulaires**

### **II. 3. 1. Granulométrie laser**

La caractérisation dimensionnelle des poudres (ciments et métakaolin) et des pâtes a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser LS230, Beckman Coulter. Le principe de cette technique repose sur la diffraction de la lumière lorsque celle-ci entre en interaction avec une particule. En effet, la variation d'indice entre la particule et le milieu entraîne une réfraction du faisceau incident (monochromatique) dont l'angle de déviation est considéré comme uniquement dépendant du rayon de la particule. Plus la taille de la particule augmente et plus elle a tendance à diffracter la lumière vers de faibles angles comparé au rayon incident. A l'inverse, plus la taille de la particule est petite et plus l'angle de déviation du faisceau par rapport au faisceau incident est important. Cet appareil est également équipé d'un dispositif PIDS (Polarisation Intensity Differential Scattering) qui permet d'étendre la plage d'analyse à des dimensions pouvant descendre jusqu'à 40 nm. Ainsi la plage granulométrique s'étend de 40 nm à 2 mm. Le modèle optique créé permettant d'utiliser le système PIDS pour les poudres et pâtes de ciment a été calculé pour un indice de réfraction de partie réelle de 1,7 et partie imaginaire de 1. L'indice de réfraction utilisé pour les poudres de métakaolin possède une partie réelle de 1,55 et une partie imaginaire de 0,1.

Le temps d'analyse est de 1 minute pour tous les liquides porteurs employés. Les courbes obtenues s'expriment en % volumique et l'aire totale de chacune d'entre elles est normalisée.

Les distributions granulométriques sont représentées en mode différentiel. D'autre part, la représentation en volume est plus adaptée aux systèmes polydisperses que les modes de représentation en nombre ou en surfacique, car ces derniers surestiment beaucoup trop les plus fines particules. La représentation volumique, qui est la plus usitée, tend à surestimer

quant à elle, les plus grosses particules. En effet, si on considère deux particules dont le diamètre diffère d'un facteur dix, leur influence sur le pourcentage volumique détecté sera  $10^6$  fois plus importante pour la plus grosse des deux particules. Cet effet est toutefois modéré par le nombre de particules mises en jeu, beaucoup moins important que les plus fines.

### II. 3. 2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des particules (unitaires et agglomérats) a été mise en évidence en utilisant un microscope électronique à balayage environnemental haute résolution FEI QUANTA 200 FEG. Une méthode de préparation spécifique à l'observation de la structure des agglomérats, présentée en Figure 2-3, a été mise au point. Ce mode de préparation consiste à diluer 1% massique de la pâte dans un liquide (eau déminéralisée ou éthanol) et de soumettre la suspension à une agitation ménagée pendant une minute. Une goutte de cette suspension est ensuite déposée sur une goutte du liquide porteur déjà disposée sur une lame de verre. L'excédent d'eau est absorbé de façon à entraîner derrière lui un gradient de concentration et de taille de particules, en minimisant fortement la destruction des agglomérats formés. Dans ces conditions, on peut observer à la périphérie de la goutte les particules les plus fines, alors que les particules les plus volumineuses restent localisées vers le centre de la goutte. Cependant à mi-distance entre la périphérie et le centre de la goutte, on peut encore distinguer dans une zone assez concentrée, des particules de taille un peu plus importantes.

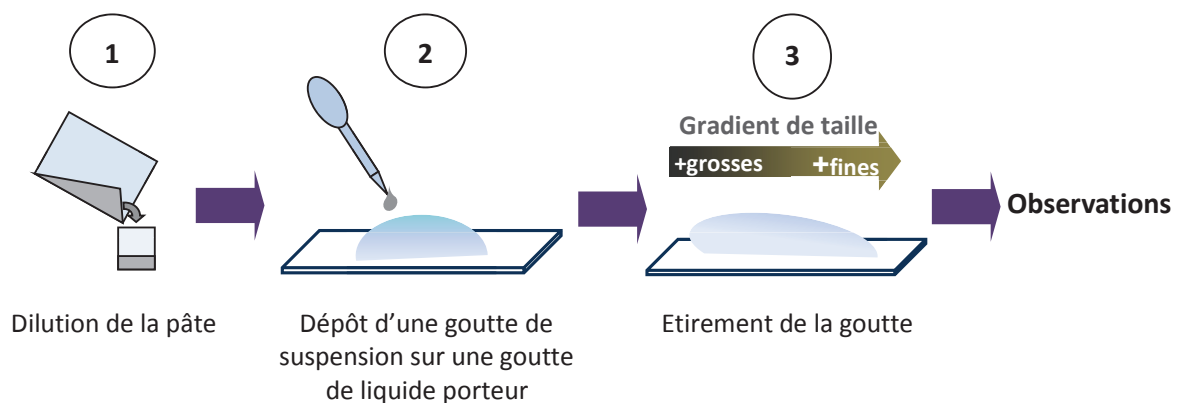


Figure 2-3: Préparation des échantillons pour l'observation des agglomérats au MEB

Comme le montre la Figure 2-4, les zones d’observations sont localisées vers la périphérie de la goutte de façon à ce que les particules soient suffisamment éloignées les unes des autres pour que les amas de particules observés puissent être considérés comme des agglomérats.

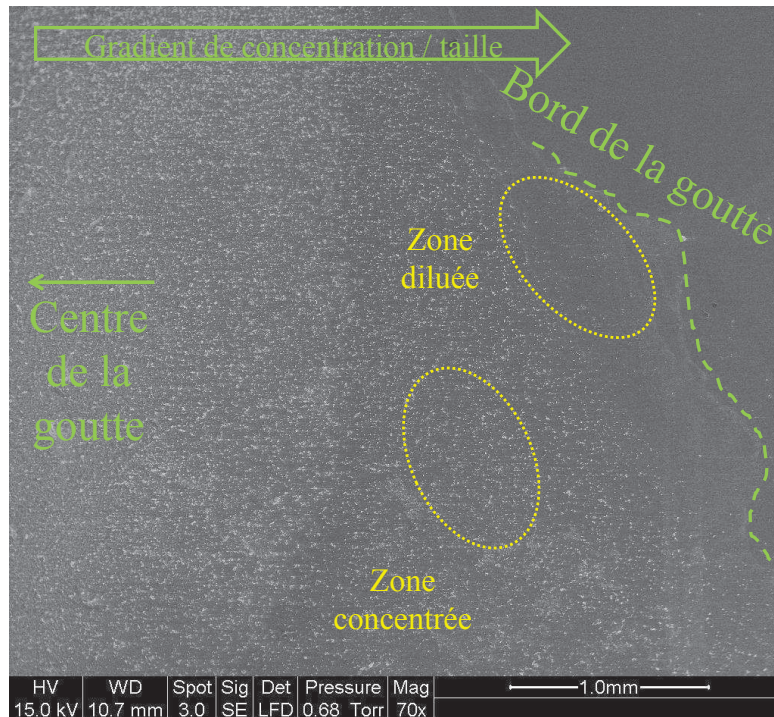


Figure 2-4: Zones d'analyse pour la détermination de la morphologie des particules unitaires et agglomérats présents dans la pâte

Deux zones d’analyses ont été sélectionnées : une zone dite « diluée » située au bord de la goutte permet de caractériser les plus petites particules unitaires ou agglomérats ; la zone dite « concentrée » permet d’observer des particules unitaires ou agglomérées de taille plus importante. Cette technique permet de différencier les différents types d’agglomérats, cependant elle ne permet pas d’observer toute la plage granulométrique de la suspension car les particules de taille trop importante ne sont pas entraînées et restent au centre de la goutte. Dans cette zone, les particules sont déposées les unes sur les autres et il n’est pas possible de différencier les agglomérats des particules unitaires.

#### II. 4. Stabilité physicochimique

Les analyses de stabilité physicochimique ont été réalisées sur des pâtes diluées à 30% massique dans l’eau déminéralisée, ce qui correspond à une fraction volumique de 12%.

Dans ces conditions, le comportement à la sédimentation peut être étudié tout en restant dans une concentration en solide proche de celle de la pâte élaborée. Les suspensions ainsi diluées ont été homogénéisées par agitation magnétique modérée durant une minute. Les mesures de stabilité ont été réalisées par un Turbiscan MA2000 de la société Formulacion. Cet appareil a été développé pour détecter des phénomènes d'instabilité naissants dans des dispersions concentrées (émulsions et suspensions). La possibilité de travailler sur des matériaux concentrés (jusqu'à 20% volumique pour des suspensions) permet de prendre en compte les interactions interparticulaires. Le principe de cette technique est basé sur la détection des flux lumineux transmis et rétrodiffusés par la suspension en fonction de la position (hauteur) dans la colonne de sédimentation. Pour cela, l'appareil est composé d'une tête de détection qui balaye en hauteur l'échantillon contenu dans un tube en verre. Les intensités alors détectées à 0° et 135° du faisceau incident d'une longueur d'onde de 850 nm, avec un pas de 40µm (Figure 2-5).

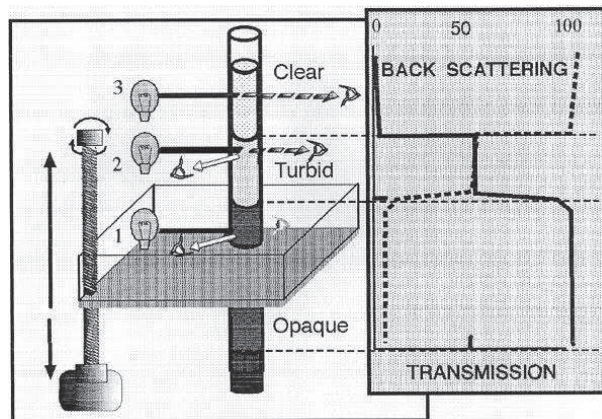


Figure 2-5: Principe de mesure du Turbiscan MA 2000 [1]

La relation entre intensité lumineuse rétrodiffusée et paramètres mésostructuraux comme la fraction volumique ou le diamètre moyen des particules est représentée en équations (2.3) et (2.4) [1], [2].

$$BS \approx 1/\lambda^* \quad (2.3)$$

$$\lambda^*(\Phi, d) = 2d/[3\Phi(1-g)Q_s] \quad (2.4)$$

BS étant l'intensité de lumière rétrodiffusée (%),  $\lambda^*$  est le libre parcours moyen des photons, d est le diamètre moyen des particules,  $\Phi$  est la fraction volumique, g facteur de symétrie,  $Q_s$

l'efficacité d'extinction (Les deux derniers paramètres provenant de la théorie de Lorentz-Mie).

De la même façon, les équations (2.5) et (2.6) présentent la relation entre ces mêmes paramètres mésostructuraux et l'intensité lumineuse transmise.

$$Tr \approx \exp[-r_i/\lambda] \quad (2.5)$$

$$\lambda = 2d/(3\Phi Q_s) \quad (2.6)$$

$$\text{Avec } \lambda = \lambda^*/(1-g) \quad (2.7)$$

Par superposition des profils ainsi obtenus au cours du temps, il est possible de détecter les changements de taille des particules (dispersion, agglomération) ou leur migration dans la colonne (sédimentation). Dans ces travaux, la stabilité des suspensions a été étudiée à 25°C. Le temps d'analyse étant fixé à 40 minutes avec deux minutes d'intervalle entre chaque balayage.

## II. 5. Comportement rhéologique

La caractérisation du comportement rhéologique en écoulement a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, TA Instrument®) à une température constante de 25°C, avec une géométrie de type vane (diamètre 28mm, hauteur 42mm). Avant l'essai, chaque échantillon subit un pré-cisaillement de 50 s<sup>-1</sup> pendant 30 secondes, puis un balayage en gradient de vitesse variant de 5 à 125 s<sup>-1</sup> en *steady state flow*. La contrainte seuil est déterminée à partir de l'application du modèle de Bingham sur la plage 30 à 125 s<sup>-1</sup>. Chaque formulation de pâte est analysée sur au minimum 5 échantillons.

## II. 6. Adsorption de l'adjuvant

La quantité de polycarboxylate adsorbée est déterminée par la méthode de déplétion. En effet, la quantité de polymère adsorbée est obtenue par la différence entre la quantité initialement introduite et celle non consommée, restant dans la solution interstitielle.

Pour se faire, les masses d'eau et de polycarboxylate à peser pour chaque formulation ont été calculées de façon à prélever 10 mL de cette solution avant l'introduction du ciment. La quantité ainsi mesurée correspond à la concentration initiale. Après les 20 minutes de malaxage, la pâte est prélevée et centrifugée à 5000 tr/min pendant 2 minutes. La solution interstitielle récupérée dans le surnageant est séparée des particules par un filtre millipore à 0,20µm et neutralisée à l'acide chlorhydrique concentré. Cette solution sera analysée pour déterminer la concentration de polymère non adsorbée. Pour les analyses couplées avec les mesures de stabilité, la pâte est préalablement diluée dans les mêmes conditions (à savoir 30% dans l'eau déminéralisée) et le surnageant est extrait après 40 minutes de sédimentation. Dans ce cas, il est directement filtré et acidifié. La comparaison des valeurs obtenues sur pâte « concentrée » et diluée permet également de donner des informations sur l'influence de la dilution (dans ces proportions) sur la désorption des polycarboxylates.

Deux techniques analytiques ont été utilisées pour quantifier les polycarboxylates : la mesure du carbone organique total (COT), généralement utilisée dans la littérature, et la pyrolyse-GC/MS qui a fait l'objet d'un développement spécifique dans le chapitre 5.

### **II. 6. 1. Mesure du carbone organique total (COT)**

L'analyseur COT utilisé dans cette étude est un TOC-VCPN de la société Shimadzu. Cette technique analytique, très utilisée pour ce type d'application, n'est pas une mesure spécifique au polycarboxylate mais quantifie le carbone issu de toutes provenances. Cependant, les ciments contiennent déjà à l'origine des composés organiques, notamment des agents de mouture incorporés pour faciliter le broyage du Clinker. Pour s'affranchir du carbone apporté par les agents de mouture, le ciment non adjuvanté (sans polycarboxylate) est également analysé et la valeur de COT correspondante (considérée comme correspondante à la quantité d'agents de mouture) est soustraite de la valeur obtenue pour les pâtes adjuvantées. Dans ce cas, on pose l'hypothèse que la quantité d'agents de mouture présente dans la solution interstitielle est la même pour toutes les formulations analysées.

## II. 6. 2. Analyse en Py-GC/MS

### II. 6. 2. 1 Présentation de la méthode

La solution à analyser, extraite à partir de la pâte et contenant du TMAH, est injecté à l'aide d'une seringue de précision dans un tube d'analyse en quartz rempli de laine de quartz. Le tube laissé toute une nuit à sécher, est ensuite introduit dans le pyrolyseur et placé sous courant d'hélium. Une montée à haute température (600 ou 900°C), qui se fait de façon quasiment instantanée (flash) et qui est maintenue durant 15 secondes, permet la dégradation des molécules organiques présentes dans le tube. Les molécules formées sont ensuite transférées par le biais d'une ligne de transfert maintenue à 270°C, vers une colonne de chromatographie où celles-ci sont séparées en fonction de leur nature chimique. En sortie de colonne ces molécules sont analysées par un détecteur à spectrométrie de masse. Le mode opératoire utilisé est décrit par la Figure 2-6.

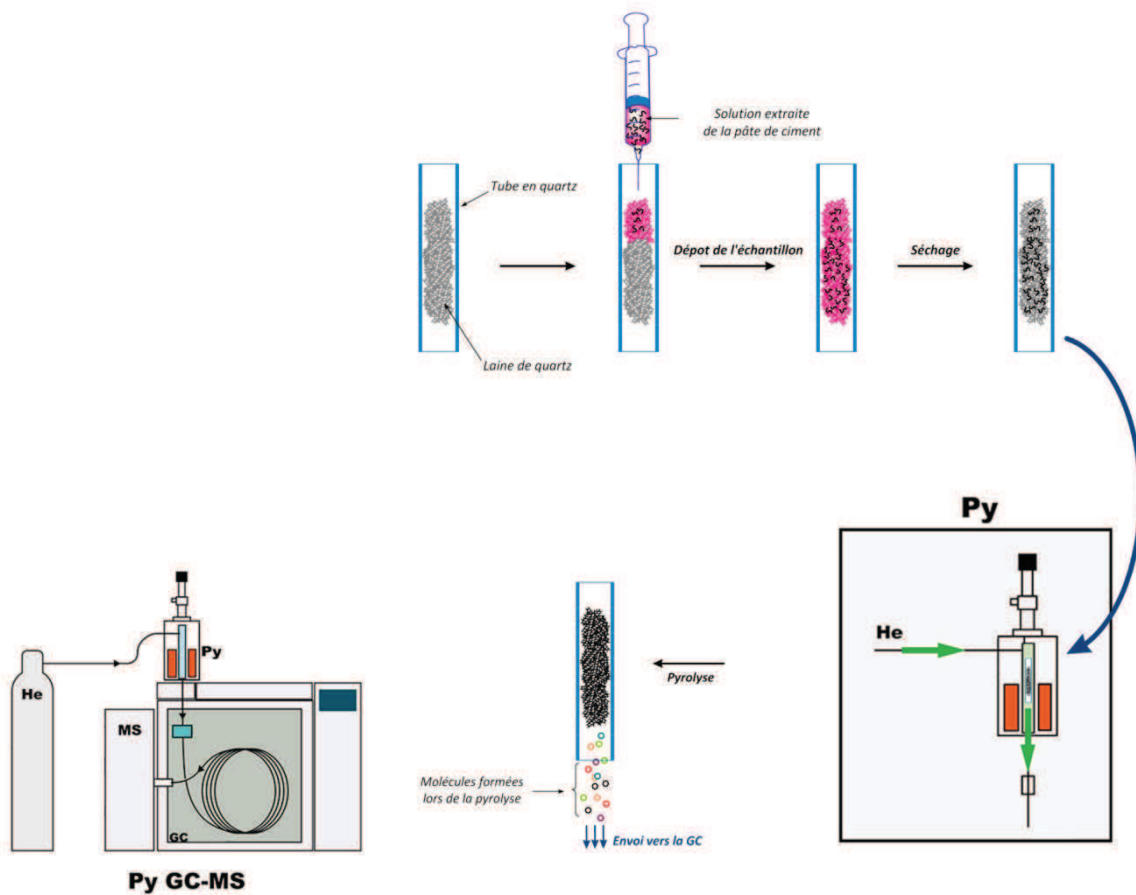


Figure 2-6: Principe du couplage pyrolyse-chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (Py-GC/MS)



### **II. 6. 2. 2 Paramètres expérimentaux**

Un Pyroprobe 5000 pyrolyser (CDS analytical) a été utilisé pour pyrolyser les échantillons dans un environnement d'hélium. Ce pyrolyseur est équipé pour la chauffe d'un filament en platine. Le tube contenant l'échantillon à analyser (procédure décrite dans la Figure 2-6) est introduit dans la chambre de pyrolyse du Py-GC/MS. L'échantillon a été ensuite chauffé à 600°C (ou 900°C) pendant 15 secondes. Le pyroprobe est connecté à une chromatographie gazeuse modèle GC-450 (Varian) via une ligne de transfert chauffée à 270°C. La température du four de GC est initialement maintenue à 70°C pendant 5 secondes, puis montée jusqu'à 250°C avec une rampe de 10°C.min<sup>-1</sup>. La colonne utilisée est une colonne Varian VF-5ms (30 m x 25 mm) et l'hélium (1mL.min<sup>-1</sup>) a été utilisé comme gaz vecteur. Un split de 50 est utilisé au niveau de l'injecteur de la GC.

# Références bibliographiques

- [1] O. Mengual, “TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis,” *Talanta*, vol. 50, no. 2, pp. 445–456, Sep. 1999.
- [2] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, and P. Snabre, “Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 152, no. 1–2, pp. 111–123, Jul. 1999.



## Chapitre 3

Influence des polycarboxylates sur  
l'état de dispersion des particules de  
ciment

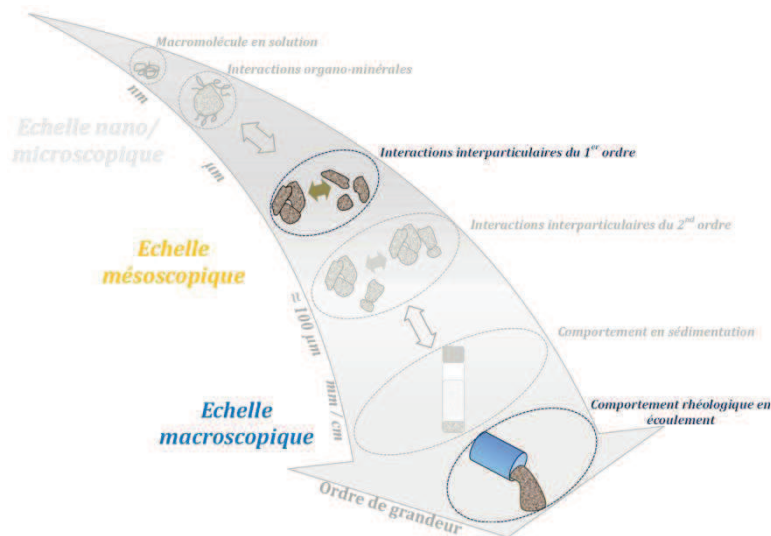
- Etude en milieu dilué -



# Introduction

La majorité des études portant sur les superplastifiants relie directement leur efficacité à leur adsorption sur les particules minérales et au comportement rhéologique des matériaux dans lesquels ils sont incorporés [1–4]. Les aspects granulaires sont peu abordés [5–10], et il n'existe que peu de travaux développant une approche morpho-granulométrique à l'échelle mésoscopique basée sur la granulométrie laser et la microscopie électronique à balayage (MEB) [11–13]. Ces études appréhendent la caractérisation de la taille, de la forme des particules ainsi que, de façon qualitative, les phénomènes de dispersion/agglomération et les transferts de matière associés [14], [15].

Ce chapitre porte sur l'identification et la caractérisation des particules et de leur état de dispersion au sein de la pâte cimentaire et la mise en évidence de l'influence des polycarboxylates à cette échelle. Ainsi ce sont les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre (c'est-à-dire la formation d'agglomérats) qui sont ici étudiées.



Les différents types de populations (particules unitaires ou agglomérées) ont donc été caractérisés en milieu dilué, de façon à négliger l'influence des voisins lorsque ces entités baignent dans la pâte. Dans ce chapitre, comme au cours de toute l'étude, les pâtes cimentaires ont été appréhendées dans toute leur complexité. En effet, la caractérisation directe de la pâte de ciment, permet de prendre en compte les éventuels effets de synergie ou d'antagonisme pouvant intervenir dans un système aussi hétérogène, tant d'un point de

vue chimique que granulaire, et qui ne peuvent être intégrés en travaillant sur des poudres modèles. La réactivité chimique du ciment a notamment été intégrée fixant l'échéance des différents types de caractérisation pendant la phase dormante, qui correspond à une période de faible réactivité du ciment. Cette période a donc été préalablement déterminée.

Une étude comparative entre la microscopie électronique à balayage et la granulométrie laser, a été utilisée pour identifier les populations granulométriques présentes dans la poudre et dans la pâte cimentaire au jeune âge. Ces deux systèmes ont été comparés pour identifier les modifications mésostructurales engendrées par la formulation de la pâte. L'influence du liquide porteur au cours de l'analyse en granulométrie laser a préalablement été mise en évidence de façon à choisir le milieu le plus approprié. Dans un second temps, l'influence de polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules de ciment a été étudiée. Les distributions granulométriques des pâtes incorporant ces polycarboxylates ont été comparées à celle de la pâte non adjuvantée, qui sert de système de référence afin de mettre en évidence les transferts de matière, associés aux phénomènes d'agglomération ou de dispersion provoqués par la présence de polycarboxylate. Enfin, l'influence des polycarboxylates sur les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre a ensuite été mise en relation avec le comportement rhéologique en écoulement de la pâte, ici caractérisé par la valeur de la contrainte seuil.

## I. Caractérisation granulaire des poudres de ciment et choix du milieu analytique

L'objectif de ce chapitre consiste à caractériser l'organisation mésostructurale des poudres et pâtes à l'échelle des particules, par analyse qualitative et semi-quantitative des particules unitaires et des agglomérats. Les interactions interparticulaires étant conditionnées par l'interphase particule-milieu porteur, il est nécessaire de sélectionner, dans un premier temps, un milieu analytique adapté à cette démarche pour l'obtention des distributions granulométriques. Dans cette optique, différents milieux porteurs ont été utilisés :

- l'air, correspondant au milieu environnant de la poudre à l'état pulvérulent,
- l'éthanol (à 96% de pureté), qui avec l'air est couramment utilisé en granulométrie laser dans l'industrie, dans le but de s'affranchir de la réactivité du matériau,
- un liquide interstitiel synthétique (composition fournie par la société CHRYSO :  $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O} = 2,1 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 = 8,7 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\text{NaOH}$  (solution à 50%) =  $14,1 \text{ g.L}^{-1}$ ) correspondant à l'environnement des particules lorsqu'elles sont dispersées dans une pâte cimentaire de rapport E/C de 0,4,
- l'eau déminéralisée.

Les caractéristiques physicochimiques des milieux liquides utilisés sont représentées en Tableau 3-1. Les caractéristiques de l'eau sont impactées par la présence de l'échantillon (la gamme de concentration indiquée dans le tableau correspond à celle introduite en granulométrie laser). En effet, dès lors que le ciment est en contact avec l'eau, ce dernier libère des ions en solution qui font augmenter le pH et la conductivité ionique. Il ne s'agit donc plus d'eau « déminéralisée » à proprement parlé mais nous continuerons d'utiliser ce terme dans la suite de ce manuscrit. Sa conductivité ionique étant de  $0,28 \text{ mS.cm}^{-1}$ , elle reste très inférieure à celle du liquide interstitiel pour lequel elle a été mesurée à  $61,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Ce dernier milieu étant déjà sursaturé en ions, ses caractéristiques physicochimiques ne dépendent pas de la quantité d'échantillon introduite.



Tableau 3-1: Caractéristiques des milieux liquides utilisés en granulométrie laser

	Eau déminéralisée	Liquide interstitiel synthétique	Ethanol
<b>pH</b>			
Milieu seul	5,5	13	/
Echantillon analysé (conc. en particules : 0,01-0,1g.L <sup>-1</sup> )	10,6	13	/
Pâte cimentaire E/C = 4 à 20 min (mesuré dans la pâte)	13	/	/
<b>Conductivité ionique (mS.cm<sup>-1</sup>)</b>			
Milieu seul	0,01	61,2	/
Echantillon analysé	0,28	61,2	/
Pâte cimentaire E/C = 4 à 20 min (mesuré dans la pâte)	14	/	/
<b>Paramètres de Hansen (MPa<sup>1/2</sup>) [16]</b>			
$\delta_d$ : forces de dispersion de London	15,5	/	15,8
$\delta_p$ : forces polaires de Keesom	16,0	/	8,8
$\delta_h$ : liaisons hydrogènes	42,3	/	19,4

Ce tableau présente également les paramètres de Hansen de l'eau et de l'éthanol. Le concept de paramètre de solubilité a été introduit au début du XX<sup>ème</sup> siècle par Joël Hildebrand qui a défini le paramètre de solubilité global d'une substance comme la racine carrée de l'énergie de cohésion par unité de volume. Dans les années soixante, Hansen a dissocié ce paramètre en trois composantes, issues des forces de cohésions présentées en partie II.1 du chapitre 1. Ces paramètres sont : les forces dispersives de London  $\delta_d$ , les forces de polarité de Keesom  $\delta_p$ , et les forces de liaison hydrogène  $\delta_h$ . Les forces de Debye quand a elles sont négligées dans cette approximation. Pour que deux liquides soient miscibles entre eux, ou qu'un solide soit soluble dans un liquide, il faut que leurs paramètres de solubilité soient proches [16]. Ce concept a ensuite été étendu à la dispersion de particules minérales (pigments) dans des milieux liquides [17].

Comme le suggèrent les valeurs présentées dans le tableau, l'eau déminéralisée et l'éthanol sont deux milieux très polaires, l'eau possédant cependant des composantes polaires ( $\delta_p$  et  $\delta_h$ ) deux fois plus importantes que celles de l'éthanol. Hansen a répertorié les valeurs de ces

paramètres pour quelques pigments inorganiques qui sont présentées ici à titre indicatif puisque nous ne possédons pas celles du ciment [16]. On remarque que les valeurs pour  $\delta_p$  et  $\delta_h$  de ces minéraux sont respectivement de 8 et 15. Ces valeurs, pouvant correspondre à d'autres types de minéraux, sont élevées et dans le même rapport. Elles sont également comparables aux valeurs mesurées pour l'éthanol et l'eau.

Au cours de l'étude, deux lots de ciment, notés 1 et 2, ont été utilisés. Les caractérisations chimiques et granulaires ont été réalisées sur les deux lots afin d'intégrer aux interprétations les éventuelles variations granulométriques et de composition liées au changement de lot. Les distributions granulométriques obtenues dans les différents milieux porteurs utilisés sont représentées en Figure 3-1.

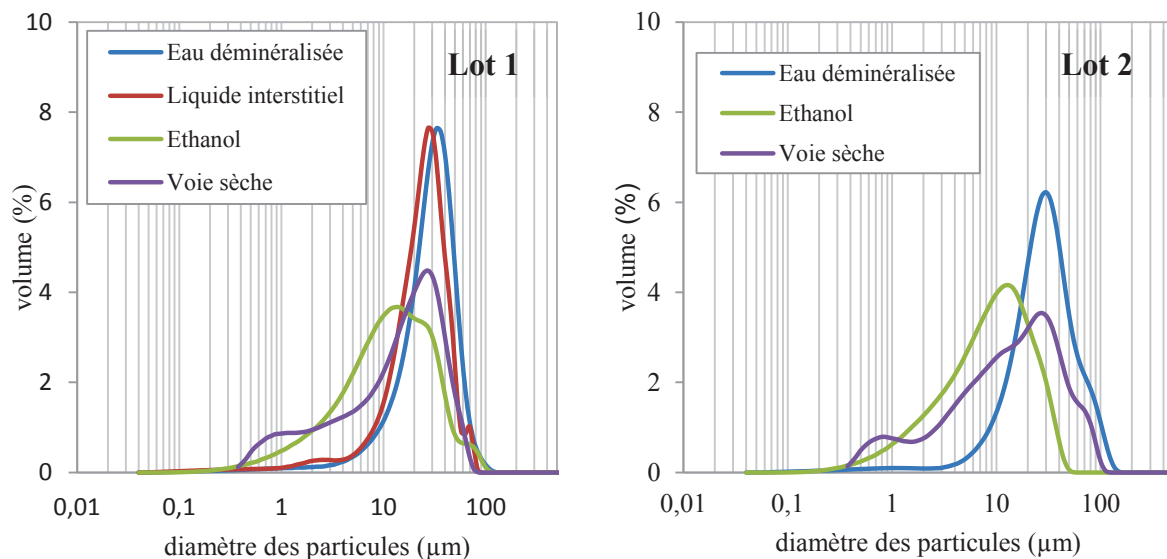


Figure 3-1: Distributions granulométriques des poudres de ciment étudiées dans différents milieux porteurs

Les poudres de ciment sont des systèmes très polydisperses. En effet, leurs étalements granulaires s'étendent de dimensions submicroniques (plus petites particules analysées : 300-400 nm) à la centaine de microns dans tous les milieux utilisés. Les distributions sont plutôt bimodales (mode principal à une trentaine de microns et un mode secondaire à 2-3 microns). Pour la voie sèche ces deux modes peuvent être décalés vers de plus petites dimensions pour les deux lots (respectivement 15 et 0,8  $\mu\text{m}$ ). Il n'y a donc pas de différences notables entre les deux lots.

Les milieux aqueux (eau déminéralisée et solution interstitielle) sont équivalents, la force ionique et le pH du milieu n’influencent donc pas l’allure de la distribution granulométrique. En effet, les mesures de reproductibilité, présentées en Figure 3-2, montrent que l’analyse n’est pas parfaitement reproductible. Cette variabilité est liée à l’importante hétérogénéité granulaire du matériau et à la faible quantité d’échantillon nécessaire pour faire une analyse (0,01 à 0,1 grammes de solide par litre de liquide porteur).

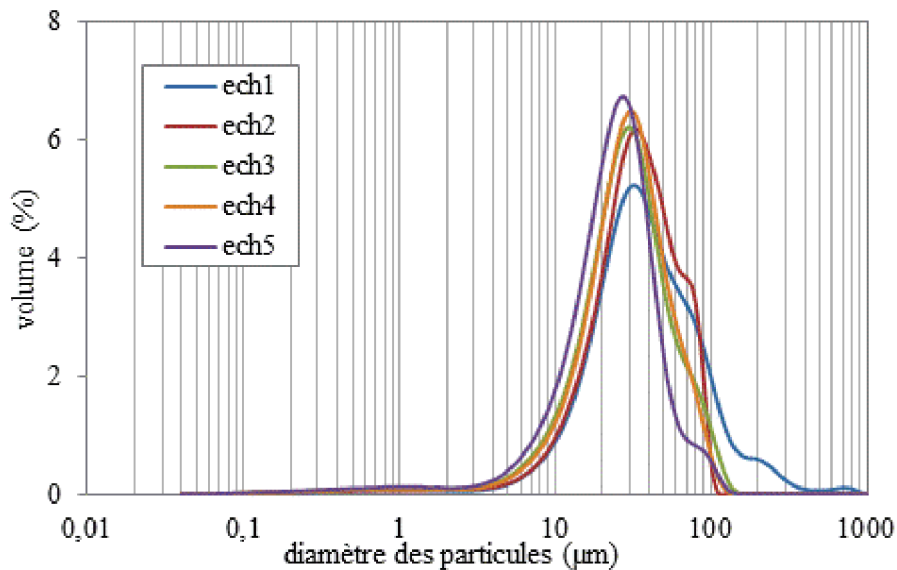


Figure 3-2: Reproductibilité de la mesure de granulométrie réalisée dans l'eau déminéralisée pour le lot 2

Les milieux aqueux sont également les milieux les plus agglomérants, avec une valeur de mode proche de 30µm. L'éthanol et l'air sont plus dispersants, avec un décalage du mode principal vers 15 µm et l'étalement de la distribution qui s'éloigne de la gaussienne au profit des plus faibles dimensions avec l'augmentation du pourcentage volumique des particules microniques et submicroniques. La comparaison de ces deux dernières distributions permet d'ailleurs de mettre en évidence la participation des plus fines particules dans la formation d'agglomérats à l'état pulvérulent. En effet, on constate la disparition d'une partie de la population granulométrique dans l'éthanol, entre les deux points situés aux environs de 2 µm et 20 µm, au profit de particules dont le diamètre est supérieur à 20 µm en comparaison de l'analyse réalisée en voie sèche.

D'autre part, il a été vérifié que la « disparition » d'une partie de la population inférieure à la vingtaine de microns lorsque les milieux aqueux sont comparés à l'alcool et l'air ne résulte pas d'un phénomène de dissolution des particules les plus petites. Pour cela, les évolutions des pourcentages d'obscurité et de PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering) ont été suivies pour la poudre mise en suspension dans l'eau déminéralisée (cas le plus favorable de dissolution) et laissée sous agitation pendant plusieurs heures. Ces pourcentages traduisent la concentration en particules dans le liquide porteur (et notamment celle des particules submicroniques pour le pourcentage de PIDS). Cette dernière ne doit être ni trop importante pour éviter les phénomènes de diffusion multiple, ni trop faible pour que le nombre de particules détectées soit suffisamment important, cela de façon à obtenir une distribution granulométrique représentative de l'échantillon et un signal suffisamment important pour être détecté. Les bornes de ces pourcentages sont comprises entre 8 et 12% pour le pourcentage d'obscurité en diffraction et entre 45 et 55% pour le pourcentage de PIDS en diffusion. Les valeurs obtenues et les zones optimales sont représentées en Figure 3-3a.

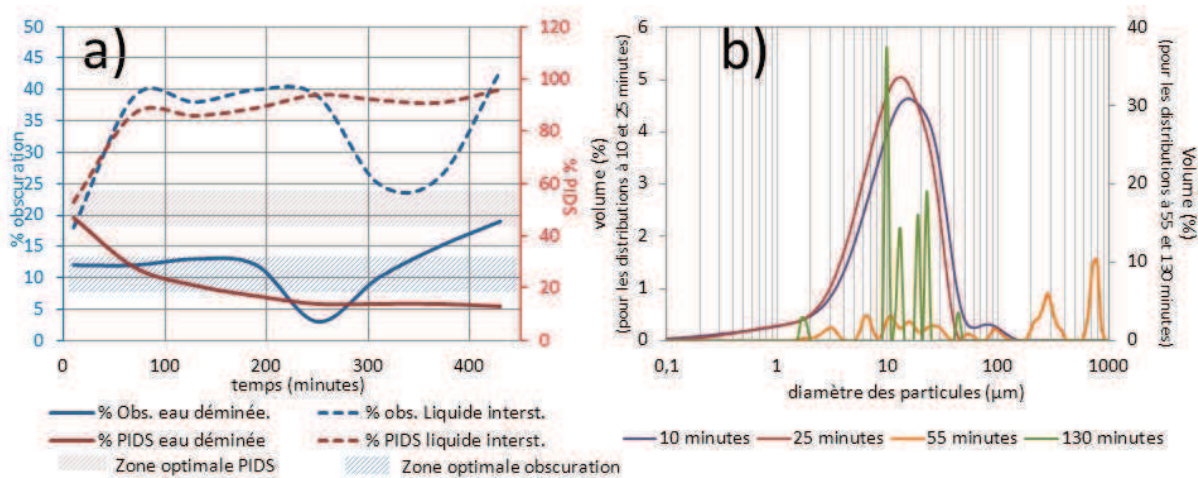


Figure 3-3: Evolution a) des pourcentages d'obscurité en diffraction et de PIDS b) de la distribution granulométrique, au cours du temps lorsque la poudre est diluée dans l'eau déminéralisée

Les évolutions des pourcentages d'obscurité et de PIDS dépendent du milieu aqueux dans lequel est analysé l'échantillon. En effet, ils augmentent d'abord (sur environ 80 minutes), puis se stabilisent dans le liquide interstitiel, alors qu'ils diminuent ou restent stables au cours du temps dans l'eau déminéralisée. Les évolutions constatées dans le liquide interstitiel peuvent s'expliquer par la précipitation d'hydrates provoquée par la dissolution

des phases du ciment dans un milieu déjà sursaturé en ions. Ces phénomènes de précipitation augmentent donc la « concentration » en particules et donc les pourcentages de PIDS et d'obscuration. Dans l'eau déminéralisée le pourcentage de PIDS diminue d'abord pendant les 80 premières minutes, traduisant la dissolution des particules les plus fines, suivi d'une diminution du pourcentage d'obscuration à partir de 200 minutes traduisant la dissolution de particules de tailles plus importantes. Cependant, les distributions à 10 minutes et 25 minutes présentées en Figure 3-3b sont équivalentes, ce qui suggère que les phénomènes de dissolution sont négligeables pendant cette période.

Le temps d'analyse étant fixé pour notre étude à une minute, on peut donc considérer qu'il n'y a pas de modification significative de la distribution granulométrique causée par la dissolution des fines particules en milieu aqueux au cours de l'analyse.

Compte-tenu de toutes ces observations, le liquide interstitiel, qui correspond au milieu dans lequel baignent les particules dans la pâte cimentaire, semble être un milieu bien adapté pour réaliser les distributions granulométriques. En effet, ce milieu semble favoriser l'agglomération des particules, les interactions interparticulaires du premier ordre (état de dispersion des particules) sont donc caractérisées dans un environnement proche de celui de la pâte cimentaire. La suite de ces travaux se concentrant sur l'influence des polycarboxylates à cette échelle, il est d'autant plus nécessaire que le milieu analytique n'atténue pas les différences entre les formulations analysées en favorisant la dispersion des particules. En dépit des différences de conductivité et de pH observées en Tableau 3-1, l'eau déminéralisée a été qualifiée, en Figure 3-1, équivalente au liquide interstitiel pour la réalisation des distributions granulométriques. Par commodité c'est donc ce milieu qui est choisi comme liquide porteur pour étudier l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion de la pâte.

La porosité de surface et/ou l'état d'agglomération des particules a également été abordée par comparaison des surfaces spécifiques B.E.T, Blaine et par granulométrie. Les valeurs obtenues pour les deux lots de ciment sont représentées en Tableau 3-2. Les deux lots présentent des valeurs similaires quel que soit le type de surface spécifique considérée. Il semble donc ne pas y avoir de différence significative au niveau de leur état de surface et de l'état d'agglomération. D'autre part, ces valeurs sont également proches entre elles. En effet, les surfaces spécifiques Blaine et celles déterminées par granulométrie ont des valeurs

proches, comprises entre  $0,2\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $0,4\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette observation suggère une faible porosité de surface et/ou peu d'agglomération à l'état pulvérulent. En effet, les surfaces spécifiques par granulométrie étant basées sur le modèle de la sphère équivalente, cette proximité suggère que les particules possèdent une forme plutôt modulaire, proche de la sphère.

Tableau 3-2: Caractéristiques granulaires des poudres de ciment étudiées

Lot 1		Lot 2	
Densité	3,1	Densité	3,1
Surface spécifique B.E.T.	$1,1\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Surface spécifique B.E.T.	$1,2\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Surface spécifique Blaine	$0,4\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$		
Surface spécifique par granulométrie		Surface spécifique par granulométrie	
Eau déminéralisée	$0,2\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Eau déminéralisée	$0,2\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Voie sèche	$0,4\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Voie sèche	$0,4\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$

Ces hypothèses sont confirmées par les micrographies réalisées en microscopie électronique à balayage, représentées en Figure 3-4. La grande polydispersité du système, préalablement caractérisée par granulométrie laser est ici confirmée par l'observation de particules dont le diamètre peut atteindre la centaine de microns (Figure 3-4a), mais dont la majorité possède un diamètre de quelques dizaines de microns (Figure 3-4b) en accord avec le mode caractérisé en granulométrie. Enfin, les plus petites particules observées possèdent des dimensions submicroniques (Figure 3-4c). La forme des particules est modulaire et anguleuse, caractéristique de particules obtenues par broyage, et ne présentent pas de porosité de surface en accord avec les différentes valeurs de surface spécifiques obtenues.

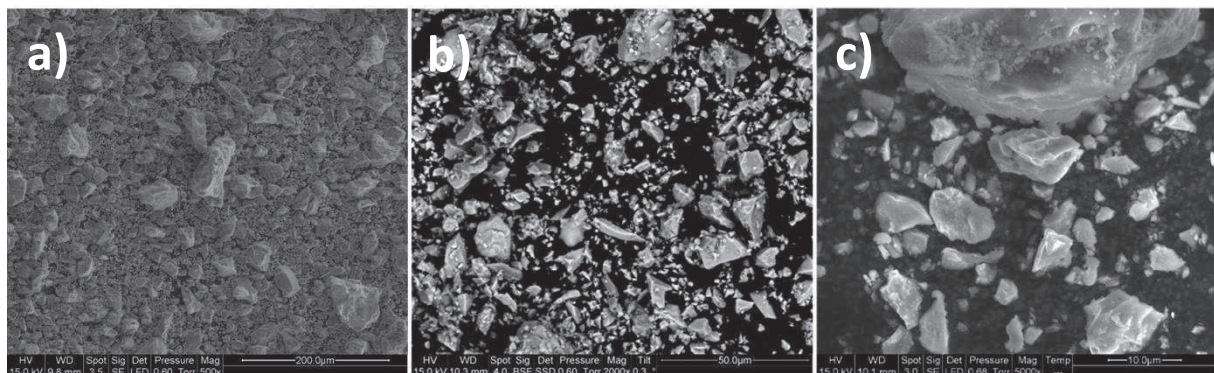


Figure 3-4: Micrographies de la poudre de ciment Portland (lot 1)

Enfin, il semble y avoir peu de phénomènes d'agglomération en dehors de l'association de particules submicroniques ou microniques avec des particules de plusieurs dizaines voire centaines de microns (Figure 3-4c). Ce type d'agglomération n'affecte que peu, les dimensions supérieures au mode principal (environ 30  $\mu\text{m}$ ). Il est rappelé qu'un agglomérat est défini comme l'association de particules unitaires ou déjà agglomérées, liées entre elles par des liaisons physiques faibles et donc réversibles.

La répartition des phases du Clinker à l'échelle de la particule a également été caractérisée durant l'analyse MEB par cartographie EDX. Cette analyse a été effectuée sur une section polie, et les images obtenues pour les atomes de Calcium, d'Aluminium de Silicium et de Fer sont représentées en Figure 3-5.

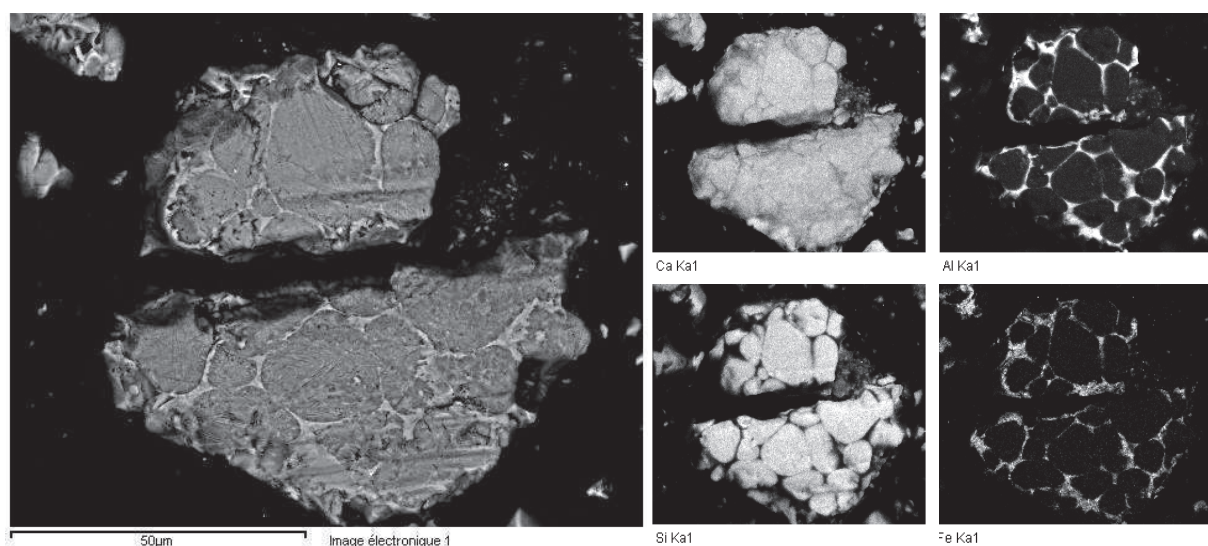


Figure 3-5: Cartographie EDX d'un grain de ciment sur section polie (lot 1)

Conformément à la description présentée en partie I.1.1 du chapitre 1, on remarque que chaque particule unitaire est une entité polyphasique. Il peut effectivement être considéré comme un agrégat des différentes phases du Clinker. En accord avec les équations de Bogue, le calcium, présent dans toutes les phases du Clinker est localisé dans toutes les parties des particules analysées. En revanche, le silicium associé aux phases silicates ( $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ) est localisé uniquement sur les zones les plus sombres. La phase interstitielle (zone claire) ne contient pas de silicium mais de l'aluminium et du fer, il s'agit donc des phases aluminates et aluminoferrites ( $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$ ).

## **II. Formulation de la pâte non adjuvantée: influence de la réactivité du ciment sur la mésostructure**

Les modifications granulaires apportées par l'hydratation de la poudre ont été mises en évidence ici en comparant la pâte non adjuvantée à la poudre. Dans cette partie, comme au cours de toute l'étude, la pâte est caractérisée pendant sa phase dormante, période durant laquelle la réactivité du matériau est fortement ralentie. Dans ces conditions, les phénomènes physicochimiques sont favorisés vis-à-vis des réactions de dissolution/précipitation. La durée de la phase dormante a donc été mise en évidence dans un premier temps afin de fixer une échéance appropriée pour l'étude granulaire et physicochimique des pâtes. La caractérisation mésostructurale de la pâte a servi notamment de système de référence dans la partie III, pour mettre en évidence l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion de la pâte.

### **II. 1. Prise en compte de la réactivité du matériau**

#### **II. 1. 1. Détermination de la phase dormante**

Classiquement, la phase dormante, ainsi que les autres stades des réactions de dissolution/précipitation, sont déterminés par calorimétrie isotherme [18–20]. Cependant, la plupart des études de la littérature caractérisent plutôt le début de prise, notamment par des mesures de rhéologie [21]. Dans notre étude, la durée de la phase dormante a été déterminée en suivant l'évolution de la conductivité d'une pâte de rapport E/C=4 au cours du temps selon le mode opératoire de Maximilien *et al.* [22]. En effet, au cours de cette période, la dissolution des ions provoque l'augmentation de la conductivité du liquide interstitiel jusqu'à ce qu'ils soient consommés par la précipitation d'hydrates. La fin de la phase dormante se caractérise donc par une valeur maximale de conductivité. D'autre part, l'évolution de la contrainte seuil selon le modèle de Bingham au cours de l'hydratation permet de déterminer le début de prise (les conditions expérimentales sont détaillées en partie II.5 du chapitre 2). En effet, à la fin de la phase dormante, la précipitation d'hydrates, et notamment de C-S-H, qui par la formation d'un réseau, engendre une importante



augmentation de la contrainte seuil, jusqu’alors constante. Dans ce dernier cas, la fin de la phase dormante est assimilée au début de prise. Les évolutions de la conductivité et de la contrainte seuil mesurées sont représentées en Figure 3-6.

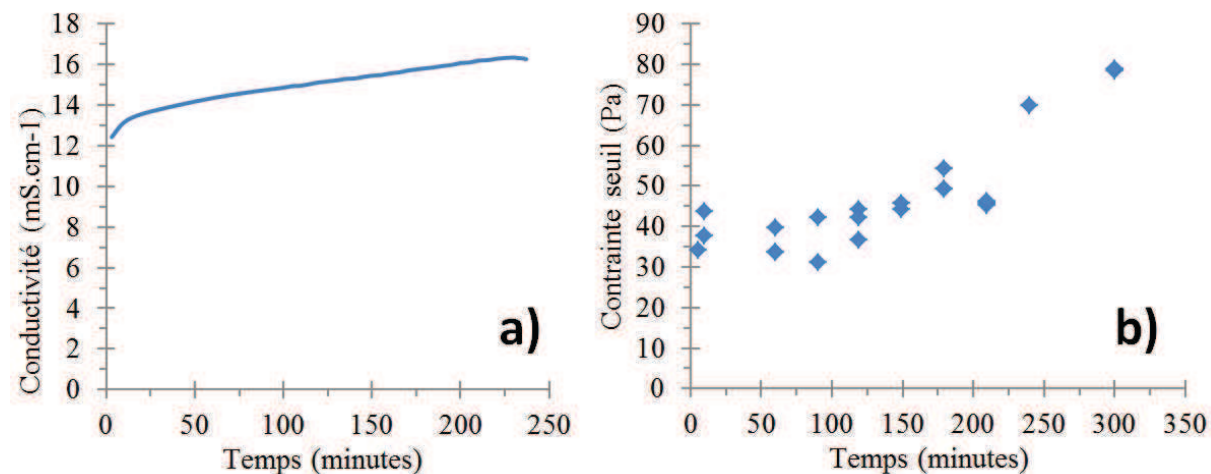


Figure 3-6: Evolution a) de la conductivité (lot 2) b) de la contrainte seuil (lot 1) au cours de l'hydratation à 25°C

L'évolution de la conductivité au cours du temps présentée en Figure 3-6a, présente une valeur maximale à 230 minutes. L'évolution de la contrainte seuil au cours du temps présentée en Figure 3-6b, reste relativement constante jusqu'à environ 220 minutes puis augmente significativement. De par ces deux techniques, la durée de la phase dormante est estimée aux environs de 220 minutes à 25°C. Compte-tenu de ces résultats, l'âge de la pâte à laquelle les différentes caractérisations doivent être réalisées a été fixé à 20 minutes. De cette façon, le temps d'agitation est suffisant pour que le mouillage des particules s'opère et que la suspension s'homogénéise correctement, en laissant toutefois une importante marge de sécurité quant au début de prise de la pâte.

## II. 1. 2. Evolution de l'état de dispersion au cours de l'hydratation

L'évolution de l'état de dispersion/agglomération de la pâte a été caractérisée pendant les 7 premières heures de l'hydratation dans le but de s'assurer qu'elle ne soit pas significative pendant la phase dormante. De cette façon, les modifications observées dans la suite des travaux pourront n'être attribuées qu'à l'action des polycarboxylates. Les distributions granulométriques, représentées en Figure 3-7, ont été réalisées dans l'eau déminéralisée

pour les raisons exposées précédemment. Les écart-types associés à différents points de la distribution à 20 minutes sont également indiqués.

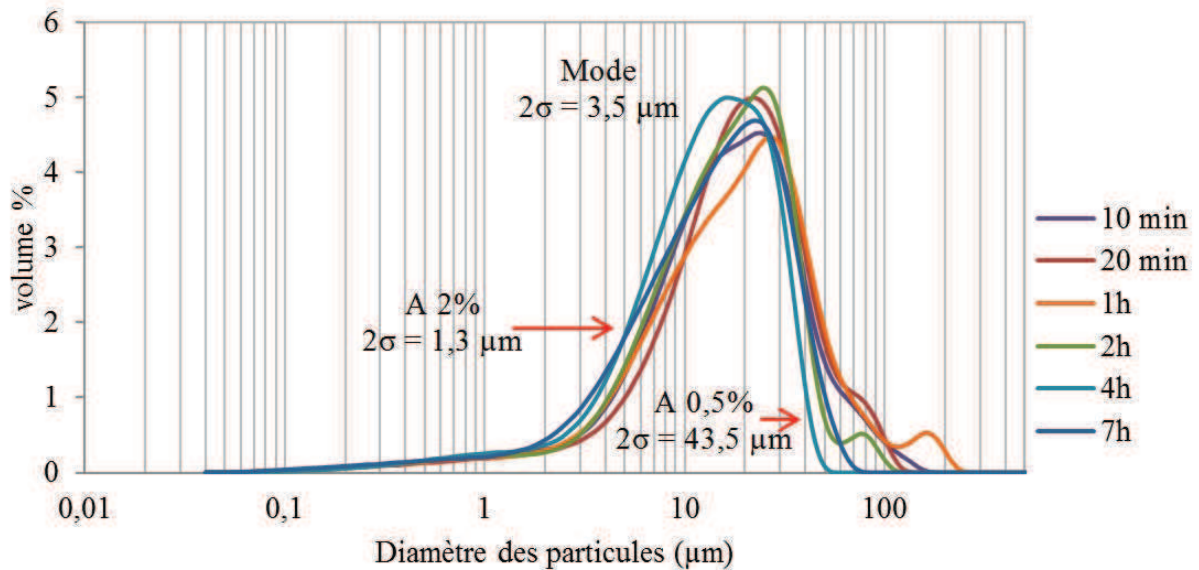


Figure 3-7: Evolution de la distribution granulométrique de la pâte au cours de l'hydratation analysée dans l'eau déminéralisée (lot 1)

On observe que les distributions granulométriques sont équivalentes aux différentes échéances, même au-delà de la phase dormante. En effet, les variations observées sont aléatoires et s'inscrivent dans les barres d'erreurs. On peut donc estimer qu'il n'y a pas d'évolution significative de la distribution granulométrique pendant la phase dormante (la pâte restant continuellement sous agitation). On peut noter que l'écart-type, plus important au niveau des plus grosses particules, est liée à leur surestimation, car ces particules ne sont pas très nombreuses et prélevées de façon aléatoire. La non-évolution de la distribution granulométrique au-delà de la phase dormante peut s'expliquer par le système d'agitation continue au cours de la formulation de la pâte qui empêche la formation d'un réseau lors de la précipitation des C-S-H.

## II. 2. Caractérisation des modifications granulaires apportées par la mise en œuvre de la pâte et l'hydratation du ciment

Dans cette partie, les modifications granulaires apportées par l'hydratation ont été caractérisées en comparant la poudre de ciment à la pâte pour le lot 1. Pour cela, les

différentes populations granulométriques ont été identifiées et caractérisées, qu’elles soient unitaires ou agglomérées.

Dans un premier temps, la comparaison des distributions granulométriques dans différents milieux telle qu’elle a été appliquée à la poudre dans la partie I, permet de caractériser l’état de dispersion de la pâte. Ces distributions pour une pâte à 20 minutes sont représentées en Figure 3-8 et leurs caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 3-3.

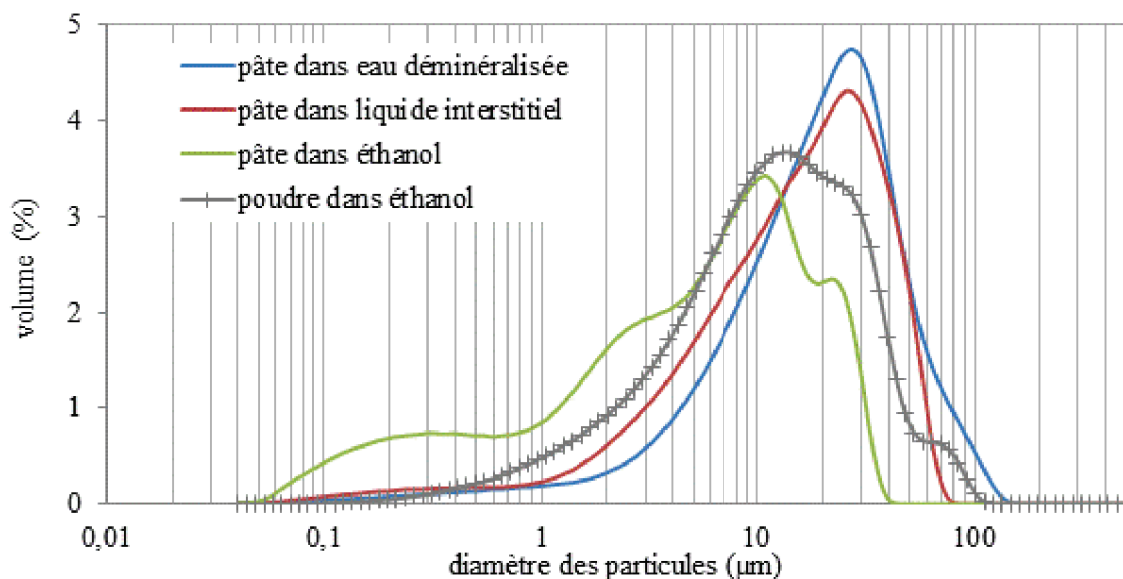


Figure 3-8: Distributions granulométriques de la poudre et de la pâte à 20 minutes dans différents milieux porteurs

Tableau 3-3: Caractéristiques des distributions granulométriques de la poudre et de la pâte dans différents milieux porteurs

	Mode (µm)		Etalement ( $d_{98}-d_{0,1}$ ) (µm)		Nombre d'échantillons
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	
Pâte dans l'eau déminéralisée	24,6	1,9	92,9	11,8	5
Pâte dans le liquide interstitiel	23,9	2,1	61,0	5,6	4
Pâte dans l'éthanol	11,9	1,6	33,3	5,7	4
Poudre dans l'éthanol	15,0	1,5	47,0	12,6	4

Comme la poudre, la pâte est un système bimodal très polydisperse dont la plage granulaire, dans l'eau déminéralisée, s'étend de dimensions submicroniques à une dimension maximum d'environ 150  $\mu\text{m}$ . On rappelle que les milieux aqueux sont également équivalents et plus agglomérants que les autres, ce qui se confirme par une valeur de mode plus élevée (environ 25  $\mu\text{m}$  dans les milieux aqueux contre 10  $\mu\text{m}$  dans l'éthanol) et un étalement plus important (plus de 90  $\mu\text{m}$  dans l'eau déminéralisée contre une trentaine de microns dans l'éthanol). On peut noter, en accord avec les observations faites sur la poudre, que les valeurs d'écart-types sont relativement importantes. La comparaison entre les distributions granulométriques de la poudre et de la pâte analysées en milieu alcoolique, met en évidence la disparition de particules de diamètres supérieurs à 40  $\mu\text{m}$  lors de la fabrication de la pâte. L'éthanol étant qualifié précédemment de milieu dispersant, il s'agit donc essentiellement de particules unitaires. Le procédé de mise en œuvre de la pâte provoque donc la fragmentation de ces particules. Ce dernier étant absent de la distribution de la poudre dans ce même milieu, différentes origines peuvent lui être attribuées, elles seront développées ultérieurement dans ce chapitre.

Dans un second temps, les micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage ont permis de conforter les observations réalisées sur les distributions granulométriques. En effet, comme le montrent les Figure 3-9 a et b, l'étalement granulaire de la pâte s'apparente à celle de la poudre à laquelle ont été soustraites les particules de diamètre supérieur à 40-50  $\mu\text{m}$ . Cette observation confirme l'hypothèse de la fragmentation des particules au cours de la mise en œuvre de la pâte. D'autre part, de nouvelles morphologies de particules, associées à la précipitation d'hydrates, sont également observées, ce qui peut justifier l'apparition du second mode sur la distribution granulométrique de la pâte dans l'éthanol comparée à la poudre analysée dans le même milieu.

La surface des particules semble également modifiée. En effet, la Figure 3-9 c met en évidence la présence d'un « gel ». On observe également la présence d'hydrates semblables à de fines aiguilles, assimilées par Makar *et al.* aux C-S-H (Figure 3-9 d) et d'aiguilles plus cristallines, de facteur de forme aux environs de 2 (Figure 3-9 e) qui pourraient être assimilées à de l'Ettringite [23].

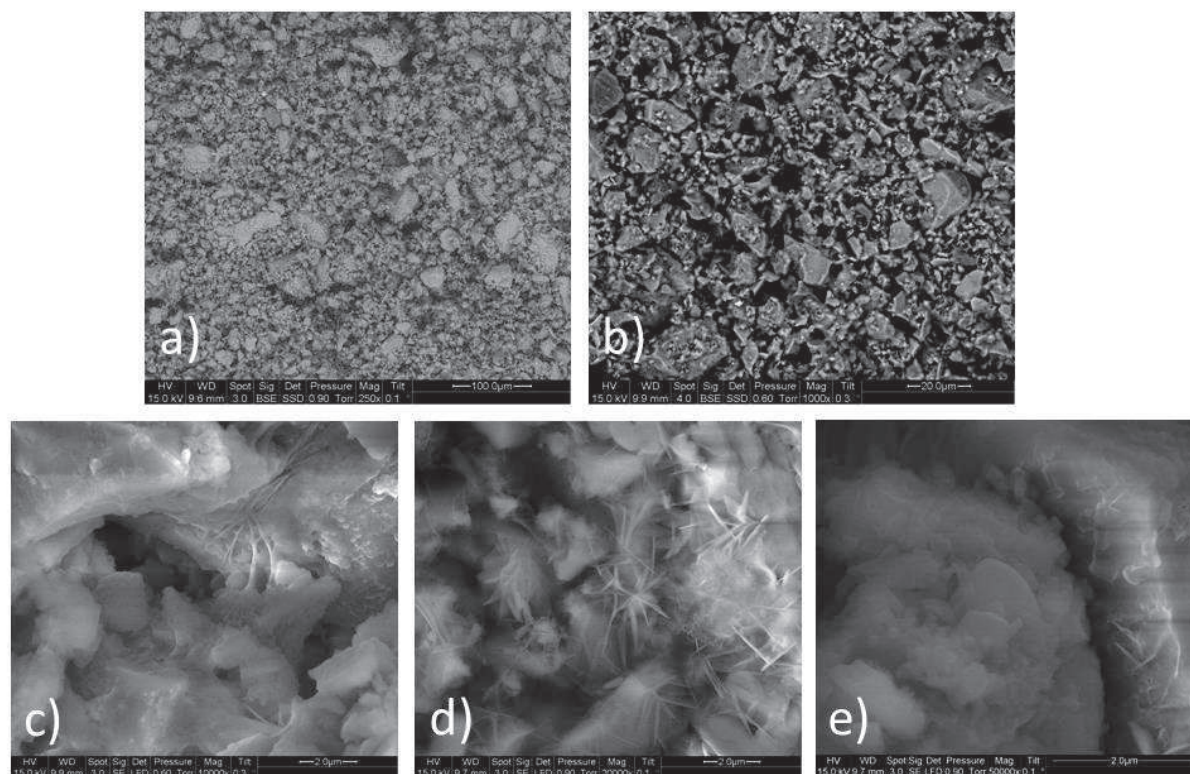


Figure 3-9: Micrographies de la pâte non adjuvantée

La structure des agglomérats a été déterminée en microscopie électronique à balayage par un mode de préparation d'échantillon mis au point spécifiquement dans cet objectif et décrit en partie II. 3. 2 du chapitre 2. Toutefois, ce mode de préparation, permettant d'isoler les particules les unes des autres en les entraînant par un léger mouvement du liquide porteur à la surface de l'échantillon, d'une zone concentrée (centre de la goutte) vers une zone plus diluée (périphérie), ne permet que l'observation d'entités susceptibles de se laisser entraîner. Les dimensions maximales observables sont donc de l'ordre de quelques dizaines de microns (au maximum une trentaine de microns correspondant au mode principal des distributions granulométriques). Les différents types d'agglomérats observés dans la pâte diluée dans l'eau déminéralisée sont représentés en Figure 3-10. Comme le montrent les Figure 3-10 a et b, les différents types d'agglomérats observés semblent moyennement compacts et possèdent une forme qui va de modulaire à élancée.

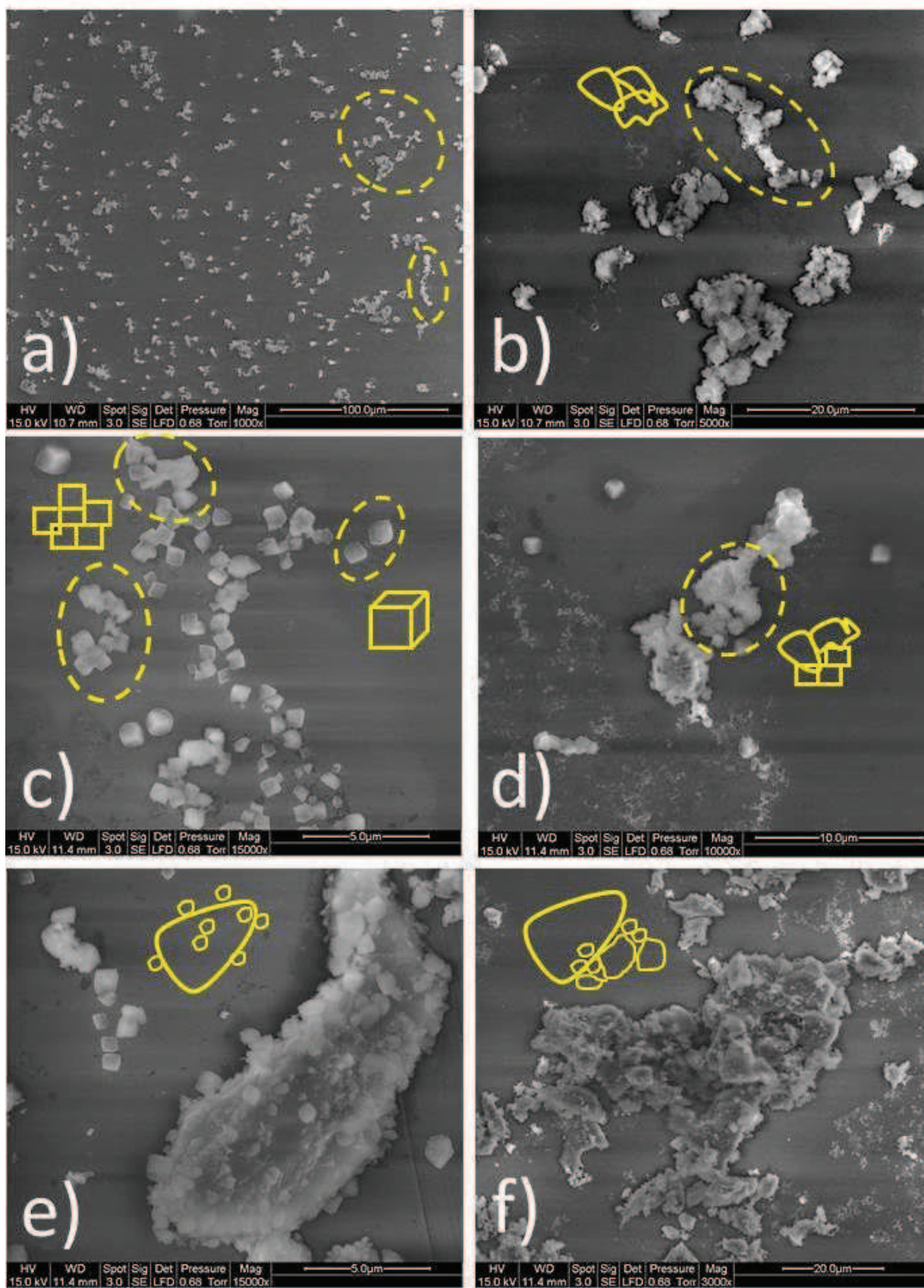


Figure 3-10: Micrographies de la pâte diluée dans l'eau déminéralisée selon le mode de préparation spécifique

Les agglomérats les plus petits possèdent une taille micronique et sont constitués de l'association de quelques entités. Les particules unitaires concernées sont soit des particules de forme cristalline (cubiques), caractéristique des produits d'hydratation, soit de particules modulaires anguleuses issues du broyage (Figure 3-10 b, c et d). Les associations de particules submicroniques et microniques sur des particules d'une dizaine voire centaine de microns, observées dans la poudre, sont toujours présentes (Figure 3-10 e). De plus gros agglomérats, de taille pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns et constitués de particules unitaires de tailles variables et pouvant atteindre la dizaine de microns, sont également observés. Dans certains cas, la cohésion entre les particules semble tellement forte (Figure 3-10 f) qu'il est difficile de distinguer s'il s'agit d'agglomérats ou d'agrégats (liaisons chimiques entre les particules).

D'autre part, les observations microscopiques de la pâte diluée dans l'éthanol sont représentées en Figure 3-11.

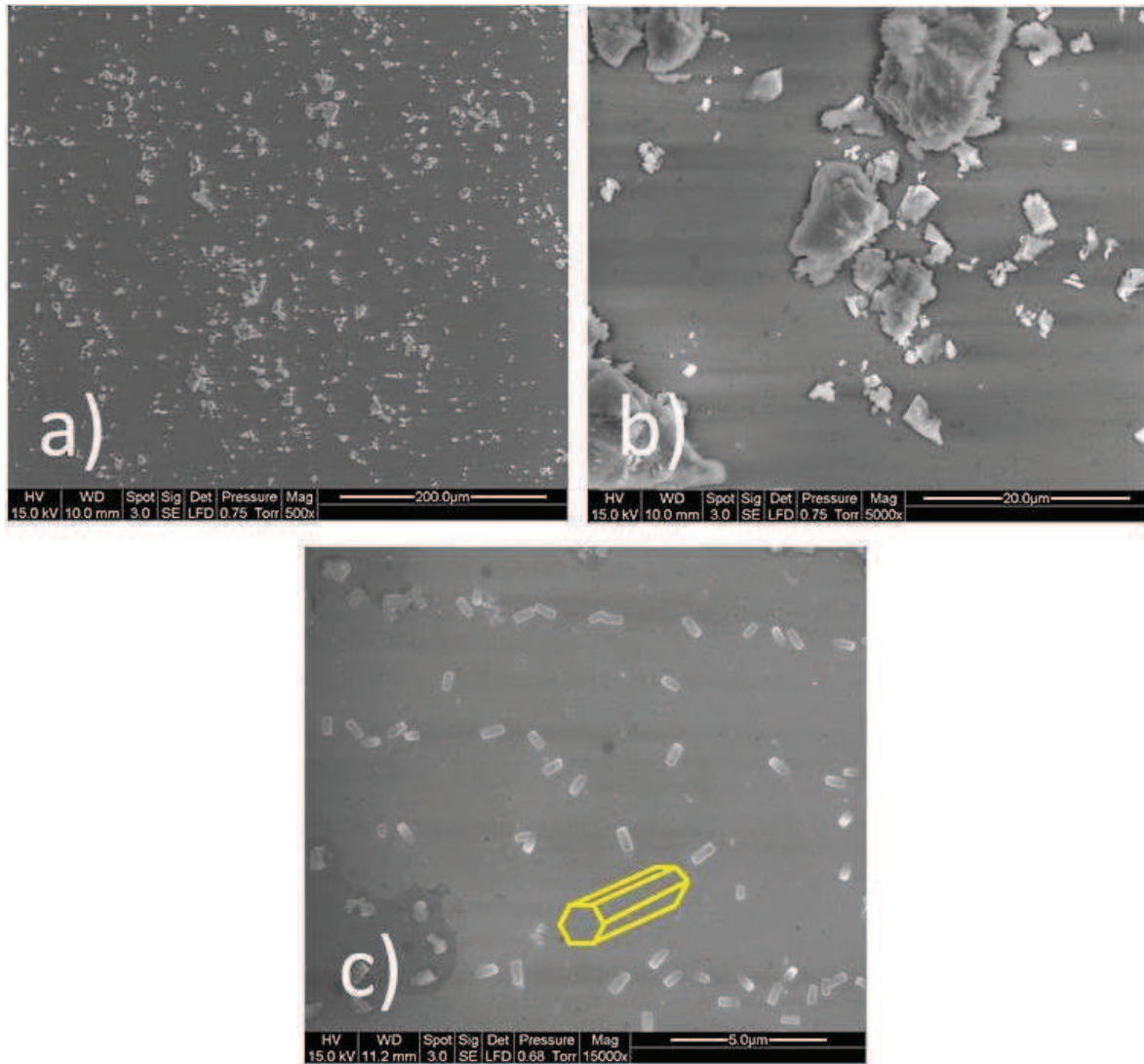


Figure 3-11: Micrographies de la pâte diluée dans l'éthanol

De nombreuses particules submicroniques aciculaires dont le facteur de forme est proche de 2 ont également été observées dans ce milieu (Figure 3-11 c). De par leurs dimensions (diamètre compris entre 0,1 µm et 0,3 µm et longueur entre 0,3 µm et 0,8 µm), leur présence peut expliquer en partie l'augmentation du deuxième mode à 0,3 µm sur la distribution granulométrique dans l'éthanol. Cependant, il est difficile de déterminer l'origine de ces particules, qui de par leur forme cristalline semblent avoir précipité dans ce milieu. Celles-ci n'ont pas été observées dans l'eau déminéralisée, probablement à cause des phénomènes d'agglomération qui n'existent pas ou peu dans l'éthanol. Il est difficile d'apprécier la proportion de chacune de ces populations au niveau du mode car même si les particules aciculaires sont observées en nombre important par microscopie, la dilution réalisée pour cette analyse est bien différente de celle réalisée en granulométrie (dilution à



environ 10% massique pour le MEB et de l'ordre de 0,01-0,1 g.L<sup>-1</sup> dans le granulomètre - soit de l'ordre de la goutte de pâte dans 120 mL de liquide). La zone d'analyse est également beaucoup plus restreinte pour le MEB.

### **III. Influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules**

Dans cette partie, l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules de ciment a été abordée. Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, cette influence ne correspond pas uniquement à la dispersion des particules par des phénomènes de répulsions interparticulaires. En effet, la présence d'adjuvant dans la formulation de la pâte cimentaire modifie la croissance cristalline des hydrates, tant d'un point de vue cinétique que cristallographique [24–26], ce qui impacte également l'allure des distributions granulométriques de ces systèmes.

Il est rappelé que cette étude porte sur quatre polycarboxylates notés A, B, C et D, de ratio en chaînes poly(oxyde d'éthylène) (POE) croissant de A vers D et dont la longueur de ces dernières est constante pour les quatre polymères (cf. partie I.1 du chapitre 2).

#### **III. 1. Définition d'indices de dispersion**

L'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules de ciment a notamment été caractérisée par granulométrie laser. En effet, la distribution de la pâte non adjuvantée est considérée comme le système de référence auquel ont été comparées les distributions granulométriques des pâtes adjuvantées. Ainsi, les transferts de matières mis en évidence entre ces distributions correspondent à des phénomènes de dispersion et/ou d'agglomération provoqués par l'ajout de polycarboxylate (on rappelle qu'il influence également la précipitation des hydrates). Dans cette partie de l'étude, les distributions granulométriques sont réalisées sur le lot 1 dans l'eau déminéralisée car ce milieu, semblable au liquide interstitiel qui simule l'environnement des particules lorsqu'elles baignent dans la pâte, est un milieu favorisant l'agglomération (interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre).

Comme il l'est représenté en Figure 3-12, l'ajout de polycarboxylate dans la formulation de la pâte cimentaire provoque une translation, peu importante mais significative, de la distribution granulométrique vers de plus faibles diamètres (le mode évolue de 25  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$  environ).

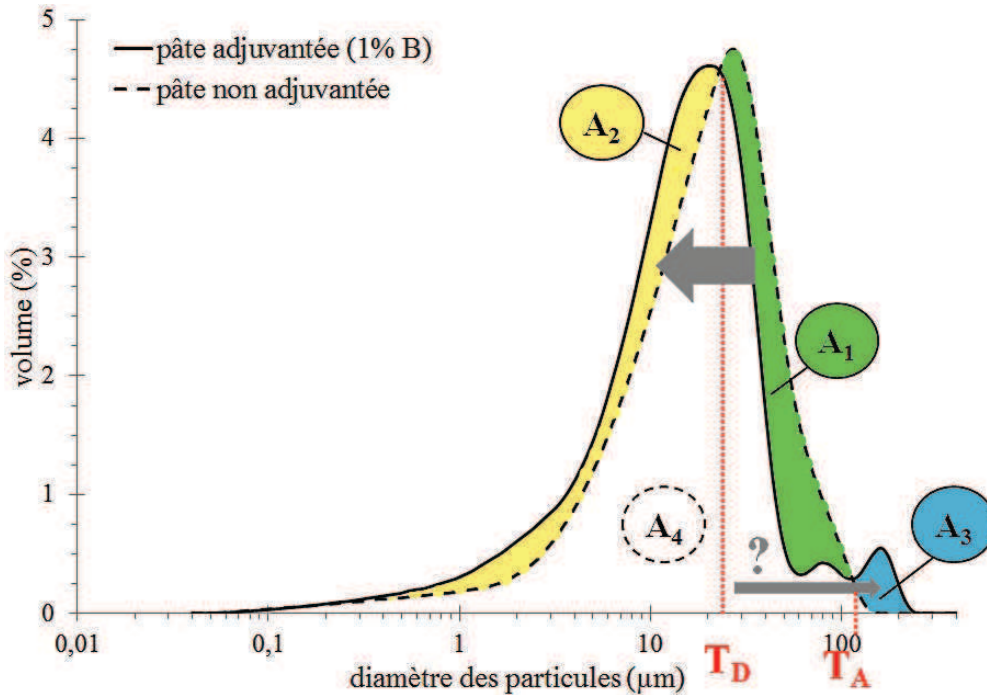


Figure 3-12: Comparaison des distributions granulométriques de la pâte adjuvantée (1% en polycarboxylate B) et non adjuvantée à 20 minutes

Cette translation engendre deux intersections entre les distributions, correspondant à deux points singuliers que l'on choisit de noter  $T_D$  et  $T_A$  (D pour dispersion et A pour agglomération). Ces points, à l'image des points isobestiques [27], mettent en évidence des transferts de matière entre les différentes zones qu'ils délimitent. La première aire, notée  $A_1$ , correspond à la population de particules qui disparaissent sous l'influence du superplastifiant ; elle quantifie donc la proportion d'agglomérats dispersés. Une partie de cette population se retrouve localisée dans l'aire notée  $A_2$ , à l'état de particules unitaires mais également agglomérées dans des dimensions inférieures à la vingtaine de microns.

Les distributions granulométriques présentent également de façon aléatoire une aire notée  $A_3$ , dont le mode se situe aux environs de 150  $\mu\text{m}$ . Son origine peut être double : elle peut provenir de particules unitaires initialement présentes dans la poudre et qui n'ont pas été broyées lors de la fabrication de la pâte ; ou d'un phénomène de ré-agglomération des

particules. Dans les deux cas, ces particules (unitaires ou agglomérées) sont prélevées de façon aléatoire et seules quelques entités sont concernées. L'origine des particules concernées (unitaires ou agglomérées) a été vérifiée en tamisant la suspension à 63  $\mu\text{m}$  avant analyse dans le granulomètre laser. Les distributions obtenues sont présentées en Figure 3-13.

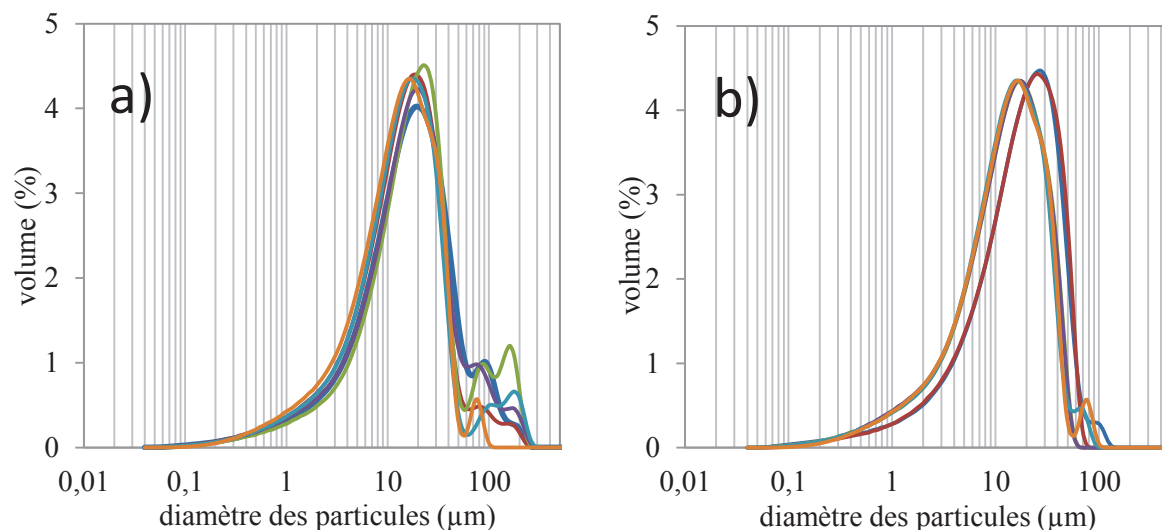


Figure 3-13: Influence du tamisage sur la distribution granulométrique d'une pâte de 20 minutes adjuvantée à 1% en polycarboxylate C a) suspension non tamisée b) suspension tamisée

De par le mode de prélèvement (à mi-hauteur et à égale distance du bord du bécher et de son centre), et par la persistance de cette population lorsque l'échantillon est préalablement tamisé à 63  $\mu\text{m}$  (le nombre d'entités concernées semble moindre mais le mode est toujours présent), la population concernée se présente donc plutôt sous forme d'agglomérats. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer les fractions granulométriques qui leur ont donné naissance en microscopie électronique à balayage avec le mode de préparation spécifique à l'observation des agglomérats utilisé en partie II. 2. En effet, ces particules sont trop lourdes pour être entraînées par le liquide.

On peut d'ailleurs noter que le mottage du ciment au cours du temps, correspondant à un phénomène d'agglomération et d'agrégation des particules a été observé dans cette étude par une augmentation importante de cette aire  $A_3$ , lorsque le lot de ciment analysé était trop ancien. En effet, dans ces conditions le mode situé à 100  $\mu\text{m}$  peut atteindre des valeurs de pourcentage volumique proches du mode situé à 20-30  $\mu\text{m}$ , rendant alors impossible la

comparaison entre distributions de façon reproductible. Ces observations qui prouvent une évolution du lot de ciment dans le temps, ont donc justifié le changement du lot 1 pour le lot 2 entre les chapitres 4 et 5, l'évolution du ciment due au mottage étant trop importante pour poursuivre l'étude.

La présence aléatoire de cette population nécessite d'intégrer aux phénomènes de dispersion, ceux d'une éventuelle ré-agglomération. En effet la quantité de particules dispersées peut être considérablement impactée et pourrait donc influencer le comportement rhéologique.

Deux indices de dispersion ont donc été définis afin de caractériser d'une part l'influence du polycarboxylate de façon globale (phénomènes de dispersion et de ré-agglomération), et d'autre part uniquement la proportion de particules réellement dispersées. La comparaison de ces deux indices permet donc de mieux comprendre les évolutions du comportement rhéologique en reflétant plus justement l'organisation du système à l'échelle mésoscopique.

Le premier indice, noté  $I_{DG}$ , pour indice global de dispersion, a été défini de façon à représenter la proportion de particules influencées par l'incorporation de polycarboxylate. Il englobe donc la dispersion et la ré-agglomération. Il est défini de la façon suivante :

$$I_{DG}(\%) = \frac{A_{ref}^{T_D-T_A} - A_{ech}^{T_D-T_A}}{A_4} * 100 = \frac{A_1}{A_4} * 100 \quad (3.1)$$

Ou  $A_{ref}^{T_D-T_A}$  est l'aire comprise entre  $T_D$  et  $T_A$  située sous la courbe représentant le système pris comme référence

$A_{ech}^{T_D-T_A}$  est l'aire comprise entre  $T_D$  et  $T_A$  située sous la courbe représentant l'échantillon étudié

$A_1$  est l'aire située entre la courbe représentant l'échantillon et celle de la référence entre  $T_D$  et  $T_A$ , correspondant à  $(A_{ref}^{T_D-T_A} - A_{ech}^{T_D-T_A})$

$A_4$  est l'aire sous la référence sur toute la plage granulaire (=100% car les courbes sont normalisées)

Les aires calculées correspondent aux sommes des pourcentages volumiques des différentes fractions granulométriques contenues dans la plage considérée. Les distributions étant

normalisées, ces aires calculées correspondant à des proportions de particules (en volume de particules et non en nombre).

Un second indice, noté  $I_D$ , pour indice de dispersion, est également défini de façon à ne tenir compte que de la proportion de particules effectivement dispersées. Il est défini tel que :

$$I_D(\%) = \frac{A_{ech}^{<T_D} - A_{réf}^{<T_D}}{A_1} * 100 = \frac{A_2}{A_4} * 100 \quad (3.2)$$

Où  $A_{ech}^{<T_D}$  est l'aire inférieure à  $T_D$  située sous la courbe représentant l'échantillon

$A_{réf}^{<T_D}$  est l'aire inférieure à  $T_D$  située sous la courbe représentant la référence.

$A_2$  est l'aire située entre la courbe de l'échantillon et celle de la référence en dessous du point de transfert  $T_D$ , correspondant à  $A_{ech}^{<T_D} - A_{réf}^{<T_D}$

Le ciment étant un matériau hétérogène chaque formulation a été réalisée cinq fois afin de prendre en compte la variabilité liée à l'échantillonnage. Les valeurs moyennes et écart-types associés obtenus pour chaque formulation et pour les deux indices précédemment définis, sont représentés en Figure 3-14.

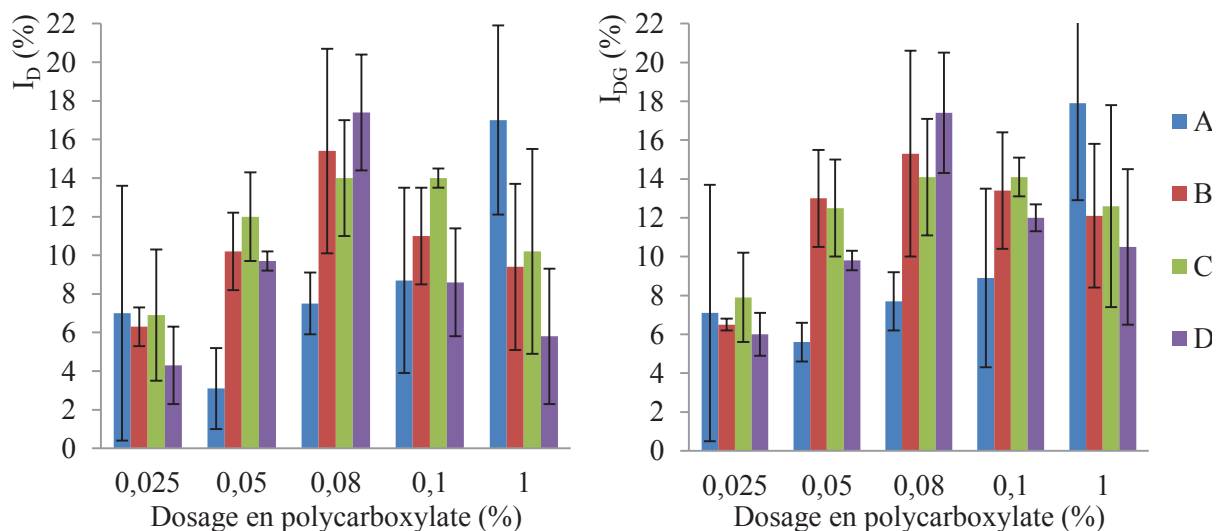


Figure 3-14: Indices de dispersion de la pâte en fonction du dosage en polycarboxylate

Les deux indices varient de 3 à 18% et présentent des valeurs similaires. Les phénomènes de ré-agglomération au-delà de 100  $\mu m$  n'ont donc pas d'influence significative sur l' $I_D$  et ne

semblent dépendre ni du dosage ni de la structure du polycarboxylate. On peut toutefois noter l'écart relativement plus important entre les deux indices au dosage de 1% pour les polycarboxylates B, C, et D, soulignant un début de ré-agglomération dans les dimensions supérieures à la centaine de microns. En effet, l'écart constaté entre  $I_D$  et  $I_{DG}$  est de l'ordre de 3%, ce qui correspond à la même proportion de particules (en volume) que celles affectées par la ré-agglomération en deçà de 100 $\mu$ m et qui se caractérise par une diminution de  $I_D$ . L'influence du polycarboxylate A se démarque des autres de par l'évolution régulièrement croissante de son  $I_D$  avec le dosage sans observer de maximum. En effet, ce dernier semble augmenter légèrement jusqu'à 0,1% mais cette tendance ne se démarque pas vraiment des barres d'erreurs. Cette faible évolution traduit une faible influence sur l'état de dispersion des particules dans cette gamme de dosages. L'indice augmente ensuite plus fortement entre 0,1 et 1%. Il semble donc y avoir un dosage seuil, à partir duquel ce polycarboxylate disperse plus efficacement les particules.

En présence des polycarboxylates B, C, et D, les variations de  $I_D$  présentent un maximum de dispersion au dosage de 0,08%. Au-delà de ce taux, des phénomènes de ré-agglomération apparaissent (caractérisés par la diminution de la valeur de  $I_D$ ).

### III. 2. Indice de dispersion et comportement rhéologique de la pâte

La Figure 3-15 présente les rhéogrammes obtenus pour des formulations de pâte intégrant différents dosages en polycarboxylate C. En accord avec les observations de la littérature, présentées en partie II. 7. 2 du chapitre 1, les pâtes cimentaires présentent un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que la viscosité diminue au fur et à mesure que le gradient de vitesse augmente. L'augmentation du dosage en polycarboxylate tend à translater le rhéogramme vers de plus faibles valeurs de contraintes pour un même gradient de vitesse. On observe également qu'aux dosages élevés (particulièrement à 1%), l'ajout de polycarboxylate accentue ce caractère rhéofluidifiant.

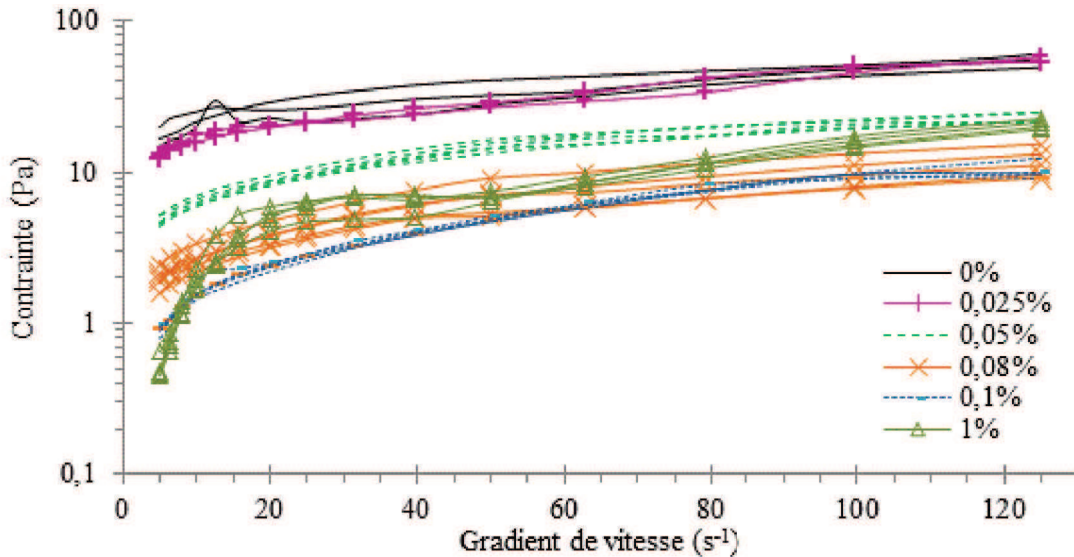


Figure 3-15: Rhéogrammes de formulations de pâte intégrant différents dosages en polycarboxylate C

Comme il l'est généralement fait dans la littérature, le comportement rhéologique en écoulement de la pâte a été caractérisé par la détermination de la contrainte seuil. Le modèle de Bingham a donc été appliqué dans ce but sur la plage de gradient de vitesse relativement linéaire du rhéogramme (cf. chapitre 2). En effet, l'équation de ce modèle, exprimé ci-dessous, définit une relation linéaire entre la contrainte  $\sigma$  et le gradient de vitesse  $\dot{\gamma}$ . La pente associée correspond à la viscosité  $\eta$  et l'ordonnée à l'origine à la contrainte seuil  $\sigma_0$ .

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

De la même façon que pour la détermination des indices de dispersion, chaque formulation a été analysée sur cinq échantillons différents. Les valeurs de contrainte seuil présentées en Figure 3-16 représentent les valeurs moyennes et les écart-types associés.

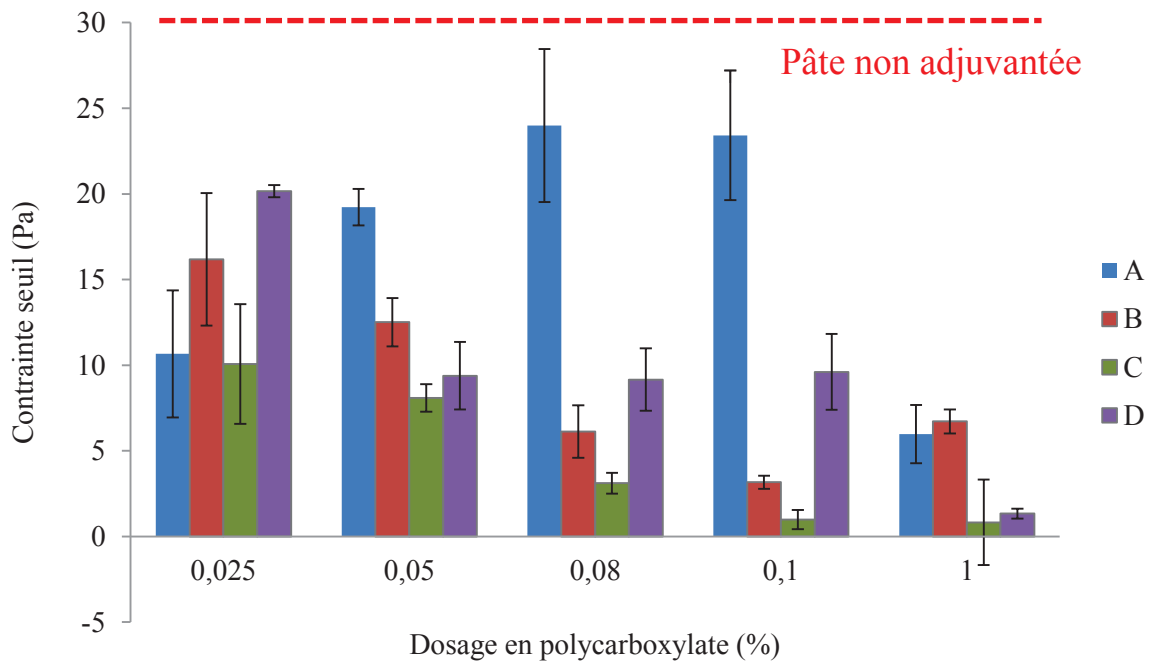


Figure 3-16: Evolution de la contrainte seuil de la pâte en fonction du dosage en polycarboxylate

En accord avec les valeurs d' $I_D$ , les polycarboxylates B, C et D présentent des tendances similaires, à savoir, une diminution importante de la contrainte seuil de la pâte quand le dosage en polycarboxylate augmente. Cette diminution est d'autant plus significative jusqu'au dosage de 0,08% qui a été qualifié de dosage optimum par granulométrie. On peut noter que la valeur de contrainte seuil se voit déjà diminuée à 15-20 Pa au plus faible dosage, contre 30 Pa pour la pâte non adjuvantée. Au-delà de 0,08%, la contrainte seuil continue de diminuer, mais de façon moins significative ou reste constante, en dépit des phénomènes de ré-agglomération mis en évidence par granulométrie laser. Ces observations donnent une indication sur la force des liaisons interparticulaires au sein des agglomérats qui se forment aux dosages élevés en polycarboxylate. En effet, ces agglomérats pourtant bien présents, semblent trop fragiles pour résister aux contraintes de cisaillement imposées durant l'essai, contrairement à ceux présents dans la pâte non ou faiblement adjuvantée. On remarque que ces mesures permettent de mieux différencier l'influence des polycarboxylates B, C et D ; le polycarboxylate C semblant être le plus efficace. Cette différenciation, est probablement possible car la prise d'échantillon nécessaire à l'analyse est beaucoup plus importante que pour les mesures en granulométrie laser (40 mL de pâte pour le rhéomètre contre une goutte pour une granulomètre).



Dans le cas du polycarboxylate A, l'incorporation de 0,025% d'adjuvant permet de diminuer la contrainte seuil de près de 20 Pa comparé à la pâte non adjuvantée. Celle-ci augmente ensuite jusqu'à 0,08% ou elle ré-atteint une valeur de 25 Pa environs, qui re-diminuera ensuite à 5 Pa entre les dosages de 0,1% et 1.

### **III. 3. Conclusions**

La complémentarité des analyses granulométriques et rhéologiques a permis de donner des informations pertinentes sur la réelle influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules et la force des agglomérats formés en milieu dilué. Cette influence a d'ailleurs pu être quantifiée par la définition d'un indice de dispersion. L'influence du dosage a ainsi été caractérisée, et l'existence d'un dosage optimal (pour lequel on observe un maximum de la dispersion) a d'ailleurs été mise en évidence pour les polycarboxylates B, C et D. Des phénomènes de ré-agglomération qui se produisent aux dosages les plus élevés ont également été identifiés et caractérisés. Ces phénomènes n'ont pas présenté d'influence sur le comportement rhéologique de la pâte du fait des faibles interactions interparticulaires mises en jeu. Le polycarboxylate A présente quant à lui un comportement singulier, et il ne semble pas présenter de dosage de dispersion optimal sur la plage de dosages étudiée.

La comparaison des quatre polycarboxylates utilisés a permis de mettre en évidence un taux de groupements POE optimal au sein de la structure macromoléculaire, correspondant au polycarboxylate C. En effet, en deçà de ce taux, le taux de chaînes latérales est supposé trop faible pour que l'effet stérique soit suffisant pour que la répulsion des particules soit efficace, notamment pour le polycarboxylate A. Le polycarboxylate B présente en effet, un effet un peu moins efficace le polycarboxylate C mais sa structure donne déjà de bons résultats. A l'inverse, dans le cas du polycarboxylate D, le taux de fonctions carboxylates, permettant l'adsorption, est insuffisant pour une bonne accroche (cependant à taux de recouvrement des particules équivalent, ce polycarboxylate génère des effets stériques plus importants). D'ailleurs, le taux de groupements latéraux important favorise les phénomènes de pontages entre particules et donc la ré-agglomération plus marquée pour ce polycarboxylate quand le dosage est élevé. Cet effet d'optimum dans la structure

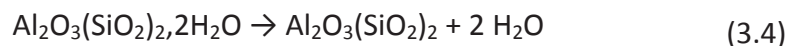
macromoléculaire a déjà été mis en évidence dans la littérature, comme il l’a été présenté dans le chapitre 1 [28–30].

#### **IV. Substitution partielle du ciment par du métakaolin : quantification de la finesse du mélange par un indice de finesse**

Dans cette partie, la méthodologie analytique de l’indice de dispersion a été appliquée pour définir un indice de finesse, adapté à l’étude de l’influence de la substitution partielle du ciment par le métakaolin sur les interactions interparticulaires du premier ordre.

##### **IV. 1. Contexte de l’utilisation des métakaolins dans les formulations cimentaires**

Le métakaolin est un ajout minéral utilisé en substitution du ciment à hauteur de 8 à 20%. Il est issu de la calcination du kaolin entre 500°C et 800°C. Dans cette gamme de température le matériau subit une déshydratation, représentée en équations (3.4) et (3.5) et devient totalement amorphe.



Le bilan carbone associé à la production de métakaolin est largement inférieur à celui du Clinker, car contrairement à ce dernier, la réaction de déshydratation du kaolin n’engendre pas de rejets de CO<sub>2</sub>. De plus, la température de transformation très inférieure à celle du ciment diminue considérablement la consommation énergétique et les quantités de CO<sub>2</sub> rejetées par consommation du combustible. L’incorporation de métakaolin dans les ouvrages cimentaires permet donc d’améliorer significativement leur bilan carbone.

Le métakaolin peut également améliorer la durabilité des ouvrages, car il possède une réactivité pouzzolanique (qui nécessite d’être activé pour acquérir des propriétés hydrauliques) conduisant à la formation de C-S-H et de silico-aluminates de calcium hydratés

plus stables et plus denses [31]. Il catalyse l'hydratation du ciment, et son influence est d'autant plus importante que sa surface spécifique est grande. Lagier *et al.* ont relié cette catalyse à une amélioration de la dissolution du ciment et/ou une augmentation du nombre de sites de nucléation et à la quantité d'ions aluminium dissouts au jeune âge. Selon les mêmes auteurs, la vitesse de dissolution des métakaolins (et donc la vitesse de réaction des C<sub>3</sub>A) est fortement influencée par la concentration en composés alcalins [32].

Ces propriétés améliorent la durabilité des ouvrages en augmentant leur compacité à l'état durci, ce qui freine la pénétration des gaz et ions intervenant dans des mécanismes réactionnels agressifs pour le béton, notamment les ions sulfates [33], les chlorures [34] et les alcalins [35]. Cette augmentation de compacité s'accompagne d'une augmentation du module d'élasticité [36] et d'une amélioration de la résistance aux cycles gel-dégel [37]. Ils peuvent aussi permettre de réduire de façon significative les différents types de retrait [38], [39] ou au contraire les accentuer [40].

## IV. 2. Caractérisation granulaire du métakaolin synthétisé

### IV. 2. 1. Reproductibilité du procédé de transformation du kaolin en métakaolin

Le procédé de transformation utilisé au laboratoire ne permettant de produire du métakaolin que par quelques dizaines de grammes, il a donc été nécessaire d'en produire sur plusieurs lots. La distribution granulométrique de chaque lot a été systématiquement réalisée afin de tenir compte, si elle existe, de l'influence de la variabilité granulométrique liée au changement de lot sur les distributions granulométriques des formulations dans lesquelles ils seront incorporés. Les distributions obtenues sont représentées en Figure 3-17.

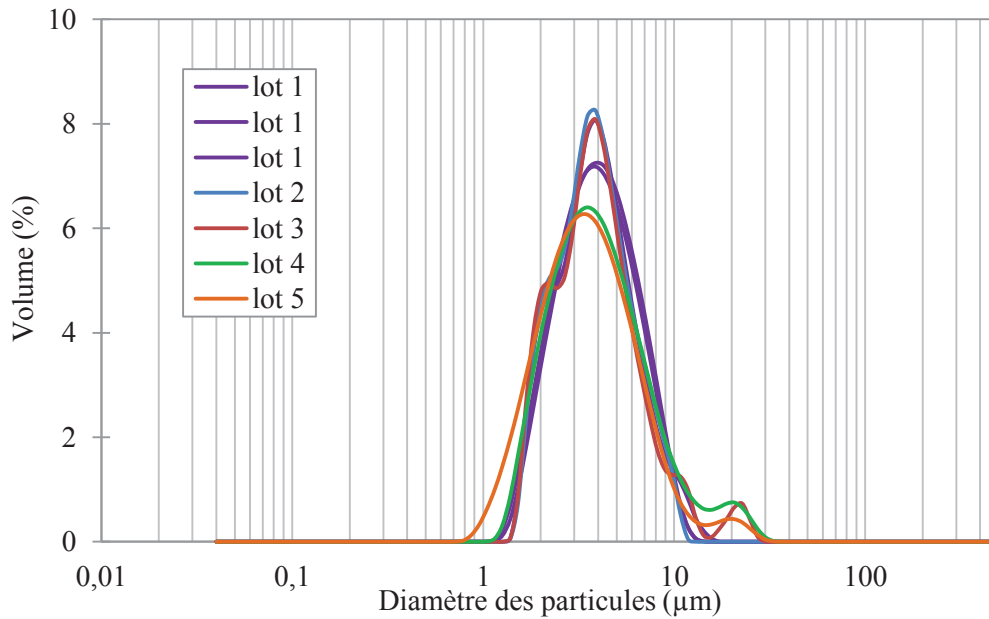


Figure 3-17: Distributions granulométriques des poudres de métakaolin réalisées dans l'eau déminéralisée

Les distributions granulométriques des différents lots synthétisés sont équivalentes, l'utilisation de plusieurs lots n'a donc pas influencé significativement la distribution granulométrique des pâtes obtenues. Le métakaolin est un système globalement monomodal dont le mode se situe entre 3 et 4 μm, sa polydispersité étant moindre que le ciment. En effet, l'étalement granulaire s'étend du micron à la dizaine de microns dans l'eau déminéralisée. On peut d'ailleurs noter que la reproductibilité de la mesure est bien plus importante que celle constatée sur le ciment, car le produit est plus homogène d'un point de vue granulaire.

#### IV. 2. 2. Caractérisation granulaire du métakaolin

La caractérisation granulaire du métakaolin synthétisé a été réalisée dans une démarche analogue à celle appliquée à la poudre de ciment dans la partie I. Les distributions granulométriques obtenues dans différents milieux porteurs sont représentées en Figure 3-18.

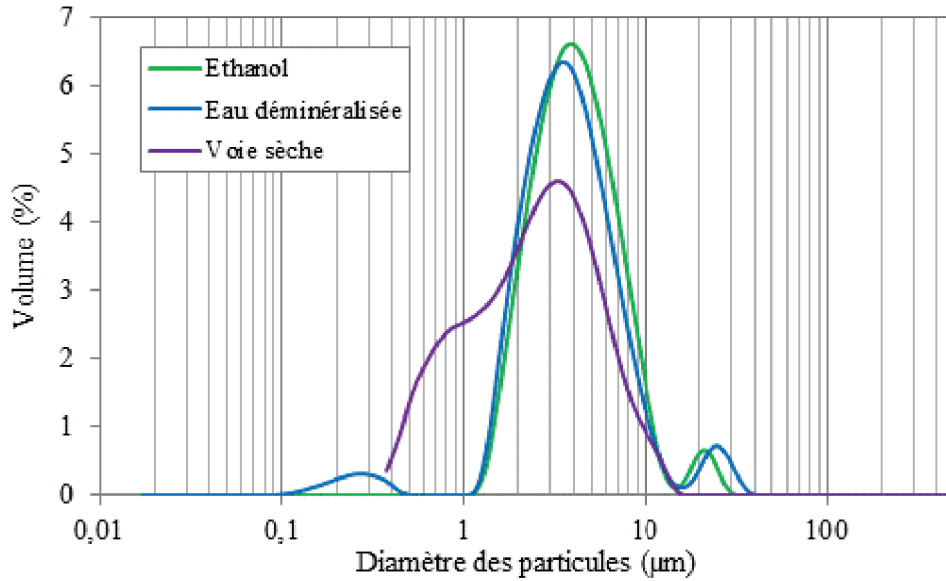


Figure 3-18: Distributions granulométriques du métakaolin synthétisé dans différents milieux porteurs

On remarque que contrairement au ciment, les distributions granulométriques du métakaolin dans l'eau déminéralisée et dans l'éthanol sont quasiment équivalentes (aux particules submicroniques près). En effet, les valeurs de mode et d'étalement caractérisées dans l'eau déminéralisée en IV. 2. 1 s'appliquent également au milieu alcoolique. La comparaison de ces distributions avec la voie sèche mettent en évidence la disparition en milieu liquide d'une partie de la population de diamètre inférieur à 2 microns, sauf dans l'eau ou un mode submicronique à 0,25 µm persiste. De la même façon que pour le ciment, lorsque la distribution réalisée dans l'eau déminéralisée est comparée à la voie sèche, une partie de la population de diamètre inférieur à 2 µm, se retrouve dans une plage granulométrique comprise entre 2 et 10 µm environ. Ces observations témoignent donc d'un phénomène d'agglomération en milieu liquide, inexistant à l'état pulvérulent.

Les observations en microscopie électronique à balayage, dont les micrographies sont représentées en Figure 3-19, confirment la faible polydispersité de la poudre. En effet, la majorité des particules observées possèdent un diamètre dans les dimensions microniques (grossoirement entre 3 µm et 4 µm). De plus, conformément aux observations réalisées sur la distribution granulométrique en voie sèche, les particules ne semblent pas agglomérées à l'état pulvérulent. Elles sont constituées d'empilements réguliers de feuillets d'épaisseur nanométrique (environ 300 nm).

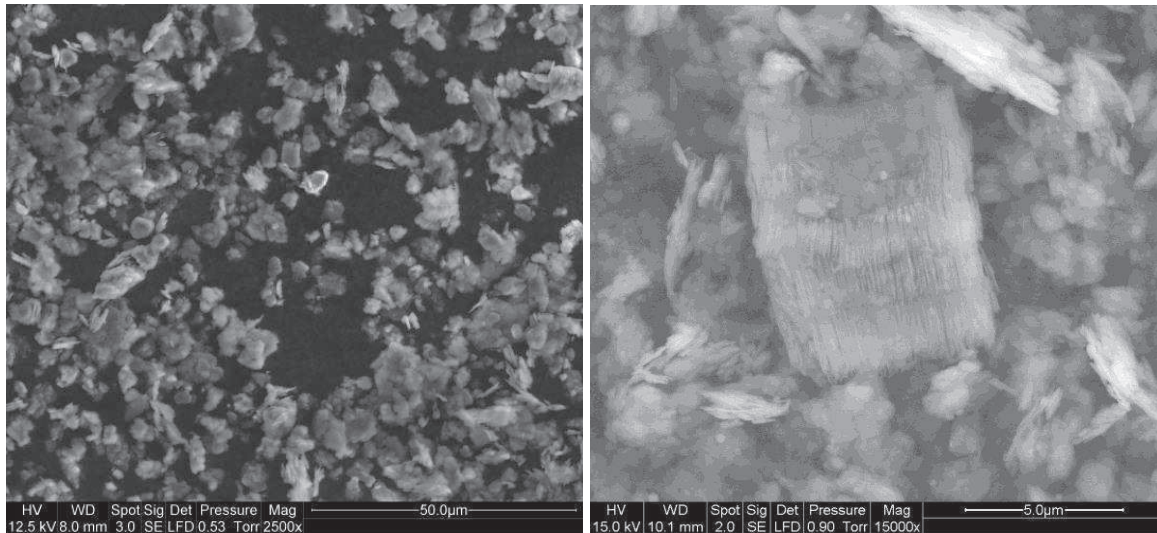


Figure 3-19: Micrographies du métakaolin synthétisé

La grande valeur de surface spécifique B.E.T. du matériau, présentée en Tableau 3-4 et correspondant à près de 4 fois celle du ciment, est liée à la plus grande finesse de la poudre (on rappelle que le mode de la distribution granulométrique se situe entre 3 µm et 4 µm alors qu'il est de l'ordre de 30 µm pour le ciment).

Tableau 3-4: Caractéristiques granulaires du métakaolin synthétisé

Densité	2,70
Surface spécifique B.E.T.	7,8 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>

#### IV. 2. 3. Substitution partielle du ciment par du métakaolin : quantification de la finesse du mélange par la détermination d'un indice de finesse

De la même façon que pour l'étude de l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules de ciment, l'influence de la substitution du ciment par le métakaolin sur la distribution granulométrique a été mise en évidence par comparaison des distributions réalisées dans l'eau déminéralisée. La Figure 3-20 représente l'évolution de la distribution granulométrique avec la proportion de ciment substitué par le métakaolin.

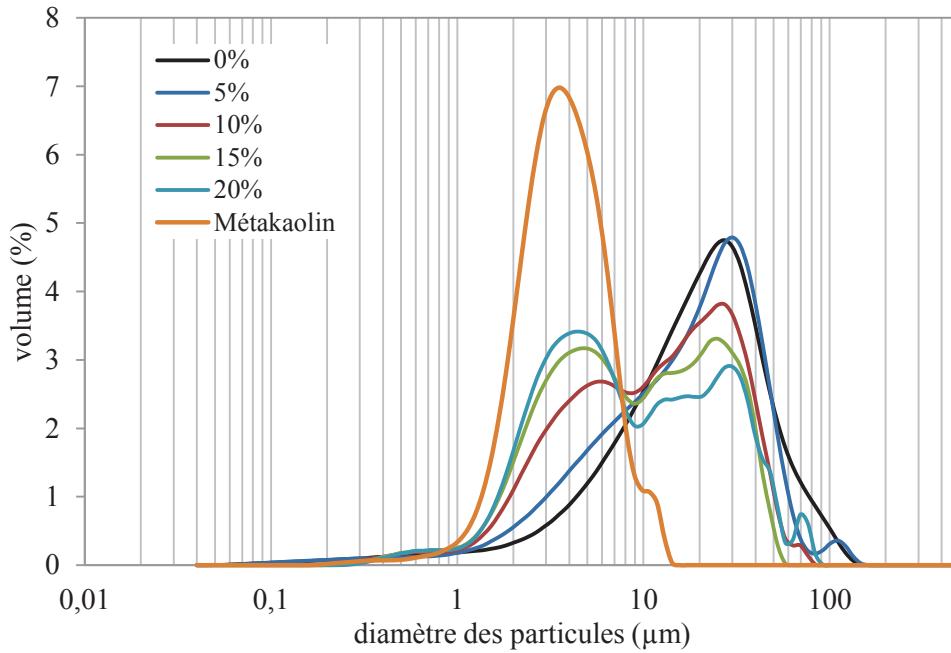


Figure 3-20: Distributions granulométriques dans l'eau déminéralisée du métakaolin et des pâtes de ciment substituées à différents taux de métakaolin à 20 minutes

On remarque que l'association de ces deux matériaux (ciment et métakaolin) engendre une distribution granulométrique bimodale dont les modes correspondent strictement aux modes principaux observés sur les matériaux purs (entre 3 μm et 4 μm pour le métakaolin et aux environs de 30 μm pour le ciment). La plage granulométrique du métakaolin étant incluse dans celle du ciment, son incorporation à la formulation ne modifie donc pas l'étalement granulaire de la pâte. Cette substitution est parfaitement additive (c'est-à-dire qu'elle suit une simple loi de mélange) puisque le rapport volumique entre les deux modes dépend directement du taux de métakaolin incorporé. L'évolution de ce rapport avec la proportion en métakaolin est représentée en Figure 3-21.

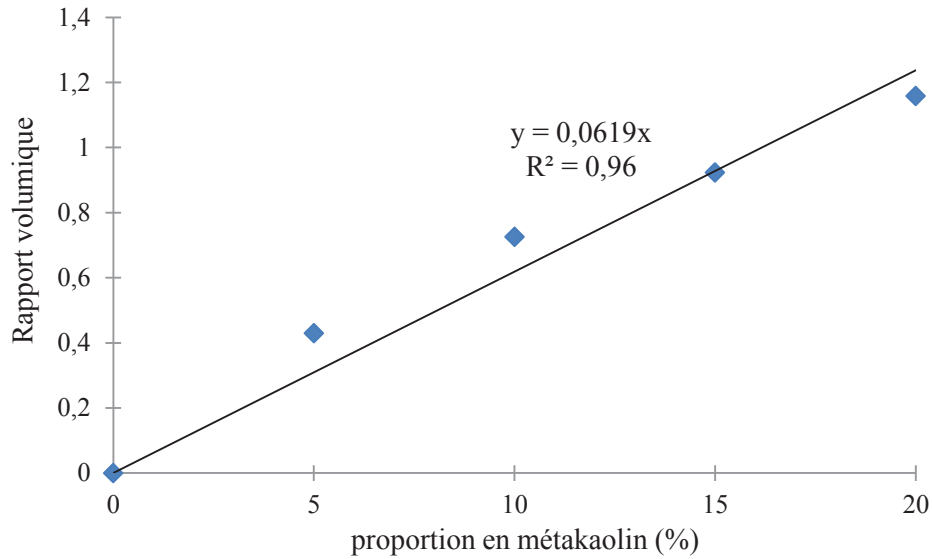


Figure 3-21: Rapport de hauteur des deux modes en fonction de la proportion en métakaolin en substitution

Ce rapport, théoriquement proportionnel à  $\frac{x}{1-x}$  (avec  $0 \leq x \leq 1$ ), semble évoluer de façon linéaire avec la teneur en métakaolin incorporé dans la pâte, la substitution du ciment par le métakaolin est donc bien additive. Cela signifie qu'il n'y a pas de nouveaux types d'interactions interparticulaires, en particulier de phénomènes d'hétéroagglomération. Dans ces conditions, la distribution granulométrique de la pâte est égale à la somme pondérée des distributions granulométriques du ciment et du métakaolin.

Dans une démarche analytique analogue à celle présentée en partie III. 1, la quantification de la finesse du mélange lors de la substitution du ciment par le métakaolin peut être réalisée par la définition d'un indice de finesse du mélange ciment/métakaolin. Celui-ci serait issu de la comparaison des distributions de la pâte substituée et de la pâte non substituée, cette dernière étant considérée comme référence. Les aires et points d'intersection ainsi déterminés sont représentés en Figure 3-22.



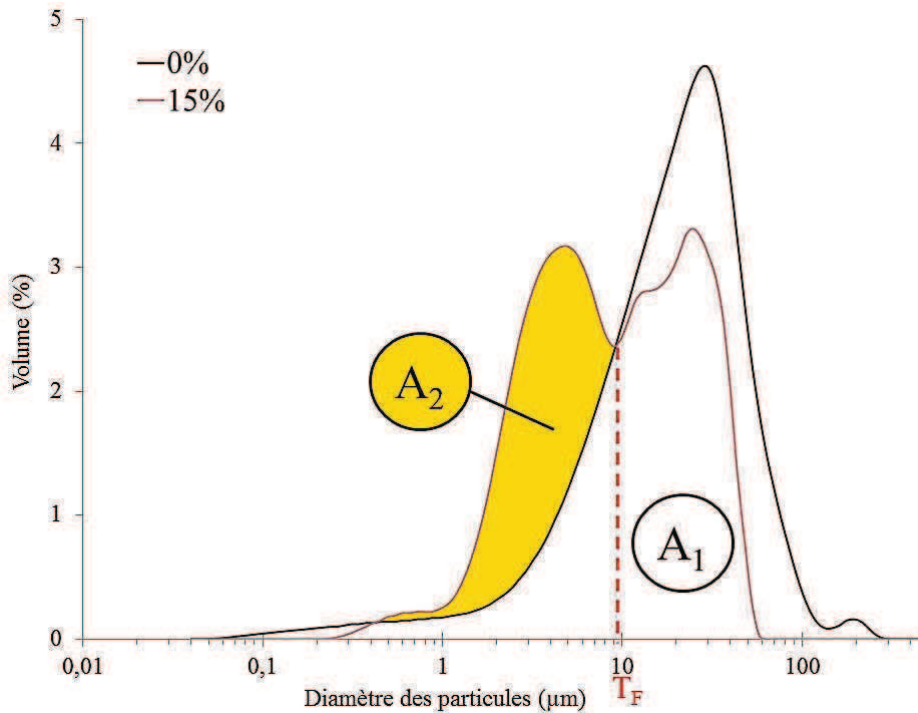


Figure 3-22: Détermination des aires et points d'intersection pour la définition d'un indice de finesse

$A_1$  est l'aire contenue sous la distribution de référence (=100% car les courbes sont normalisées).

$A_2$  est l'aire située entre la courbe de l'échantillon et celle de la référence en dessous du point de transfert  $T_F$ .

Le point de transfert  $T_F$  représente l'intersection entre la courbe de la pâte substituée et celle de référence au niveau de la dizaine de microns (correspondant également à l'intersection des distributions de la pâte et de la poudre de métakaolin pur).

Dans le cas présent, l'indice est appelé « indice de finesse » du mélange ciment/métakaolin et noté  $I_F$ , car il caractérise la proportion de fines incorporées dans la pâte et non les phénomènes d'agglomération/dispersion, cette substitution étant additive. L'indice est exprimé en équation (3.6) et les valeurs obtenues pour les différents taux de métakaolin sont représentées en Figure 3-23 :

$$I_F(\%) = \frac{A_{\text{ech}} < T_F - A_{\text{réf}} < T_F}{A_{\text{réf}}} * 100 = \frac{A_2}{A_1} * 100 = A_2 \quad (3.6)$$

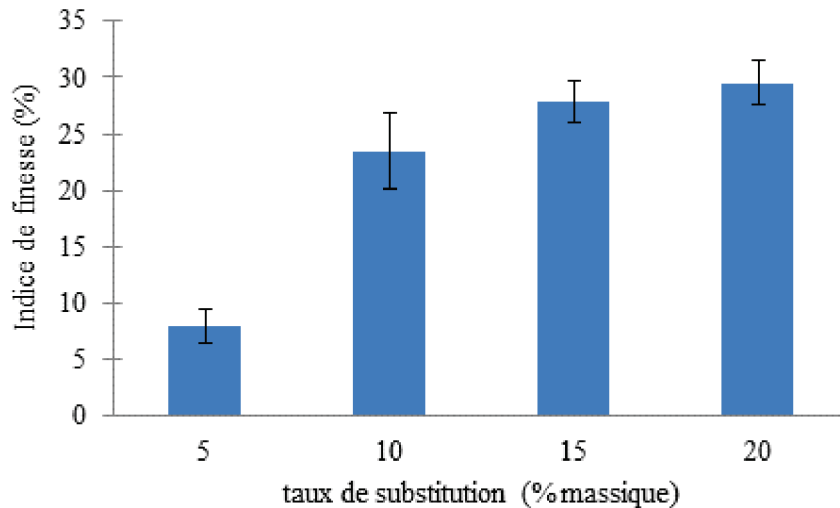


Figure 3-23: Evolution de l'indice de finesse en fonction du taux de substitution du ciment par du métakaolin

La valeur de l'indice de finesse ainsi défini augmente avec le taux de substitution du ciment par le métakaolin. En effet, il augmente de 7 à près de 30% quand le taux de substitution augmente de 5 à 20%. Ces valeurs correspondent à la proportion volumique de fines particules incorporées par rapport à la pâte non substituée.

#### IV. 2. 4. Conclusions

L'indice de finesse, défini dans une démarche analytique analogue à l'indice de dispersion, a notamment permis de caractériser de façon semi-quantitative l'influence de la substitution du ciment par du métakaolin sur la distribution granulométrique de la pâte cimentaire. L'additivité de cette substitution a notamment été mise en évidence en comparant l'indice de finesse à la proportion de métakaolin incorporée. Les résultats obtenus mettent en évidence la possibilité de transposer cette démarche analytique à de nombreuses applications.

## Conclusion

Dans ce chapitre, les pâtes cimentaires ont été caractérisées par une approche morpho-granulométrique, en utilisant la complémentarité de la microscopie électronique à balayage et de la granulométrie laser. L'importante dilution de l'échantillon au cours de ces analyses permet la caractérisation des interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre (à l'échelle de la particule, qu'elle soit unitaire ou agglomérée).

La comparaison de la poudre et de la pâte, par cette approche, a permis de caractériser les modifications granulaires engendrées par la formulation de la pâte. L'apparition de particules cristallines, issues de la précipitation d'hydrates, a été mise en évidence. En effet, compte-tenu de l'âge de la pâte et de données issues de la littérature, des particules cubiques et aciculaires (base octogonale) d'un facteur de forme de 2 ont été associées à de l'Ettringite et de fines aiguilles formant un gel ont été associées à des C-S-H. Cependant, leur nature chimique n'a pas été vérifiée expérimentalement. L'apparition de nouveaux types d'agglomérats a également été mise en évidence. Des petits agglomérats (inférieurs à la dizaine de micron) constitués uniquement de particules submicroniques (qu'elles soient cristallines ou anguleuses), et également d'agglomérats de plusieurs dizaines de microns, constitués de particules unitaires de tailles variables, ont été observés. Le phénomène d'agglomération de particules submicroniques sur des particules de plusieurs dizaines voire centaines de microns, observé dans la poudre, est toujours présent dans la pâte.

Dans un second temps, les distributions granulométriques des pâtes adjuvantées ont été comparées avec celle de la pâte non adjuvantée, qui sert de système de référence, afin de mettre en évidence l'influence de l'ajout de polycarboxylate. L'incorporation de polycarboxylate, provoque dans tous les cas, une translation de la distribution granulométrique vers de plus faibles diamètres, associée à la dispersion des particules et définissant un point de transfert (appelé  $T_D$ ). Les différentes aires, délimitées par ce point de transfert, ont été intégrées dans la définition d'indices de dispersion, notés  $I_D$  (pour la proportion de particules dispersées) et  $I_{DG}$  (pour la proportion de particules influencées par l'ajout de polycarboxylate). Ces derniers ont notamment permis de montrer l'existence d'un dosage optimal pour la dispersion à 0,08% pour les polycarboxylates B, C et D et à 1% pour le

polycarboxylate A. La mise en relation de l' $I_D$  avec les valeurs de contrainte seuil, déterminée pour chacune des formulations a permis de relier l'état de dispersion des particules au comportement rhéologique de la pâte. Il a d'ailleurs été mis en évidence que la formation d'agglomérats lorsque le polycarboxylate est incorporé en quantité excédentaire n'influence pas ce dernier paramètre. La définition d'un indice de façon analogue, appliqué à l'étude de la substitution du ciment par du métakaolin a permis de montrer la transposabilité de la démarche pour diverses applications, notamment la qualification/quantification de la finesse de mélanges de poudres et la caractérisation de phénomènes d'hétéroagglomération.

L'influence des polycarboxylates sur les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre semble déjà représenter un bon indicateur de leur influence sur le comportement rhéologique de la pâte. Dans le chapitre suivant, les interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre seront abordées et seront mises en relation avec les conclusions établies dans ce chapitre.

## Références bibliographiques

- [1] J. Plank and C. Hirsch, “Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption,” *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 4, pp. 537–542, Apr. 2007.
- [2] S. Srinivasan, S. a. Barbhuiya, D. Charan, and S. P. Pandey, “Characterising cement–superplasticiser interaction using zeta potential measurements,” *Construction and Building Materials*, vol. 24, no. 12, pp. 2517–2521, Dec. 2010.
- [3] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, and L. Gauckler, “Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, no. 3, pp. 153–162, Mar. 2009.
- [4] M. Palacios, Y. F. Houst, P. Bowen, and F. Puertas, “Adsorption of superplasticizer admixtures on alkali-activated slag pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 39, no. 8, pp. 670–677, Aug. 2009.
- [5] H. Binici, O. Aksogan, I. H. Cagatay, M. Tokyay, and E. Emsen, “The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating GGBFS and natural pozzolan (NP),” *Powder Technology*, vol. 177, no. 3, pp. 140–147, Aug. 2007.
- [6] A. P. Silva, A. M. Segadães, D. G. Pinto, L. A. Oliveira, and T. C. Devezas, “Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables,” *Powder Technology*, vol. 226, no. null, pp. 107–113, Aug. 2012.
- [7] T. Zhang, Q. Yu, J. Wei, and P. Zhang, “A new gap-graded particle size distribution and resulting consequences on properties of blended cement,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 543–550, May 2011.
- [8] W. vom Berg, “Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes,” *Magazine of Concrete Research*, vol. 31, no. 109, pp. 211–216, Jan. 1979.
- [9] S. Tadier, N. Le Bolay, C. Rey, and C. Combes, “Co-grinding significance for calcium carbonate-calcium phosphate mixed cement. Part I: effect of particle size and mixing on solid phase reactivity.,” *Acta biomaterialia*, vol. 7, no. 4, pp. 1817–26, Apr. 2011.
- [10] S. Mansoutre, “Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration,” *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 9, pp. 1441–1453, 1999.

- [11] B. FELEKOGLU, “A new approach to the characterisation of particle shape and surface properties of powders employed in concrete industry,” *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 2, pp. 1154–1162, Feb. 2009.
- [12] B. Felekoğlu, “Effects of PSD and surface morphology of micro-aggregates on admixture requirement and mechanical performance of micro-concrete,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 6, pp. 481–489, Jul. 2007.
- [13] V. Lilkov, E. Dimitrova, and S. Gaidardzhiev, “Microscopic and laser granulometric analyses of hydrating cement suspensions,” *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 1, pp. 3–8, Jan. 1999.
- [14] S. Paumier, A. Pantet, and P. Monnet, “Evaluation of the organization of the homoionic smectite layers (Na(+) or Ca(2+)) in diluted dispersions using granulometry, microscopy and rheometry.,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 141, no. 1–2, pp. 66–75, Sep. 2008.
- [15] A. Zingg, “The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes - New insight by cryo-microscopy,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 522–529, 2008.
- [16] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. CRC Press, 2002, p. 224.
- [17] A. Lafaurie, N. Azema, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta, “Stability parameters for mineral suspensions: Improving the dispersion of fillers in thermoplastics,” *Powder Technology*, vol. 192, no. 1, pp. 92–98, May 2009.
- [18] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, and K. Scrivener, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,” *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 6, pp. 831–844, Jun. 2010.
- [19] D. Damidot, A. Nonat, and P. Barret, “Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in Diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, no. 11, pp. 3319–3322, Nov. 1990.
- [20] X. Pang, D. P. Bentz, C. Meyer, G. P. Funkhouser, and R. Darbe, “A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 39, no. null, pp. 23–32, May 2013.
- [21] Z. SUN, T. VOIGT, and S. SHAH, “Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes,” *Cement and Concrete Research*, vol. 36, no. 2, pp. 278–287, Feb. 2006.
- [22] S. Maximilien, “study of the reactivity of clinkers by means of the conductometric test,” *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 1, pp. 63–73, 1997.

- [23] J. M. Makar and G. W. Chan, “End of the Induction Period in Ordinary Portland Cement as Examined by High-Resolution Scanning Electron Microscopy,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 4, pp. 1292–1299, Apr. 2008.
- [24] P. Duan, Z. Shui, W. Chen, and C. Shen, “Influence of superplasticizer on composition and pore structure of C–S–H,” *Construction and Building Materials*, vol. 44, no. null, pp. 87–91, Jul. 2013.
- [25] W. Prince, “Ettringite formation A crucial step in cement superplasticizer compatibility,” *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 5, pp. 635–641, May 2003.
- [26] J. Plank, Z. Dai, and H. Keller, “Organo-Mineral Phases Formed During Cement Hydration,” *12th International Congress on the Chemistry of Cement*, pp. 399–412, 2007.
- [27] S. Merel, M. Clément, A. Mourot, V. Fessard, and O. Thomas, “Characterization of cylindrospermopsin chlorination.,” *The Science of the total environment*, vol. 408, no. 16, pp. 3433–42, Jul. 2010.
- [28] C. Li, N. Feng, Y. Li, and R. Chen, “Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers,” *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 867–873, May 2005.
- [29] J.-Y. Shin, J.-S. Hong, J.-K. Suh, and Y.-S. Lee, “Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste,” *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 6, pp. 1553–1561, Dec. 2008.
- [30] K. Yamada, “Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 2, pp. 197–207, Feb. 2000.
- [31] J. M. Khatib and S. Wild, “pore size distribution of metakaolin paste,” *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 10, pp. 1545–1553, 1996.
- [32] F. Lagier and K. Kurtis, “Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin,” *Cement and Concrete Research*, vol. 37, no. 10, pp. 1411–1417, Oct. 2007.
- [33] J. Khatib, “Sulphate resistance of metakaolin mortar,” *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 1, pp. 83–92, 1998.
- [34] N. J. Coleman and C. L. Page, “Department of Civil Engineering, Aston University, Birmingham, B4 7ET, UK (Refereed) (Received July 1, 1996; in final form September 28, 1996),” *Science*, vol. 27, no. 1, pp. 147–154, 1997.
- [35] T. Ramlochan, M. Thomas, and K. A. Gruber, “The effect of metakaolin on alkali - silica reaction in concrete,” *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 339–344, 2000.

- [36] J. Khatib and J. Hibbert, "Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin," *Construction and Building Materials*, vol. 19, no. 6, pp. 460–472, Jul. 2005.
- [37] B. B. Sabir, S. Wild, and J. Bai, "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete : a review," *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, pp. 441–454, 2001.
- [38] P. Gleize, M. Cyr, and G. Escadeillas, "Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes," *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 2, pp. 80–87, Feb. 2007.
- [39] J. Brooks, "Effect of metakaolin on creep and shrinkage of concrete," *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, no. 6, pp. 495–502, Dec. 2001.
- [40] C. Li, H. Sun, and L. Li, "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 9, pp. 1341–1349, Sep. 2010.





## Chapitre 4

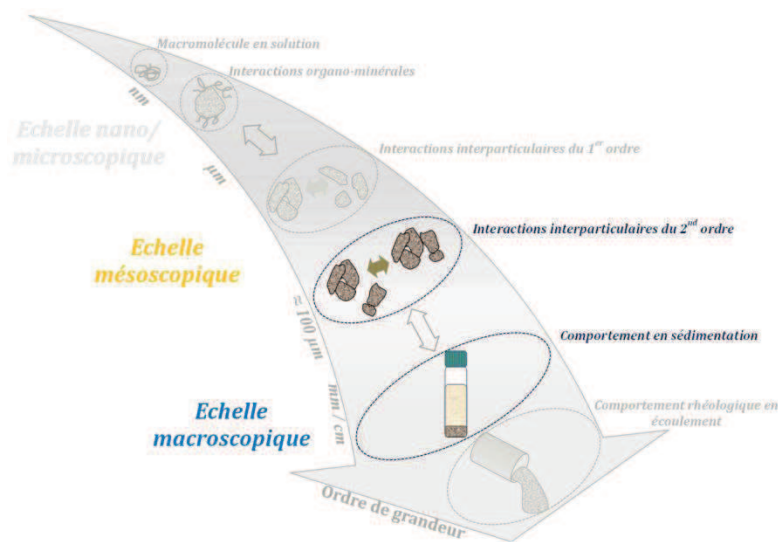
Influence des polycarboxylates sur les  
interactions interparticulaires en  
milieu concentré

- Apport de l'étude en sédimentation -



# Introduction

Dans le chapitre précédent, les différents types de particules (unitaires ou agglomérées) ont été caractérisés individuellement en étudiant les formulations de pâte en milieu dilué. L'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion de la pâte a également été mise en évidence à l'échelle de la particule et de ses proches voisines. Dans ce chapitre 4, l'influence de la concentration en solide sur les interactions interparticulaires a été intégrée en caractérisant le système en milieu concentré. Dans ces conditions, les interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre (organisation des particules entre-elles) ont été étudiés.



Pour accéder à ces interactions, le comportement en sédimentation de la pâte a été étudié à l'aide d'un analyseur de suspensions concentrées, dont le principe est présenté en partie II.4 du chapitre 2. En effet, l'organisation mésostructurale de la pâte (état de dispersion des particules et interactions avec les particules voisines) contrôle non seulement la fluidité du matériau, mais également son homogénéité et sa stabilité physicochimique. Cette relation a déjà été étudiée par quelques auteurs sur différents types de suspensions minérales comme les alumines et les kaolins [1–9], pour caractériser l'influence de l'ajout d'agents dispersants ou bien d'un traitement de surface des particules, ou encore de la fraction volumique de la suspension. L'étude de la sédimentation doit donc pouvoir renseigner sur l'organisation mésostructurale de la pâte (organisation particulaire au-delà de l'agglomérat), ces informations pouvant être complémentaires de celles obtenues en milieu dilué qui

privilégient l'interface particules/milieu porteur et les interactions interparticulaires de premier ordre.

L'homogénéité et la stabilité des pâtes cimentaires au cours du temps a donc été caractérisée en couplant la granulométrie laser et un analyseur de suspensions concentrées : le Turbiscan MA 2000. Cet appareil permet de détecter des phénomènes d'instabilité naissants dans des milieux concentrés, et donc de prendre en compte les interactions interparticulaires présentes dans ces systèmes [10], [11] dans des conditions proches ou identiques à leurs conditions d'utilisation. Après la caractérisation des différents phénomènes de déstabilisation, un indice de séparation de phase (PSI), inspiré des travaux de Vié *et al.* [7] a été défini pour caractériser la stabilité physicochimique des suspensions. Dans le but d'approfondir la compréhension de l'influence des polycarboxylates sur l'organisation mésostructurale de la pâte, cet indice a été mis en relation avec l'indice de dispersion ( $I_D$ ) défini dans la partie III.1 du chapitre précédent.

## I. Définition des zones de la colonne de sédimentation et identification des phénomènes d'instabilité étudiés

L'observation visuelle de colonnes de sédimentation de pâtes cimentaires, adjuvantées ou non, sur la plage de dosages précédemment étudiée, permet de définir dans un premier temps, les différentes zones et fronts qui les composent et d'identifier les différents phénomènes d'instabilité. D'autre part, ces observations préliminaires permettront de constater l'influence de l'état de dispersion des particules, caractérisé précédemment en milieu dilué (concentration en particules comprise entre 0,01 et 0,1 g.L<sup>-1</sup>), sur l'homogénéité et la stabilité physicochimique de la suspension. On appelle donc colonne de sédimentation, dont l'épaisseur sera notée  $H_c$ , l'ensemble de l'échantillon contenu dans le tube d'analyse. Elle est constituée de la pâte cimentaire, diluée à 30% massique dans l'eau déminéralisée. Cette dilution a été choisie pour que la cinétique des phénomènes de déstabilisation entre dans un intervalle de temps acceptable vis-à-vis de la réactivité du ciment, et fixé à un maximum de 40 minutes. En effet, cette durée doit-être assez longue pour favoriser les différences de comportement entre les colonnes de sédimentation tout en restant incluse dans la phase dormante précédemment déterminée à 220 minutes (que l'on suppose identique à ce niveau de dilution) car on rappelle qu'à ce stade les phénomènes de dissolution/précipitation sont négligeables devant les interactions physicochimiques. Le liquide de dilution choisi est l'eau déminéralisée car ce milieu a été qualifié comme équivalent au liquide interstitiel dans le chapitre précédent. Compte-tenu de la fraction volumique  $\Phi_v$  de la suspension à cette dilution ( $\Phi_v = 0,12$ ), et conformément à la classification présentée dans le chapitre I, partie II.5.1, ce type de déstabilisation est appelé clarification (terme appliqué aux suspensions concentrées) [12], [13].

La Figure 4-1 représente l'aspect de ces colonnes après 20 minutes de sédimentation pour différents dosages en polycarboxylate. Dans toutes les colonnes, deux zones se distinguent au cours de la sédimentation : le surnageant dans la zone supérieure, dont l'épaisseur est notée  $H_{\text{surn.}}$ , et le sédiment dans la zone inférieure, dont l'épaisseur est notée  $H_{\text{séd.}}$ . En fonction du dosage en polycarboxylate incorporé, différentes situations peuvent être observées.

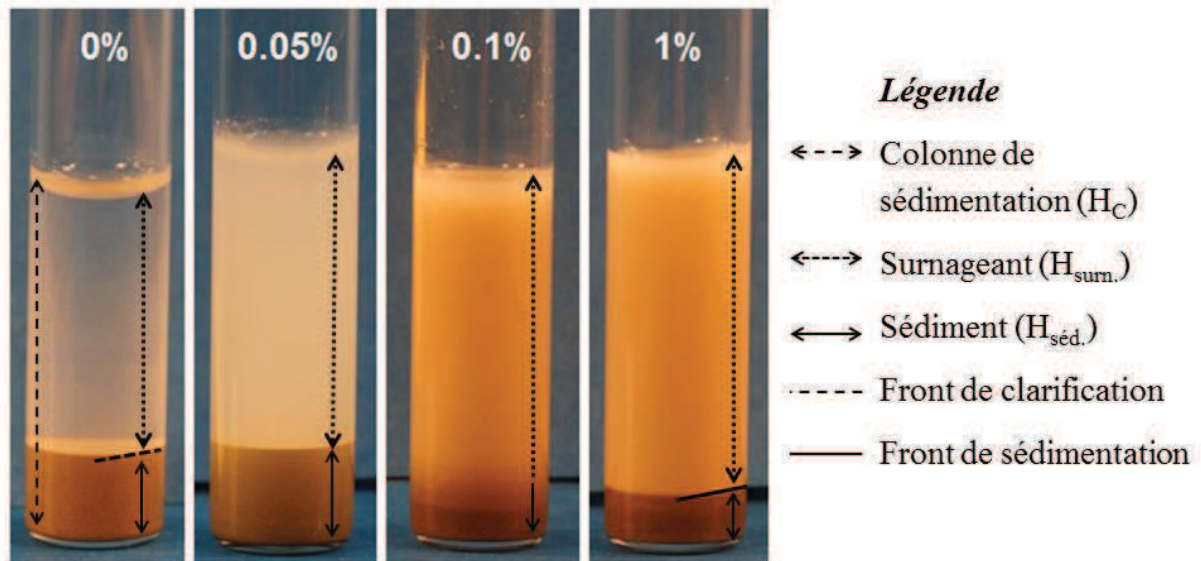


Figure 4-1: Colonnes de sédimentation de pâtes cimentaires contenant différents taux de polycarboxylate après 20 minutes (lot 2)

Dans cette étude, deux tendances sont observées: aux faibles dosages (0 et 0,05% par rapport à la masse de ciment), le surnageant est translucide (pour lesquels le pourcentage de transmission est non négligeable pour l'analyseur de suspensions concentrées) et séparé du sédiment, par une frontière nette appelée « front de clarification ». Les distributions granulométriques réalisées à différentes hauteurs du sédiment, représentées en Figure 4-2a, sont équivalentes, ce qui met en évidence l'homogénéité de cette zone. En effet, comme la distribution globale, réalisée sur la suspension avant la sédimentation, les distributions correspondantes aux différentes hauteurs de prélèvement présentent un mode aux environs de 25  $\mu\text{m}$  et un étalement qui s'étend de dimensions submicroniques à la 100<sup>ème</sup> de microns. Ce phénomène d'instabilité sera ultérieurement appelé « clarification du surnageant ». On peut cependant noter que, dans la colonne contenant 0,05% de polycarboxylate, le surnageant, bien que translucide est légèrement plus turbide que dans la colonne non adjuvantée, ce qui suggère une libération de fines particules dans le surnageant provoquée par la présence du polycarboxylate. Il est précisé que les termes « clair » et « turbide » sont donc ici deux adjectifs employés pour qualifier des surnageants translucides en différenciant ceux dont l'aspect est troublé par la présence de particules en suspension appelées surnageants turbides (pour lesquels le pourcentage de transmission est inférieur ou égal aux environs de 20%) de ceux qui ne le sont pas ou très peu, appelées surnageants clairs (dont le

pourcentage de transmission est supérieur à 20%). La valeur de transmission à la frontière entre ces deux types de surnageant n'est cependant pas clairement définie. La deuxième tendance est observée pour les dosages élevés en polycarboxylates pour lesquels les surnageants sont opaques. Ces derniers seront caractérisés à l'analyseur de suspensions concentrées par une valeur de transmission nulle. Dans ce cas la limite entre surnageant et sédiment sera appelée « front de sédimentation » et le type de déstabilisation sera appelé « formation du sédiment ».

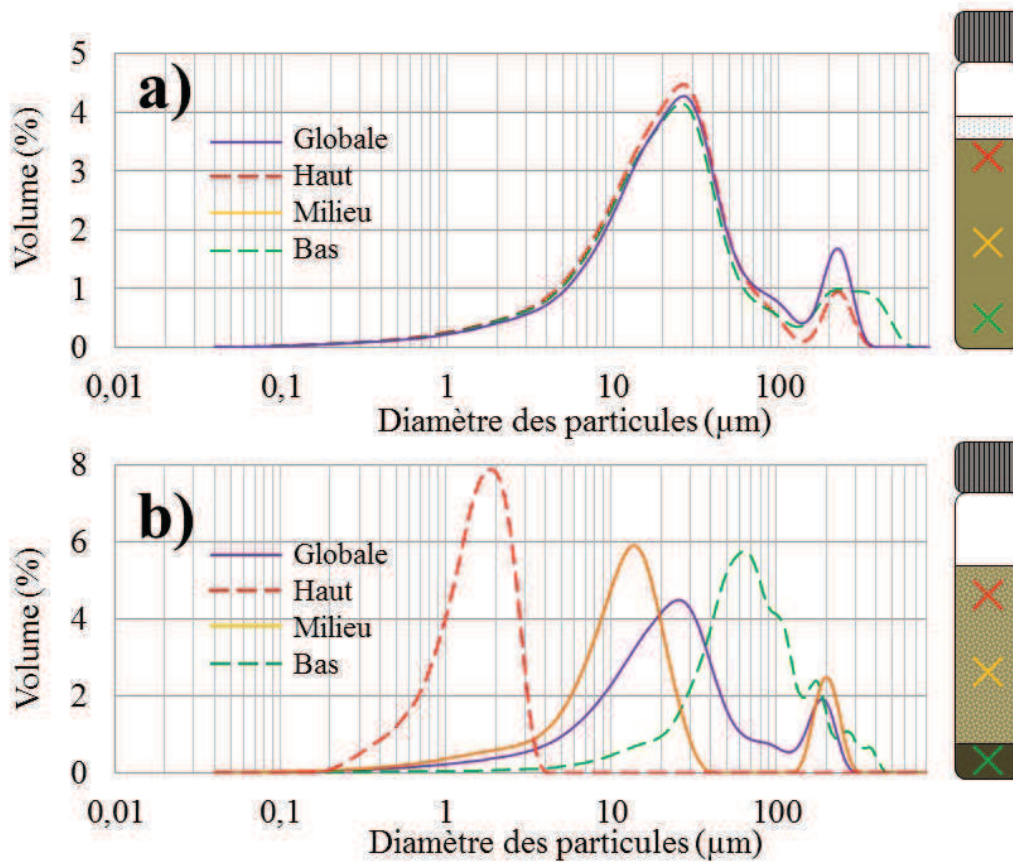


Figure 4-2: Distributions granulométriques à différentes hauteurs de colonnes de sédimentation après 20 minutes pour a) 0,05% b) 0,1% en polycarboxylate (lot 1)

Pour ces dosages plus élevés (0,1 et 1% en polycarboxylate), le surnageant opaque semble hétérogène. Ces observations visuelles sont confirmées par les distributions granulométriques présentées en Figure 4-2b, qui mettent en évidence un gradient de taille des particules le long de la colonne de sédimentation (totalement opaque à 0.1%). En effet, les distributions correspondantes aux différentes hauteurs de prélèvements ne présentent pas le même mode : 2 µm en haut de la colonne, contre 15 µm à mi-hauteur et 35 µm en bas



de la colonne. Les étalements sont également plus restreints et les plages granulométriques entre les différentes distributions se recouvrent à peine mettant en évidence le tri granulométrique effectué par le liquide porteur dans cet intervalle de temps. D'autre part, les sédiments sont plus fins que ceux observés dans les colonnes aux faibles dosages. Le front délimitant ces deux phases, clairement défini à 1%, sera ultérieurement appelé « front de sédimentation » et ce type de déstabilisation sera appelé « formation du sédiment ». On peut tout de même rappeler que ces observations sont réalisées après 40 minutes de sédimentation alors que ce processus est encore en cours d'évolution.

D'une façon générale, en modifiant l'état de dispersion des particules, l'incorporation de superplastifiant peut impacter l'allure des colonnes de sédimentation. En effet, selon la loi de Stokes présentée dans le chapitre 1 et rappelée ci-dessous, la vitesse de sédimentation d'une particule (qu'elle soit unitaire ou sous forme d'agglomérat) dépend notamment de sa dimension.

$$V_{Stokes} = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd^2}{18\eta} \quad (4.1)$$

En l'appliquant à ce système, le diamètre maximal des particules pouvant rester en suspension sur le temps d'analyse (fixé à 40 minutes dans la suite de l'étude) est estimé à 3,7  $\mu\text{m}$  (et par la loi étendue de Mills et Snabre, prenant en compte de la fraction volumique à 4,8  $\mu\text{m}$ ). Le surnageant doit donc contenir une population de particules colloïdales (inférieures au micron) et de fines supracolloïdales (pouvant atteindre quelques microns). Comme il l'a été montré en Figure 3-11, dans le chapitre précédent, les agglomérats contenant ce type de particules sont constitués de l'association de plus ou moins fines particules entre-elles (Figure 3-11 c et d) ou par l'agglomération de ces fines particules sur des particules de diamètre très supérieur (Figure 3-11 e). La dispersion de ces agglomérats peut donc modifier la turbidité du surnageant, notamment en y augmentant la concentration de ces fines particules (cf. Figure 4-3). Leur libération est notamment à l'origine de l'apparition de la population, notée  $A_2$  dans le chapitre précédent et représentée en jaune sur la Figure 4-3.

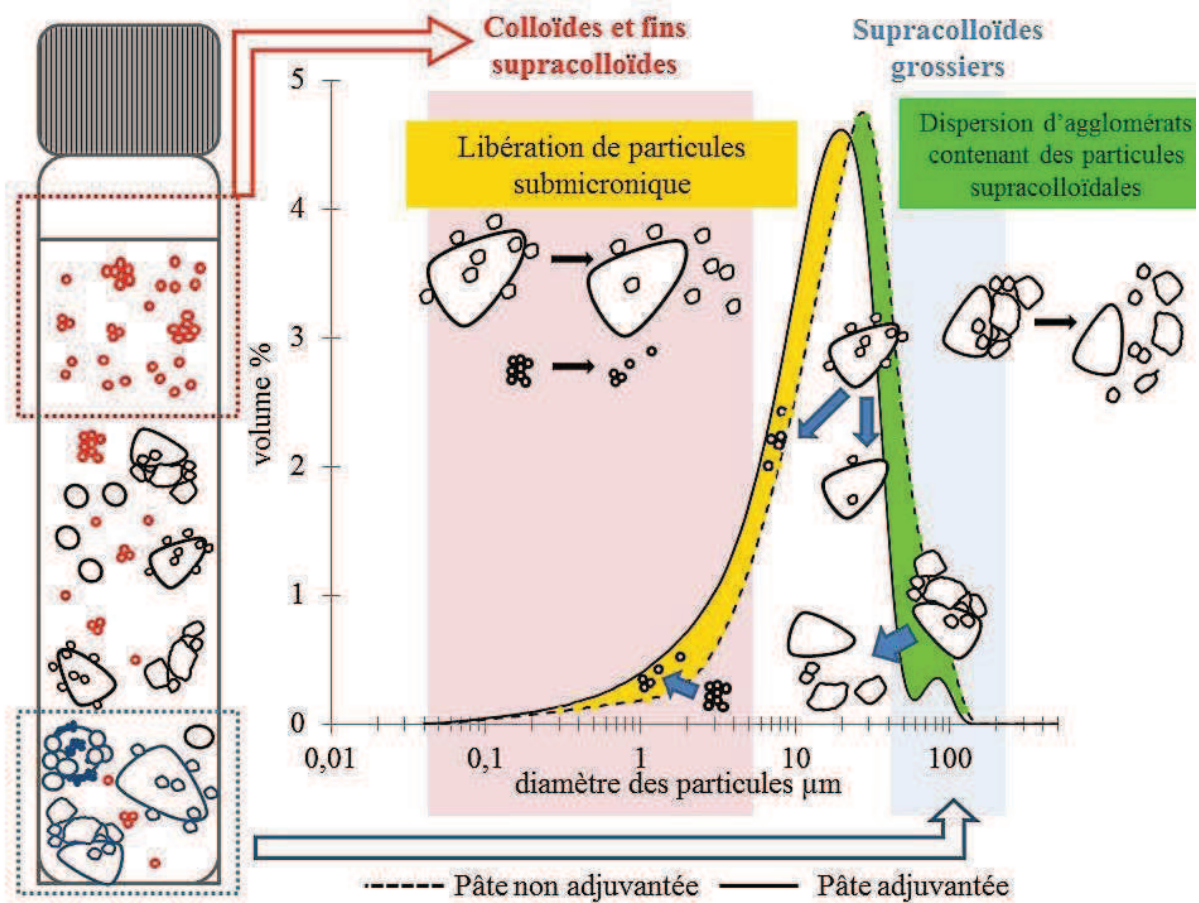


Figure 4-3: Influence de l'état de dispersion des particules sur l'allure de la colonne de sédimentation

Le sédiment est donc principalement constitué de particules dont le diamètre est supérieur à ces quelques microns, mais également de particules colloïdales entraînées par leur sédimentation. Comme il a été mis en évidence en Figure 3-11 dans le chapitre précédent, et représenté en Figure 4-3, les plus gros agglomérats sont constitués par l'agglomération de fines particules sur une particule de diamètre bien supérieur (Figure 3-11e) ou par l'association d'entités de taille variable (Figure 3-11f). C'est d'ailleurs ce dernier type d'agglomérat qui est principalement à l'origine de la disparition de l'aire de droite (en vert), appelée  $A_1$  dans le chapitre précédent. Leur état de dispersion contribue également à la cinétique d'évolution du front de sédimentation. Les entités de taille importante (typiquement à partir de 60  $\mu\text{m}$ ), vont sédimenter très rapidement

En conclusion de ces observations préliminaires, deux phénomènes de déstabilisation ont été mis en évidence et seront étudiés en fonction du dosage en polycarboxylate dans les

conditions analytiques choisies (notamment le temps d'observation et la fraction volumique) : la « clarification du surnageant » survenant aux faibles dosages en polycarboxylates, et la « formation du sédiment » correspondant à la formation d'un sédiment dans une colonne de sédimentation totalement opaque et survenant à des dosages en polycarboxylate plus élevés. Ces deux phénomènes d'instabilité interviennent dans des gammes de dosages qui encadrent le dosage optimal pour la dispersion, déterminé par l'indice de dispersion à 0,08%, dans la partie III.1 du chapitre 3. L'état de dispersion des particules en milieu dilué semble donc être corrélé à l'organisation mésostructurale des particules et agglomérats en milieu concentré.

Le Turbiscan MA 2000, permettant de qualifier et quantifier ces phénomènes de déstabilisation en utilisant les données de transmission et de rétrodiffusion, devrait donc permettre d'accéder à des informations complémentaires sur la mésostructure de la pâte cimentaire et de les quantifier.

## **II. Etude des phénomènes d'instabilité par un analyseur de suspensions concentrées**

### **II. 1. Etude de la clarification du surnageant par l'évolution des profils de transmission**

Les profils de transmission obtenus au Turbiscan, résultant de la lumière transmise à travers l'échantillon, permettent de caractériser des phases translucides, et donc le phénomène de clarification du surnageant observé dans notre étude aux faibles dosages en polycarboxylate. En effet, comme le montre la Figure 4-4a, les surnageants translucides transmettent la lumière dans des proportions pouvant atteindre 50 à 60%. La valeur obtenue dans l'eau étant de l'ordre de 85% (valeur liée aux phénomènes de réflexion du verre et de l'eau).

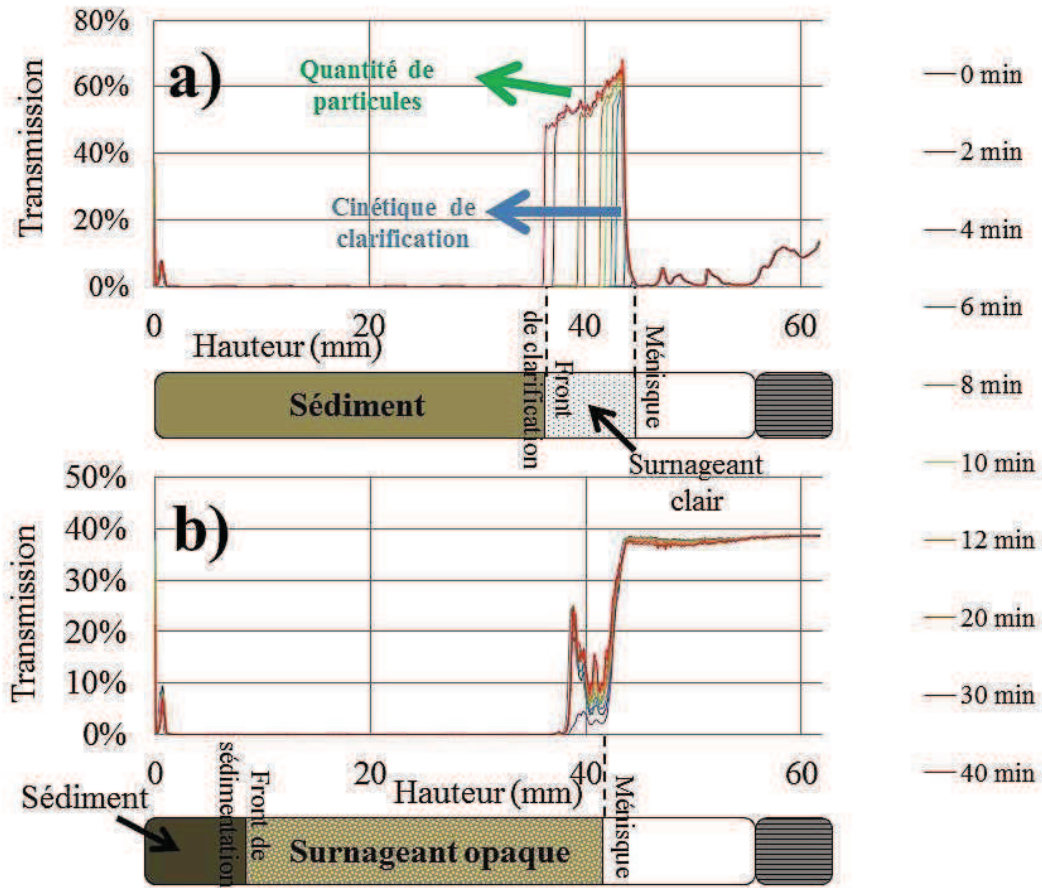


Figure 4-4: Allure des profils en transmission pour les deux types de déstabilisation

Deux paramètres peuvent être suivis sur ce type de profils afin de caractériser le phénomène de clarification du surnageant : le premier étant l'évolution du front de clarification, déterminé par une chute brutale de la transmission, et le second étant le pourcentage de transmission moyen dans le surnageant qui, selon la relation présentée ci-dessous, est notamment lié à la fraction volumique et au diamètre moyen des particules en suspension.

$$Tr \approx \exp[-r_i/\lambda] \quad (4.2)$$

$$\lambda = 2d/(3\Phi_v Q_s) \quad (4.3)$$

$r_i$  étant le rayon interne de la cellule de mesure,  $d$  le diamètre moyen des particules,  $\Phi_v$  la fraction volumique,  $Q_s$  l'efficacité d'extinction et  $\lambda$  la longueur de transport des photons (ou libre parcours moyen).

En effet, la dispersion des agglomérats par les polycarboxylates (notamment constitués d'entités submicroniques), mise en évidence dans le chapitre précédent, peut entraîner la

libération de particules dans le surnageant et donc influencer la quantité de lumière transmise, et par la modification de la taille des agglomérats supracolloïdaux formés de particules de tailles plus ou moins proches, influencer la cinétique de clarification (cf. II.1.1).

Comme le montre la Figure 4-4b, les surnageants opaques ne transmettent pas la lumière. Dans ce cas, les profils de transmission ne sont pas exploitables. Ils ne seront donc pas utilisés pour caractériser la formation du sédiment survenant aux dosages élevés.

### **II. 1. 1. Evolution du front de clarification**

L'évolution de l'épaisseur relative du surnageant, notée  $H_{sup.}/H_c$  au cours du temps (généralement appelée cinétique de clarification), pour chaque dosage en polycarboxylate incorporé est représentée en Figure 4-5. Pour la plupart des formulations, la présence d'un seuil, retard correspondant au temps nécessaire au déclenchement du processus de clarification, d'une durée plus ou moins longue est observé. Au cours du processus, cette cinétique de clarification semble linéaire jusqu'à atteindre un plateau correspondant à un ralentissement significatif du phénomène d'instabilité. Deux types de données issues de ces courbes peuvent donner des informations sur l'évolution de ce front de clarification : la valeur du seuil, correspondant au déclenchement du phénomène, et la pente de la courbe dans la zone linéaire, correspondant à la cinétique de clarification au cours du processus.

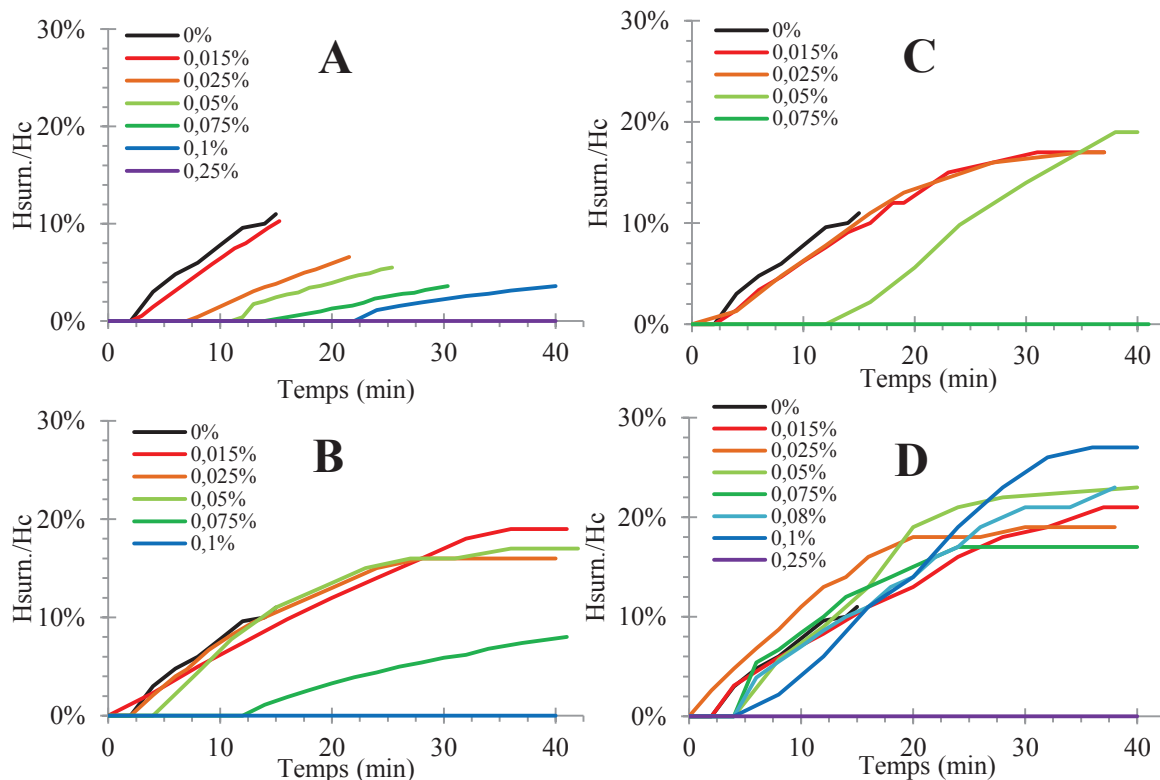


Figure 4-5: Evolution de l'épaisseur relative du surnageant au cours du temps en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé pour les composés A, B, C et D

Les polycarboxylates A et D présentent des comportements opposés. En effet, dans le cas du polycarboxylate A, le phénomène de clarification se voit retardé progressivement quand le dosage augmente (la valeur du seuil peut atteindre 25 minutes au dosage de 0,1%). La cinétique d'évolution du front de clarification, correspondant à la pente, se voit également ralentie de façon progressive et significative (elle diminue de  $0,35 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$  à  $0 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$  lorsque le dosage augmente jusqu'à 0,25%). Ces observations traduisent une stabilisation continue de la cinétique d'évolution du front de clarification avec l'augmentation du dosage en polycarboxylate A.

A contrario, ces deux paramètres ne semblent pas influencés par l'incorporation de polycarboxylate D jusqu'au dosage de 0,25% où le phénomène de clarification du surnageant ne se produit plus. En effet, la durée du seuil reste stable à 5 minutes et la cinétique de clarification à  $0,35 \text{ \%} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les polycarboxylates B et C présentent un comportement similaire entre eux et intermédiaire aux produits A et D. En effet, de la même façon que le polycarboxylate D, ces produits ne semblent pas affecter l'évolution jusqu'à un dosage critique (0,075% et 0,05% respectivement pour B et C) à partir duquel la cinétique

d'évolution du front de clarification diminue de façon abrupte avec le dosage. Cela se traduit également pour les composés B et C par une augmentation de la durée du seuil, comme cela a été observé de façon plus continue pour le polycarboxylate A.

### II. 1. 2. Turbidité du surnageant

La turbidité du surnageant, caractérisée par le pourcentage moyen de lumière transmise est relative à la concentration et au diamètre moyen des particules en suspension dans cette zone. Les valeurs présentées correspondent à une valeur moyenne sur le palier correspondant au surnageant, observé sur les profils de transmission (à titre d'exemple, entre 37 et 42 mm sur le profil présenté en Figure 4-4a). Son évolution au cours du temps en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé peut donc donner des informations sur la dispersion des fines particules par la présence de ce dernier. Ces évolutions sont représentées en Figure 4-6.

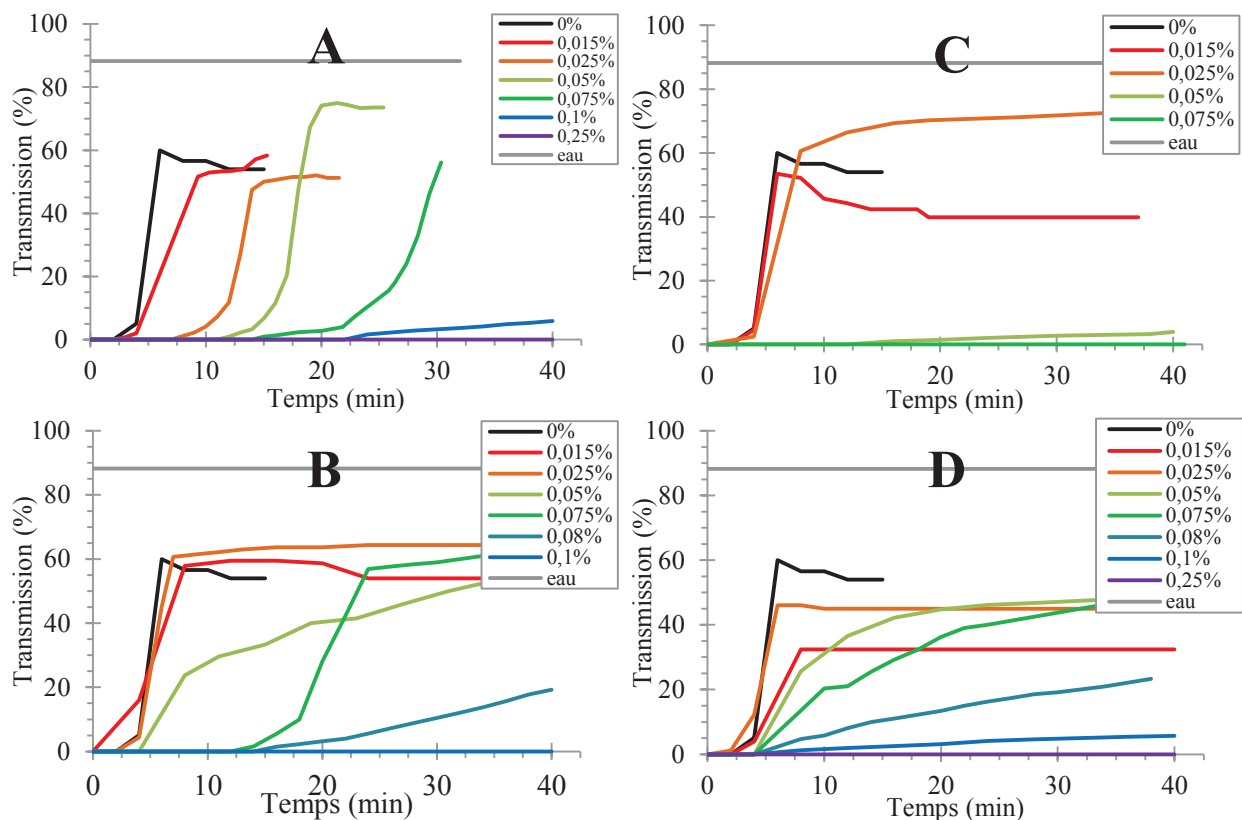


Figure 4-6: Evolution de la valeur de transmission moyenne du surnageant au cours du temps en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé pour les composés A, B C et D

En accord avec les tendances observées dans la partie II. 1. 1 de ce chapitre, le seuil de déclenchement du processus de clarification est observable sur la plupart des formulations. Au cours du processus de clarification, le pourcentage moyen de transmission augmente fortement durant quelques minutes, correspondant à la migration des particules supracolloïdes (1-100  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à atteindre un plateau, correspondant à un ralentissement significatif de la cinétique du phénomène et dont la valeur du pourcentage est plus ou moins importante. Comme il l'a été rappelé précédemment, et selon les équations (4.2) et (4.3) exprimées en partie II. 1 de ce chapitre, le pourcentage de transmission est lié au diamètre moyen ainsi qu'à la fraction volumique des particules restées en suspension (colloïdes ou submicroniques et fin supracolloïdes).

Le ralentissement de la cinétique d'évolution du front de clarification, observé quand le dosage en polycarboxylate A augmente, ne semble pas influencer le pourcentage de transmission qui reste relativement constant aux environs de 60% jusqu'au dosage de 0,1%. Cette valeur de transmission élevée (le maximum se situant aux environs de 85%) correspond à un surnageant clair contenant très peu de particules.

D'autre part, l'augmentation du dosage en polycarboxylate D, qui n'influçait pas la cinétique d'évolution du front de clarification jusqu'à 0,25% sur la Figure 4-5, présente maintenant un dosage critique en dessous duquel les valeurs de transmission sont comparables (le palier étant de l'ordre de 40%, correspondant à un surnageant turbide contenant donc beaucoup de fines particules issues de la dispersion des agglomérats) et au-delà duquel elles diminuent jusqu'à ce que le surnageant devienne opaque (auquel cas il n'y a plus de transmission). L'évolution de la transmission en fonction du dosage en polycarboxylates B et C est comparable à celle observée pour le front de clarification. En effet, la valeur du palier reste constante aux environs de 60% (correspondant à un surnageant clair) jusqu'aux dosages critiques de 0,08% pour le polycarboxylate B et 0,05% pour le polycarboxylate C pour lesquels les pourcentages de transmission finaux sont beaucoup plus faibles (inférieurs à 20% ce qui correspond à des surnageants très turbides). Ces courbes ne semblent pas avoir atteint le palier mais leur allure suggère qu'elles en sont proches.



### II. 1. 3. Quantification de la clarification du surnageant par un « indice de séparation de phases »

En résumé des observations réalisées dans les parties II. 1. 1 et II. 1. 2 de ce chapitre, l'influence du dosage en polycarboxylate sur le phénomène de clarification du surnageant dépend de la structure macromoléculaire de ce dernier. Comme le récapitule la Figure 4-7, deux comportements extrêmes, et deux intermédiaires se distinguent : le polycarboxylate A influence de façon progressive la cinétique d'évolution du front de clarification avec le dosage sans influencer le pourcentage de transmission. A l'opposé, le polycarboxylate D n'influence pas la cinétique d'évolution du front de clarification mais tend à diminuer le pourcentage de transmission à partir d'un dosage critique. Contrairement au polycarboxylate A qui confère un surnageant clair à la colonne de sédimentation (transmission aux environs de 60%), le polycarboxylate D lui confère un surnageant turbide (transmission aux environs de 40%). Les polycarboxylates B et C quant à eux, n'influencent ni la cinétique du front de clarification, ni le pourcentage de transmission jusqu'à des dosages critiques (respectivement 0,075% et 0,05%) à partir desquels l'augmentation du dosage retarde et/ou ralenti la cinétique d'évolution du front de clarification. A partir de ces dosages le pourcentage de transmission dans le surnageant se voit également diminué.

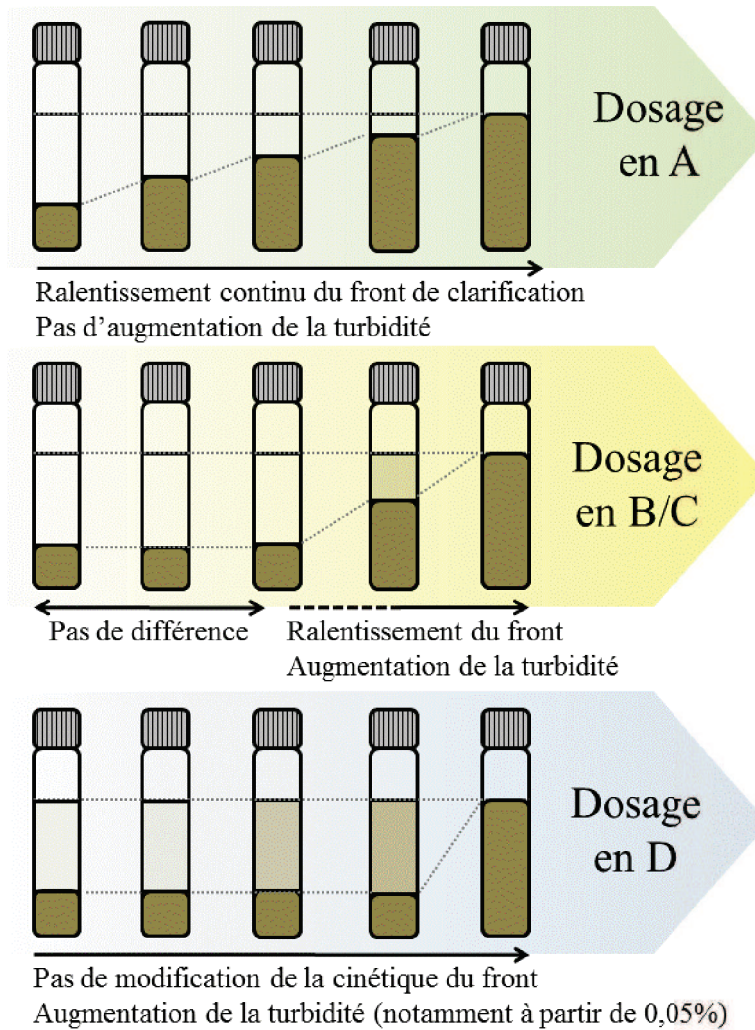


Figure 4-7: Evolution du phénomène de clarification du surnageant avec le dosage en polycarboxylate incorporé, pour les composés A, B, C et D

Compte-tenu de ces observations, un indice de séparation de phases, noté  $PSI_t(\text{clar.})$  (pour Phase Separation Index) combinant ces paramètres a été défini de façon à quantifier le phénomène de clarification du surnageant à un temps  $t$  donné. Dans la suite de l'étude, le temps de sédimentation auquel seront calculés les PSI est fixé à 20 minutes. L'indice de séparation de phase relatif à la clarification du surnageant est défini comme suit :

$$PSI_t(\text{clar.}) = H_{\text{surn.}}/H_c \cdot \%Tr(\text{surn.}) \quad (4.4)$$

Où l'épaisseur relative du surnageant  $H_{\text{surn.}}/H_c$  permet d'intégrer la proportion volumique de la colonne affectée par ce phénomène de déstabilisation et  $\%Tr(\text{surn.})$  correspondant au pourcentage moyen de transmission dans le surnageant, qui permet d'intégrer la quantité

de particules contenues dans ce volume. L'évolution du  $PSI_{20}(\text{clar.})$  avec le dosage en polycarboxylate est représentée en Figure 4-8.

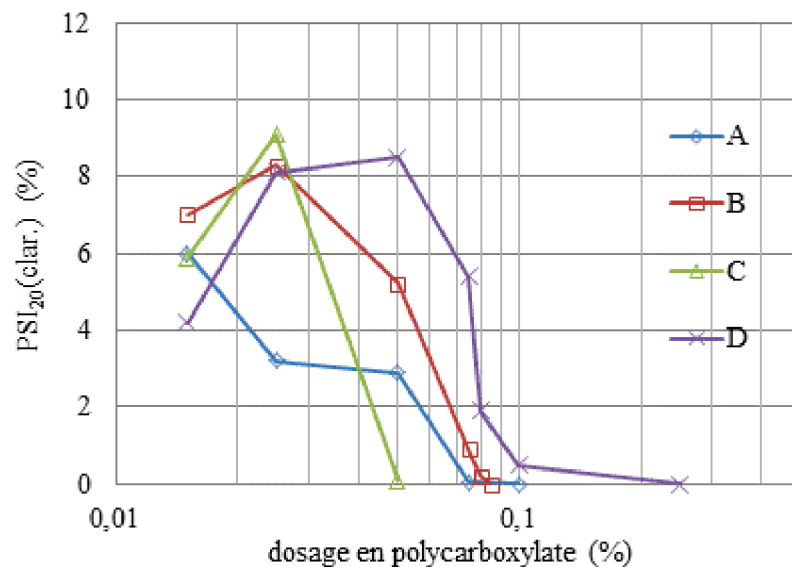


Figure 4-8: Evolution du  $PSI_{20}(\text{clar.})$  en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé pour les composés A, B, C et D

La contribution à l'évolution de l'épaisseur relative du surnageant, précédemment mise en évidence pour le polycarboxylate A, engendre une diminution progressive du  $PSI_{20}(\text{clar.})$  avec le dosage jusqu'à atteindre la valeur de zéro à 0,085%. Ce dosage, à partir duquel l'indice s'annule sera ensuite appelé « limite inférieure de stabilité » car il correspond au dosage minimum pour que le phénomène de clarification du surnageant soit stabilisé sur la durée de l'analyse. Dans le cas du polycarboxylate D, le  $PSI_{20}(\text{clar.})$  reste constant jusqu'au dosage critique (ici 0,05%) à partir duquel le surnageant se trouble. Dans ce cas, la contribution du pourcentage de transmission tend à diminuer la valeur du  $PSI_{20}(\text{clar.})$  jusqu'à la limite inférieure de stabilité située au dosage de 0,25%.

Dans le cas des polycarboxylates B et C, les contributions de l'épaisseur relative et du pourcentage de transmission du surnageant ne sont pas clairement déterminées. Dans les deux cas, le  $PSI_{20}(\text{clar.})$  semble d'abord être relativement constant, traduisant une absence d'influence sur les deux paramètres caractérisés aux faibles dosages. A partir du dosage critique, précédemment défini, le ralentissement de la cinétique du front d'une part et l'augmentation de la turbidité du surnageant d'autre part font diminuer de façon plus ou moins abrupte le  $PSI_{20}(\text{clar.})$  ainsi défini.

On peut noter que la limite inférieure de stabilité du polycarboxylate C est plus faible que celle des autres polycarboxylates. En effet, à 20 minutes, elle est de 0,05%, contre 0,075%, 0,085%, et 0,25% respectivement pour les polycarboxylates A, B et D. Le polycarboxylate C stabilise donc le phénomène de clarification du surnageant à de plus faibles dosages.

## **II. 1. Etude de la formation du sédiment par l'évolution des profils de rétrodiffusion**

Les profils de rétrodiffusion, résultant de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon à 135° du rayon incident, permettent d'obtenir des informations sur la stabilité de colonnes de sédimentation entièrement opaques. Dans cette partie, l'évolution de ces profils au cours du temps sera donc étudiée pour caractériser l'influence de l'incorporation de polycarboxylates à des dosages élevés sur la stabilité et l'homogénéité du surnageant opaque et la formation du sédiment. Comme le montre la Figure 4-9a, une colonne de sédimentation stable présente une valeur de rétrodiffusion égale dans toute la colonne et constante au cours du temps. Il n'y a donc pas de transfert de matière (par sédimentation) ou de changement de taille (par dispersion ou agglomération) des particules au cours du temps.

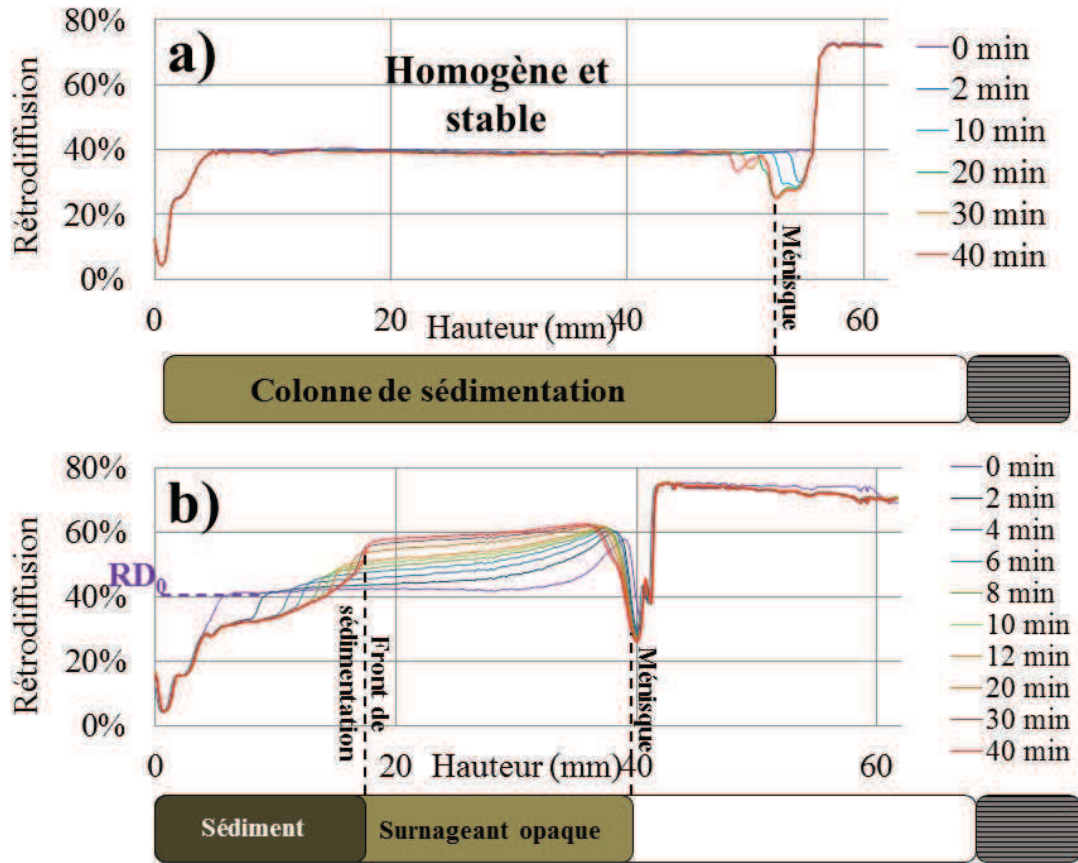


Figure 4-9: Evolution du profil de rétrodiffusion au cours du temps pour a) une colonne stable b) une colonne instable avec la formation d'un sédiment et d'un surnageant opaque

En effet, selon les équations (4.5) et (4.6) présentées ci-dessous, le pourcentage de lumière rétrodiffusé (% RD) est directement lié au diamètre moyen des particules  $d$ , et à la fraction volumique  $\Phi_v$ .

$$\% \text{ RD} \approx 1/\nu \lambda^* \quad (4.5)$$

$$\lambda^*(\Phi_v, d) = 2d/[3\Phi_v (1-g)Q_s] \quad (4.6)$$

Où  $g$  représente le facteur de symétrie et  $Q_s$  l'efficacité d'extinction (ces deux paramètres provenant de la théorie de Lorentz-Mie) et  $\lambda^*$ , la longueur de transport des photons.

Dans le cas où le sédiment se forme (Figure 4-9b), le front de sédimentation se caractérise par une brève diminution de la rétrodiffusion du surnageant vers le sédiment. On peut noter qu'à un temps donné le pourcentage de rétrodiffusion semble stable sur la hauteur du surnageant alors qu'il diminue de haut en bas dans le sédiment. Deux phénomènes sont

observés au cours du temps : le premier, localisé dans le surnageant, correspond à une augmentation de la valeur de rétrodiffusion au cours du temps. Selon les équations décrites ci-dessus, cette tendance peut être associée à une diminution de la taille des particules et/ou à une augmentation de leur fraction volumique. Le second phénomène observé correspond à la formation du sédiment qui, à l'image du surnageant clair dans la partie II. 1, peut être caractérisée par deux paramètres : l'évolution du front de sédimentation et la valeur moyenne de rétrodiffusion dans le sédiment (sans tenir compte des 5 premiers mm qui contiennent notamment le fond du tube en verre).

Cependant, le sédiment se caractérise généralement par une augmentation de la valeur de rétrodiffusion par rapport au surnageant, à l'image de la Figure 4-10 sur une suspension de kaolin étudiée par Vié *et al.* [7].

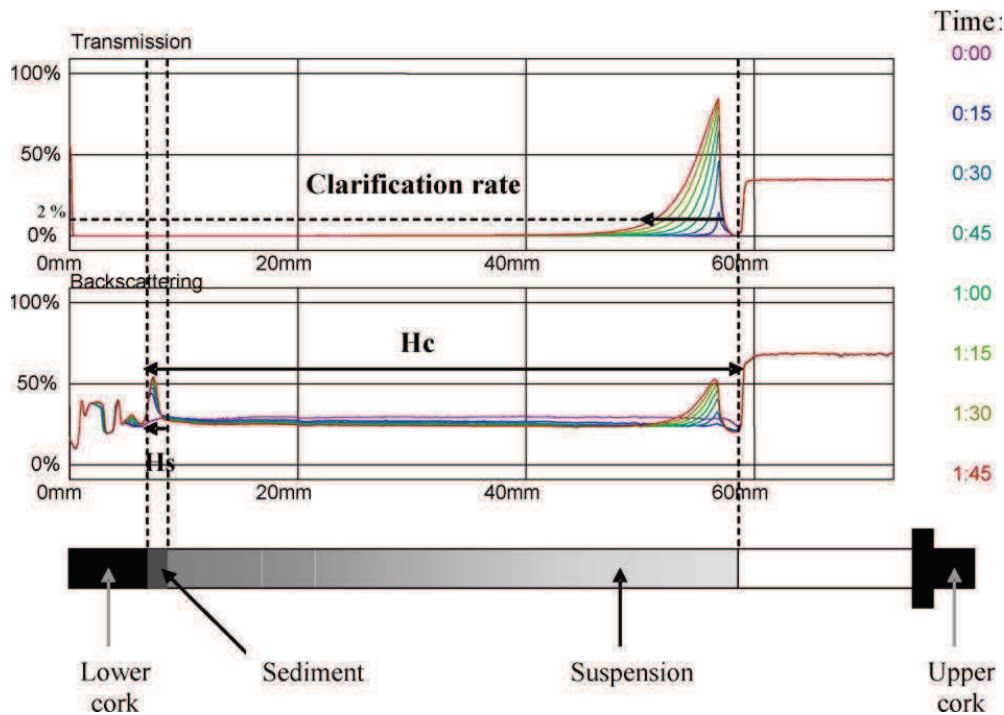


Figure 4-10: Evolution des profils de transmission et de rétrodiffusion au cours du temps d'une suspension de kaolin étudiée par Vié *et al.* [7]

En effet, selon les équations ci-dessus la rétrodiffusion évolue proportionnellement à la fraction volumique (dont l'effet prédomine sur celui de la taille moyenne de particules dans la zone de formation du sédiment), et ce jusqu'à un maximum de concentration en solide, égal par exemple à environ 10% dans le cas de suspensions de latex (figure 4.11). La valeur

de ce maximum peut cependant varier en fonction du système étudié, notamment en fonction de la dimension des particules, de la différence d'indice de réfraction entre le milieu dispersant et le milieu dispersé, ainsi qu'avec une augmentation des phénomènes d'absorption (cas de systèmes fortement colorés, ce qui est le cas des pâtes cimentaires). Au-delà, la tendance s'inverse, et l'on observe donc une variation du pourcentage de rétrodiffusion inversement proportionnelle à la fraction volumique, comme le montre la Figure 4-11 issue des travaux de Snabre *et al.*[14].

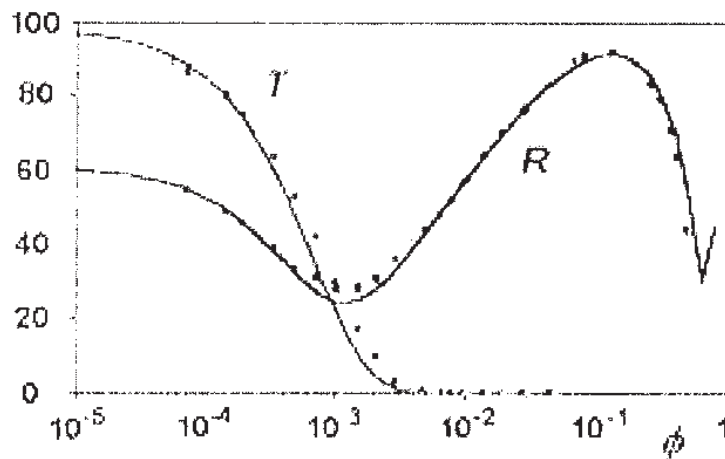


Figure 4-11: Pourcentages de transmission et de rétrodiffusion de la lumière en fonction de la fraction volumique de particules de latex sphériques de 0,17  $\mu\text{m}$  de diamètre dans l'eau - Modèle expérimental et prédictions [14]

Dans les suspensions étudiées, la fraction volumique initiale étant de 12%, soit approximativement la valeur du maximum présenté sur la Figure 4-11, il est donc possible que le signal de rétrodiffusion dans la zone du sédiment diminue au lieu d'augmenter.

On peut noter que dans les cas idéaux, une variation de taille sans variation de fraction volumique (donc sans transfert de matière vers le fond de la cellule), se traduit par la translation d'un plateau horizontal (comme c'est le cas ici dans la zone du surnageant). En revanche, les transferts de matière sans modification de taille, se caractérisent par la présence d'un point isobestique (croisement de tous les profils en un même point [15]).

Dans un premier temps, l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne de rétrodiffusion dans le surnageant rapportée à la valeur moyenne initiale ( $RD/RD_0$ ) est représentée en Figure 4-12.

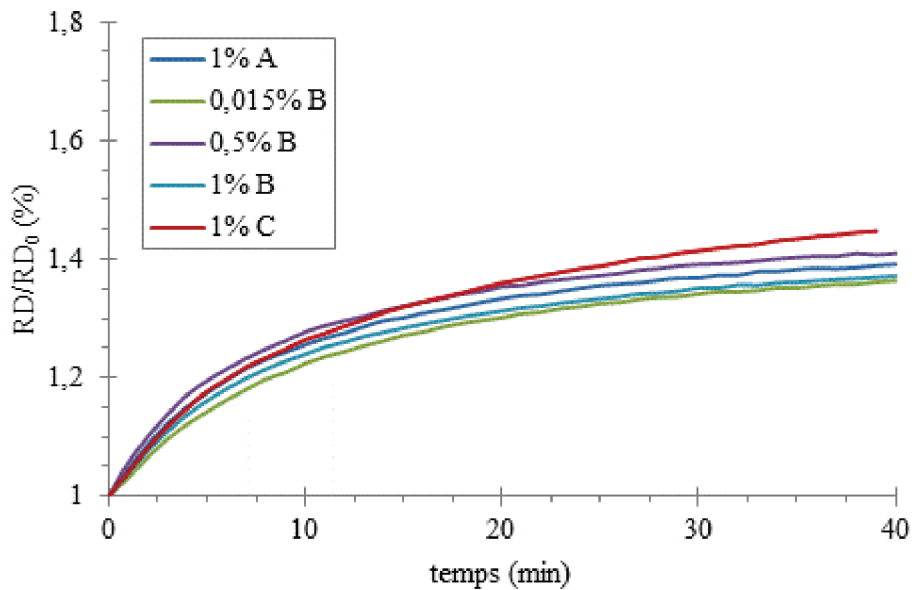


Figure 4-12: Evolution au cours du temps du ratio valeur moyenne de rétrodiffusion sur valeur moyenne initiale

Toutes les courbes sont à peu près équivalentes. En effet, le rapport  $RD/RD_0$  augmente rapidement pendant les 5 premières minutes, puis continue d'augmenter vers une asymptote commune aux environs de 1,4. L'évolution du pourcentage de rétrodiffusion semble donc indépendante du dosage (par comparaison des courbes à 0,15%, 0,5% et 1% en polycarboxylate B) et de la structure macromoléculaire du polycarboxylate incorporé (par comparaison des courbes à 1% en polycarboxylates A, B et C). Selon les équations précédentes, ils n'ont donc pas d'influence sur le diamètre moyen et la fraction volumique des particules restant en suspension dans le surnageant. La fraction volumique n'influençant pas le pourcentage de lumière rétrodiffusée, l'augmentation de ce rapport au cours du temps est donc provoquée à une diminution du diamètre moyen des particules (même si cette dernière est étroitement liée à la sédimentation des plus grosses particules).

Dans un second temps, les paramètres caractérisant la formation du sédiment ont été étudiés après 20 minutes de sédimentation, quand le phénomène décrit précédemment est stabilisé. Ces évolutions sont représentées en Figure 4-13.



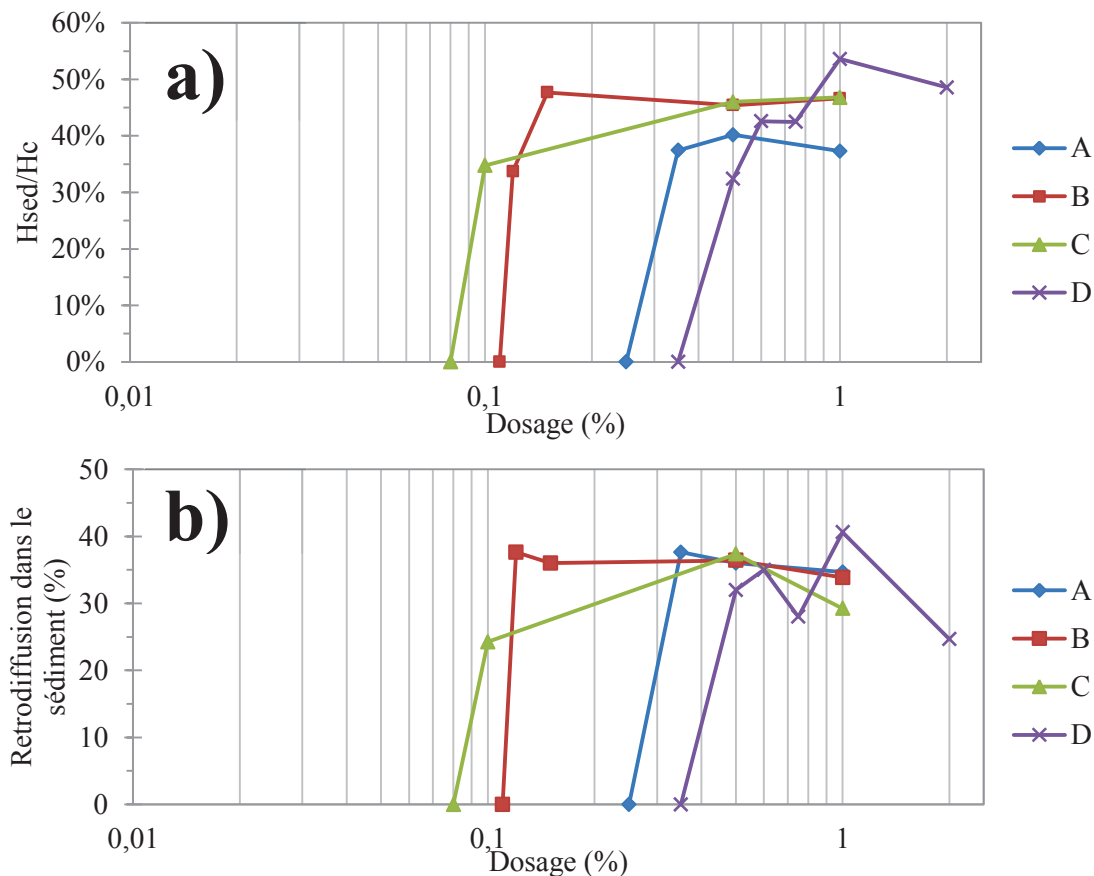


Figure 4-13: Evolution de a) l'épaisseur relative b) du pourcentage de rétrodiffusion du sédiment après 20 minutes de sédimentation en fonction du dosage pour les polycarboxylates A, B, C et D

En accord avec les observations réalisées dans le surnageant, le dosage et la structure macromoléculaire du polycarboxylate n'influencent ni l'épaisseur relative, ni le pourcentage moyen de rétrodiffusion du sédiment dans la gamme de dosage où il se forme. En effet, l'épaisseur relative est comprise entre 40% et 50% et le pourcentage de rétrodiffusion entre 25% et 40% pour tous les sédiments. Cependant, bien qu'elle n'influence pas l'organisation mésostructurale de la colonne, la structure macromoléculaire du polycarboxylate incorporé influence la valeur du dosage à partir duquel ce phénomène de déstabilisation apparaît. On appellera ce dosage « limite supérieure de stabilité ». En effet, la limite supérieure de stabilité est plus faible pour les polycarboxylates B et C, leurs valeurs étant respectivement égales à 0,12% et 0,08%, contre 0,25% et 0,35% pour les polycarboxylates A et D respectivement. On remarque également que, contrairement à la clarification du surnageant qui se stabilise de façon plus progressive avec le dosage, la formation du sédiment survient de façon brutale.

De la même façon que dans la partie II. 1. 3 de ce chapitre, l'indice de séparation de phase défini par Vié *et al.* dans une précédente étude [7], et représenté en équation (4.7), a été utilisé pour caractériser le phénomène de formation du sédiment aux dosages élevés. Cet indice, noté  $PSI_t(\text{sed.})$ , permet d'intégrer les paramètres développés ci-dessus dans la définition du sédiment :

$$PSI_t(\text{sed.}) = \frac{H_{\text{sed.}}}{H_C} * \%RD(\text{sed.}) \quad (4.7)$$

Où  $H_{\text{sed.}}/H_C$  est l'épaisseur relative du sédiment, permettant d'intégrer la proportion de la colonne affectée par le phénomène de déstabilisation, et  $\%RD(\text{sed.})$  est le pourcentage moyen de rétrodiffusion dans le sédiment, lié à la quantité et au diamètre des particules concernées. Les valeurs obtenues à 20 minutes en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé sont présentées en Figure 4-14.

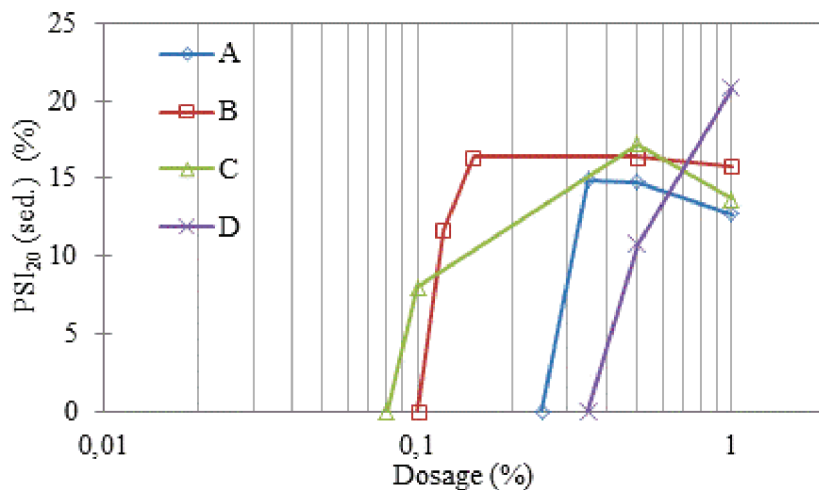


Figure 4-14: Evolution du  $PSI_{20}(\text{sed.})$  en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé

On peut noter que, de la même façon que pour le phénomène de clarification, la structure moléculaire du polycarboxylate influence la limite supérieure de stabilité aux dosages élevés. Les polycarboxylates B et C présentant des tendances similaires, induisent une formation du sédiment à partir de dosages plus faibles. En effet, elles sont respectivement de 0,1% et 0,08%, contre 0,25% et 0,35% pour les polycarboxylates C et D. Les superplastifiants qui stabilisent le phénomène de clarification du surnageant pour de plus faibles dosages sont également ceux qui déstabilisent la suspension le plus rapidement.

## II. 2. Mise en évidence de plages de stabilité

Dans le but de quantifier la stabilité de la suspension à un temps t donné, tous phénomènes de déstabilisation confondus, un indice de séparation de phase global, noté  $PSI_t$ , est défini comme étant la somme des deux indices définis précédemment.

$$PSI_t = PSI_t(\text{clar.}) + PSI_t(\text{sed.}) \quad (4.8)$$

Les évolutions du  $PSI_{20}$  avec le dosage en polycarboxylate incorporé sont représentées en Figure 4-15.

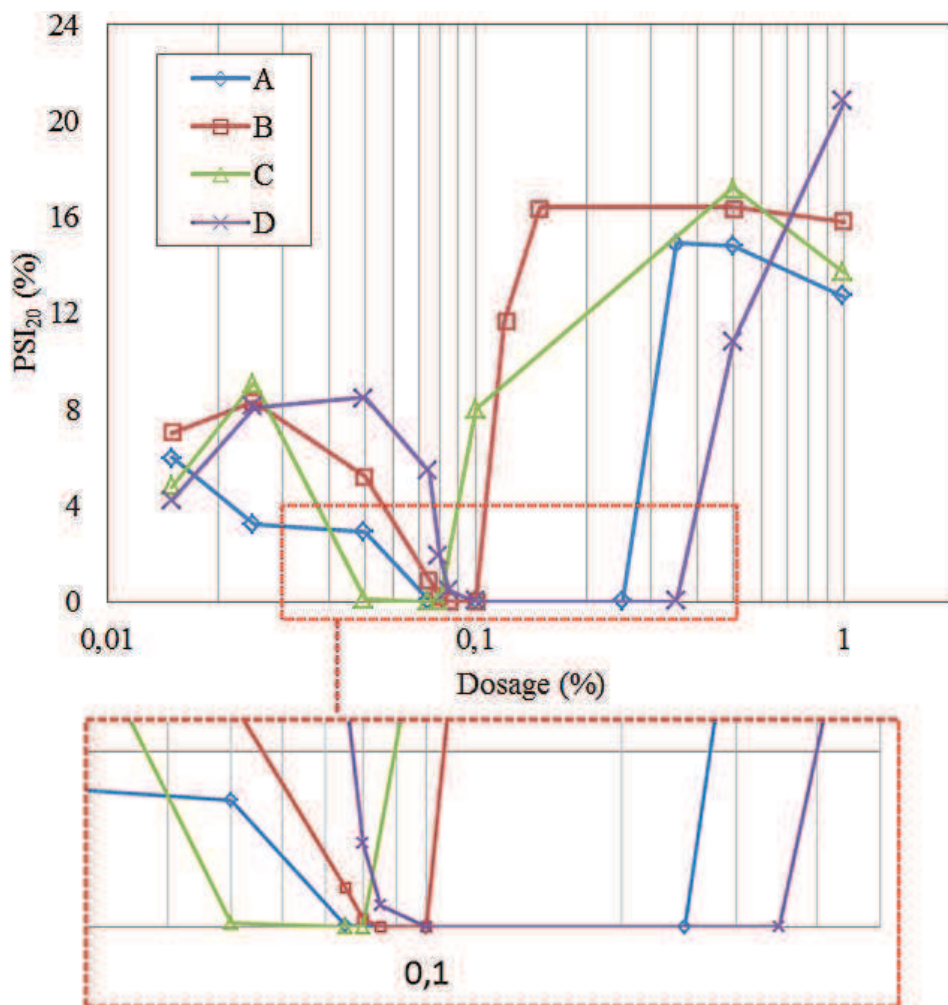


Figure 4-15: Evolution du  $PSI_{20}$  en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé pour les composés A, B, C et D

Ces évolutions de PSI permettent de déterminer visuellement la plage de stabilité de la pâte cimentaire avec le dosage de chacun des polycarboxylates testés. En effet, de valeur initiale

comprise entre 4% et 8%, le  $PSI_{20}$  diminue de façon plus ou moins progressive jusqu'à zéro (le début du palier correspondant à la limite inférieure de stabilité). Dans cette gamme de dosages, on rappelle que le  $PSI_{20}(\text{sed.})$  est nul et que la variation du  $PSI_{20}$  dépend uniquement de celle du  $PSI_{20}(\text{clar.})$ . Le polycarboxylate C, possédant un taux de groupements esters intermédiaire confère à la pâte une limite inférieure de stabilité plus faible qu'avec les autres polycarboxylates. Cependant, cette zone de stabilité est également plus étroite qu'avec les autres polycarboxylates (on remarque cependant qu'elle est aussi assez étroite pour le polycarboxylate B). En effet, leurs amplitudes sont de l'ordre de 0,02% à 0,03% pour les polycarboxylates A et B contre 0,2 à 0,3% avec les polycarboxylates C et D. Il semblerait que l'efficacité soit étroitement liée à la longueur de la plage de stabilité. En effet, plus les polycarboxylates sont efficaces, plus la limite inférieure de stabilité est faible et plus la plage de stabilité est étroite. Ces observations trouvent toute leur utilité au niveau de l'application car le développement d'un superplastifiant d'une plus grande efficacité demanderait de prendre des précautions quant aux dosages d'utilisation. Il est donc nécessaire, lors du choix d'un superplastifiant, de trouver un compromis entre son efficacité et sa plage de stabilité.

La Figure 3-15, représentant les valeurs d'indice de dispersion obtenues pour différents dosages en polycarboxylate, est ici rappelée pour mémoire (cf. partie III.1 du chapitre 3) dans le but de comparer son évolution avec celle du  $PSI_{20}$ .

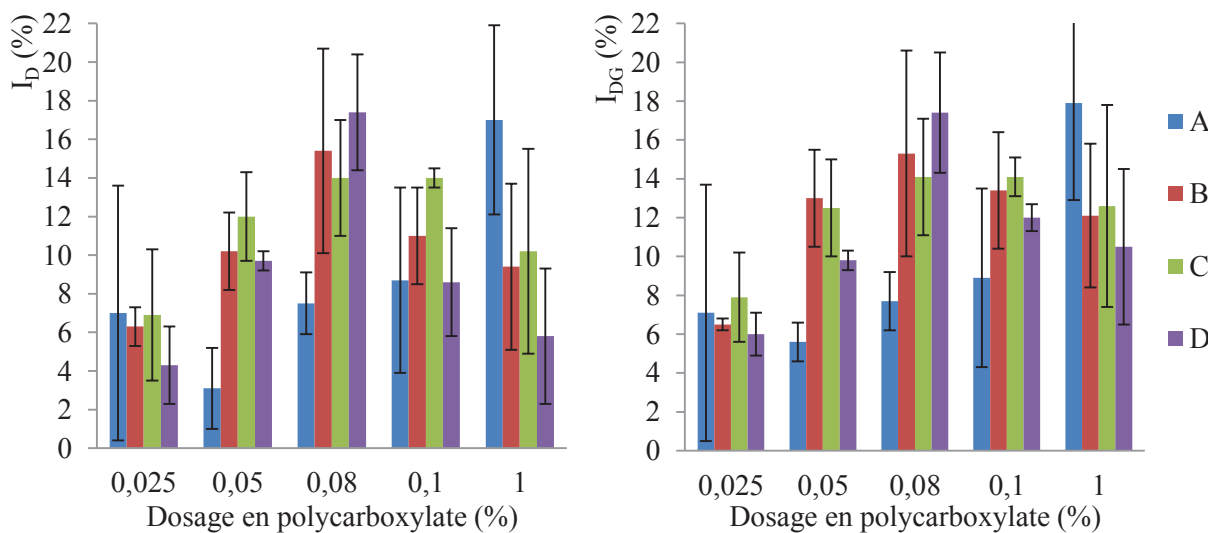


Figure 3-15: Indices de dispersion de la pâte en fonction du dosage en polycarboxylate pour les produits A, B, C et D

La dispersion lente et progressive des particules avec le dosage en polycarboxylate A est en accord avec la diminution progressive du  $PSI_{20}$  jusqu'aux environs de 0,1%. Le pourcentage de transmission aux faibles dosages restant constant, on peut supposer que les agglomérats dispersés ne contiennent que peu de particules colloïdales ou fins supracolloïdes. Comme l'illustre la Figure 4-16, la dispersion d'agglomérats contenant des entités de dimensions variables peut diminuer la fraction volumique effective du sédiment ( $\Phi_v(\text{effectif})$ ) qui se traduit par une augmentation de son épaisseur. Cette hypothèse permet d'expliquer l'influence de la dispersion sur l'évolution du front de clarification sans modifier la transmission du surnageant.

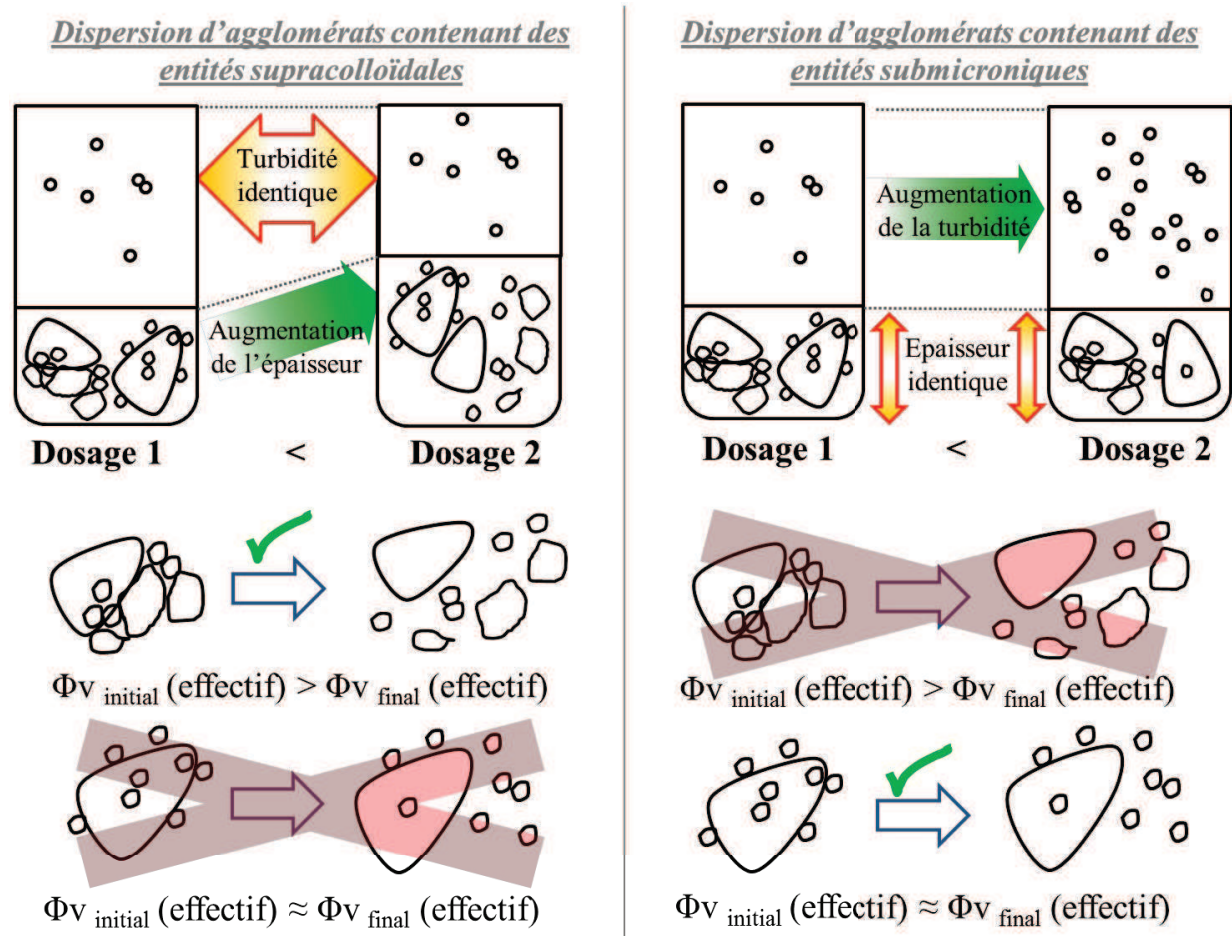


Figure 4-16: Influence du type d'agglomérat dispersé sur l'allure de la colonne de sédimentation

Elle permet également d'expliquer pourquoi la dispersion des particules ne diminue pas la contrainte seuil de façon significative, comme c'est le cas avec les autres polycarboxylates. En effet, la libération de fines particules augmente la fluidité de la pâte car ces dernières peuvent jouer un rôle de roulement à billes entre les particules de diamètres plus

importants. Ce phénomène est supposé prépondérant sur celui de la libération de l'eau piégée dans les agglomérats. Cependant, malgré l'augmentation de la dispersion constatée entre 0,1% et 1%, la suspension se déstabilise à partir de 0,25% (Figure 4-15).

Le polycarboxylate D semble ne pas influencer la sédimentation jusqu'à un dosage critique de 0,05%, malgré l'augmentation de la dispersion des particules. Au-delà de ce dosage, la turbidité du surnageant augmente avec le dosage en polycarboxylate, sans influencer la cinétique d'évolution du front de clarification. Contrairement au cas du polycarboxylate A, ce phénomène peut s'expliquer par la dispersion préférentielle d'agglomérats constitués de l'association de particules colloïdales, ou fines submicroniques, sur des particules de diamètre bien supérieur (gros supracolloïdes). Les fines particules ainsi libérées peuvent se retrouver dans le surnageant, ce qui en modifie la turbidité. Cependant, la dissociation de ce système polydisperse ne modifie pas la fraction volumique apparente du sédiment, ni le diamètre moyen, et elle n'influence donc pas la cinétique d'évolution du front de clarification séparant le surnageant du sédiment. Au-delà du dosage optimum pour la dispersion (0,08%), la suspension reste cependant stable jusqu'à 0,35% avant de se redéstabiliser lorsque le dosage augmente.

Les polycarboxylates B et C, qui possèdent des limites inférieures de stabilité de respectivement 0,075% et 0,05%, stabilisent donc la suspension avant d'atteindre le dosage optimum de dispersion (à savoir 0,08%). Ce dosage correspond en effet, à la limite supérieure de stabilité de la suspension. Au-delà, la suspension est déstabilisée par le phénomène de formation du sédiment, dont l'indépendance de son évolution vis-à-vis du dosage a été caractérisée précédemment. On peut supposer que leur plus grande efficacité est liée à la combinaison des hypothèses posées sur les modes d'action des polycarboxylates A et D, présentées ci-dessus.

### **III. Conclusions**

Comme il l'a été montré précédemment et schématisé en Figure 4-17, deux phénomènes de déstabilisation surviennent sur des plages différentes de dosages en polycarboxylates : la clarification du surnageant aux faibles dosages et la formation du sédiment aux dosages élevés en polycarboxylate.

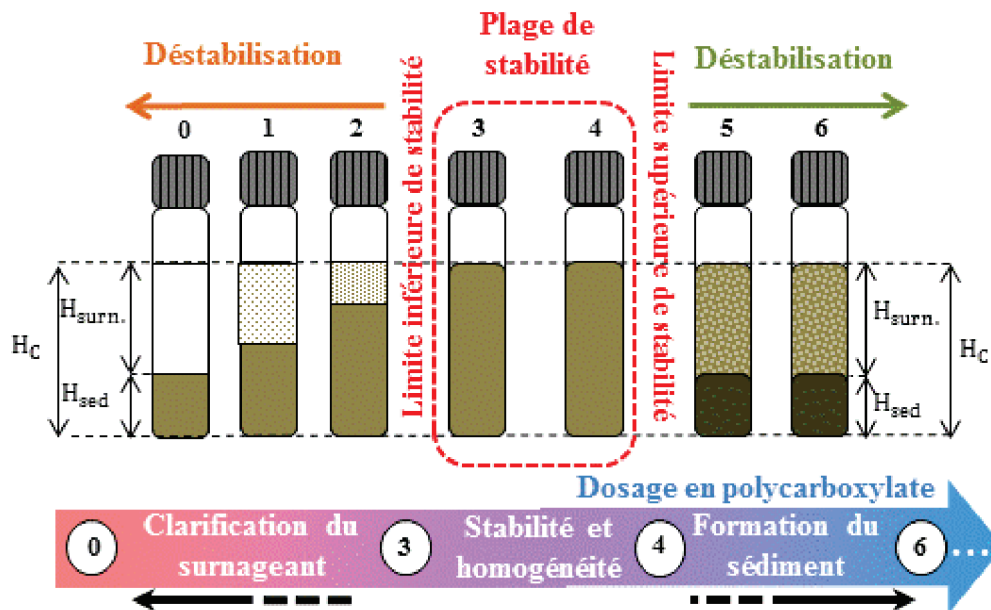


Figure 4-17: Mise en évidence des phénomènes de déstabilisation en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé

Tous les polycarboxylates stabilisent plus ou moins le phénomène de clarification du surnageant quand leur dosage augmente (phénomène très marqué en leur absence). En supposant qu'ils dispersent préférentiellement certains types d'agglomérats (contenant des fines particules) en fonction de leur structure moléculaire, ils augmentent la turbidité du surnageant ou ralentissent la cinétique d'évolution du front de clarification.

A partir d'un certain dosage, appelé limite inférieure de stabilité (0,085 ; 0,075% ; 0,05% ; 0,25% respectivement pour les polycarboxylates A, B, C et D à 20 minutes), la suspension paraît stable dans les conditions d'analyse fixées. La gamme de dosages concernés et l'amplitude de cette plage de stabilité dépendent également de la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé (plus il est efficace, plus sa limite inférieure de stabilité est faible et la plage de stabilité est petite). Au-delà de cette plage, la suspension se déstabilise par le phénomène de formation du sédiment. Dans la plage de dosage dans laquelle ce phénomène apparaît, ce dernier ne semble dépendre ni de la structure moléculaire ni du dosage en polycarboxylate incorporé. Seule la limite supérieure de stabilité semble influencée.

## Conclusion

Dans ce chapitre, les interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre (entre particules unitaires ou agglomérées) ont été caractérisées. Pour accéder à ces informations, la stabilité physicochimique de suspensions de pâtes a été étudiée en milieu concentré à l'aide d'un Turbiscan MA 2000.

Deux phénomènes de déstabilisation ont été mis en évidence en fonction du dosage en polycarboxylate incorporé. Le premier, aux faibles dosages, correspond à la « clarification du surnageant », dont l'évolution peut être décrite par deux paramètres principaux : l'épaisseur relative du surnageant (cinétique d'évolution du front de clarification) et sa turbidité (pourcentage de transmission). Ce phénomène, très marqué pour la pâte non adjuvantée, tend à diminuer quand le dosage en polycarboxylate augmente. La traduction de cette stabilisation dépend notamment de la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé. En effet, le polycarboxylate A ne fait qu'influencer la cinétique d'évolution du front de clarification alors que le polycarboxylate D n'influence que la turbidité du surnageant. Seuls les polycarboxylates B et C influencent ces deux paramètres. Un indice de séparation de phase spécifique à ce phénomène, noté  $PSI_i(\text{clar.})$  a donc été défini en intégrant ces deux paramètres. La limite inférieure de stabilité, correspondant au dosage à partir duquel la colonne de sédimentation est stable dans les conditions d'analyse, dépend également de la structure moléculaire du polycarboxylate. En effet, le polycarboxylate C stabilise le phénomène de clarification du surnageant à partir d'un dosage de 0,05% contre 0,075% ; 0,085% et 0,25% pour les polycarboxylates A, B et D respectivement.

Pour des dosages plus élevés, le surnageant est opaque et le phénomène de déstabilisation associé est appelé « formation du sédiment ». Son évolution peut être suivie par deux paramètres principaux : l'épaisseur relative du sédiment (cinétique d'évolution du front de sédimentation) et son pourcentage de rétrodiffusion. Seule la limite supérieure de stabilité (correspondant au dosage à partir duquel ce phénomène se produit) semble être influencée par la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé. En effet, la hauteur relative du sédiment est toujours observée entre 40% et 50% et le pourcentage de rétrodiffusion est compris entre 20 et 40%. En revanche, la limite supérieure de stabilité est observée à 0,12%



et 0,08% pour les polycarboxylates B et C respectivement, contre 0,25% et 0,35% pour les polycarboxylates A et D. De la même façon que pour le phénomène de clarification du surnageant, un indice de séparation de phase, relatif à la formation du sédiment, noté  $PSI_t(\text{sed.})$  a été défini.

Un indice global de séparation de phase intégrant ces deux types de déstabilisation, noté  $PSI_t$ , a été défini, permettant de mettre en évidence des plages de stabilité différentes en fonction de la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé (correspondant à la gamme de dosage pour laquelle la colonne est stable dans les conditions d'analyse). Le polycarboxylate C, qui présente la limite inférieure de stabilité la plus faible, confère à la suspension une plage de stabilité très courte devant les polycarboxylates A et D. En effet, ces deux derniers stabilisent la suspension à partir de dosages plus importants mais la plage de stabilité de la suspension est plus importante que pour les polycarboxylates B et C. Il semble donc que la diminution de la limite inférieure de stabilité s'accompagne d'une réduction de la plage de stabilité. La comparaison de cet indice de séparation de phase avec l'indice de dispersion, défini dans le chapitre précédent, a permis de poser des hypothèses sur l'influence de la structure moléculaire du polycarboxylate sur les types d'agglomérats dispersés. En effet, on peut supposer que le polycarboxylate A disperse principalement des agglomérats contenant des particules supracolloïdales, alors que le polycarboxylate D disperse principalement des agglomérats contenant des particules submicroniques (principalement agglomérées à la surface des particules supracolloïdales ou entre-elles). Les polycarboxylates B et C qui possèdent des structures moléculaires intermédiaires aux précédents, dispersent ces deux types d'agglomérats.

Au travers de ces chapitres, la mise en relation entre les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre (à l'échelle de l'agglomérat) et les interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre (à l'échelle de l'organisation entre particules, qu'elles soient unitaires ou agglomérées) a permis de caractériser la mésostructure de la pâte cimentaire. La comparaison entre les observations à l'échelle mésostructurale, le comportement rhéologique et la sédimentation a permis d'approfondir la compréhension des modes d'action et de l'influence des polycarboxylates sur les propriétés macroscopiques de la pâte cimentaire.

Dans le dernier chapitre, les interactions organo-minérales seront abordées et reliées aux caractérisations réalisées aux échelles supérieures de façon à compléter l'approche multi-échelles suivie dans le cadre de ces travaux.

## Références bibliographiques

- [1] N. Azema, "Sedimentation behaviour study by three optical methods — granulometric and electrophoresis measurements, dispersion optical analyser," *Powder Technology*, vol. 165, no. 3, pp. 133–139, Jul. 2006.
- [2] M. Balastre, J. . Argillier, C. Allain, and A. Foissy, "Role of polyelectrolyte dispersant in the settling behaviour of barium sulphate suspension," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 211, no. 2–3, pp. 145–156, Dec. 2002.
- [3] O. Burgos-Montes and R. Moreno, "Stability of concentrated suspensions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> measured by multiple light scattering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, no. 4, pp. 603–610, Mar. 2009.
- [4] D. Dudášová, G. R. Flåten, J. Sjöblom, and G. Øye, "Study of asphaltenes adsorption onto different minerals and clays," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 335, no. 1–3, pp. 62–72, Mar. 2009.
- [5] A. Lafaurie, N. Azema, L. Ferry, and J.-M. Lopez-Cuesta, "Stability parameters for mineral suspensions: Improving the dispersion of fillers in thermoplastics," *Powder Technology*, vol. 192, no. 1, pp. 92–98, May 2009.
- [6] E. H. Lee, M. K. Lee, and C. K. Rhee, "Preparation of stable dispersions of Ni nanoparticles using a polymeric dispersant in water," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 449–451, no. null, pp. 765–768, Mar. 2007.
- [7] R. Vie, N. Azema, J. C. Quantin, E. Touraud, and M. Fouletier, "Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particle interactions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 298, no. 3, pp. 192–200, May 2007.
- [8] M. Wiśniewska, "Influences of polyacrylic acid adsorption and temperature on the alumina suspension stability," *Powder Technology*, vol. 198, no. 2, pp. 258–266, Mar. 2010.
- [9] A. Amiri, G. Øye, and J. Sjöblom, "Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 349, no. 1–3, pp. 43–54, Oct. 2009.
- [10] O. Mengual, "TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis," *Talanta*, vol. 50, no. 2, pp. 445–456, Sep. 1999.
- [11] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, and P. Snabre, "Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 152, no. 1–2, pp. 111–123, Jul. 1999.
- [12] T. F. Tadros, "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 68, pp. 97–200, Nov. 1996.

- [13] D. Quemada, “Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 98, no. 1, pp. 51–85, Apr. 2002.
- [14] Snabre P., Brunel L., and Meunier G., *Particle Sizing and Characterization*, vol. 881. Washington, DC: American Chemical Society, 2004, pp. 33–44.
- [15] S. Merel, M. Clément, A. Mourot, V. Fessard, and O. Thomas, “Characterization of cylindrospermopsin chlorination.,” *The Science of the total environment*, vol. 408, no. 16, pp. 3433–42, Jul. 2010.



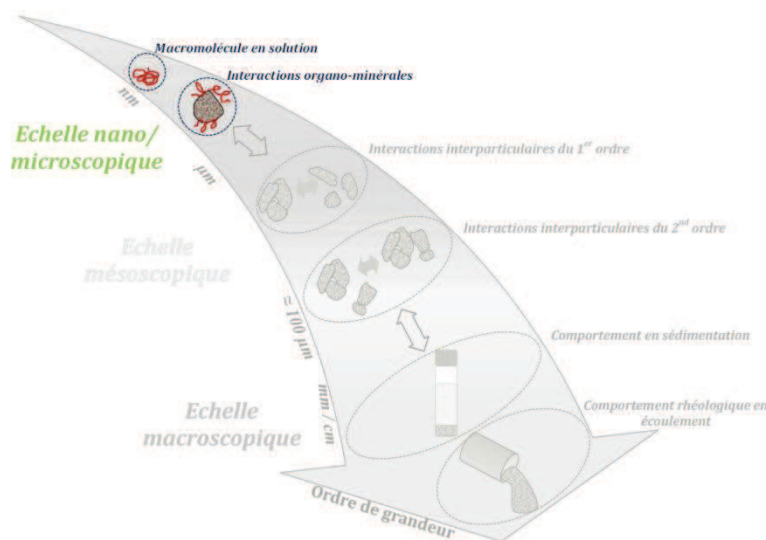
## Chapitre 5

Mise en évidence des relations entre  
les interactions organo-minérales et  
interparticulaires



# Introduction

Dans les chapitres précédents, l'organisation mésostructurale de la pâte cimentaire a été abordée en caractérisant d'une part les interactions interparticulaires du premier ordre (à l'échelle de la particule) en milieu dilué, et d'autre part les interactions du second ordre (entre particules) en milieu concentré. Ces interactions ont notamment été reliées au comportement macroscopique de la pâte par la sédimentation ou le comportement rhéologique à travers la contrainte seuil. L'objectif de ce chapitre consiste à caractériser les interactions organo-minérales en quantifiant l'adsorption des polycarboxylates.



Dans un premier temps, l'adsorption a été étudiée par la mesure du carbone organique total (COT) qui est une technique de quantification (indirecte) couramment utilisée pour les polycarboxylates [1–3]. Ainsi, l'influence de la structure macromoléculaire sur l'affinité avec la surface a été mise en évidence, en accord avec les données de la littérature [4–8]. L'effet de la dilution sur l'équilibre adsorption/désorption a également été caractérisé dans le but de s'assurer que les tendances observées au Turbiscan pouvaient être directement comparées au comportement de la pâte concentrée. Un développement de méthode a ensuite été mis en place avec un couplage pyrolyseur-chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse (Py-GC/MS) qui permet de quantifier directement le polycarboxylate restant en solution. Cette technique permet notamment de s'affranchir de l'incertitude liée à l'éventuelle désorption des agents de mouture en présence du



superplastifiant. Les interactions organo-minérales ont été reliées aux interactions interparticulaires caractérisées à l'échelle mésoscopique. Ce dernier chapitre complète cette approche multi-échelles suivie dans le cadre de la thèse, en intégrant les interactions à l'échelle de la macromolécule.

## I. Quantification de l'adsorption des polycarboxylates par la mesure du COT

La mesure du carbone organique total (COT) est couramment employée pour quantifier l'adsorption des polycarboxylates dans des matrices cimentaires ou poudres modèles [1–3]. En effet, ce type de macromolécule ne possédant pas d'insaturations, les techniques de spectroscopie UV-visible ne peuvent pas être employées, comme cela peut être le cas pour d'autres familles de superplastifiants, comme les polynaphtalènes sulfonates (PNS) [9].

### I. 1. Isothermes d'adsorption obtenus par la mesure du COT

Comme il l'a été développé dans la partie II.6 du chapitre 2, la quantité de polycarboxylate adsorbée est déterminée de façon indirecte, par différence entre la quantité de polycarboxylate initialement introduite et celle non consommée qui est mesurée dans la solution interstitielle. Le COT étant une technique de mesure globale, la valeur obtenue pour la pâte non adjuvantée est soustraite de celles des pâtes adjuvantées, afin de s'affranchir de la présence de composés organiques, autres que les polycarboxylates. Les agents de mouture, incorporés au cours du broyage du Clinker, à hauteur de 0,01% à 0,25% massique, sont particulièrement concernés. Ces composés organiques, dont le mode d'action ne sera pas développé dans ce manuscrit, permettent en effet de faciliter le processus de fragmentation et d'améliorer la finesse de la poudre. Ils contiennent notamment des fonctions amines et alcools (la triéthanolamine et le diéthylène glycol sont les plus connus). Les isothermes d'adsorption ainsi obtenus pour les polycarboxylates B, C et D sont représentées en Figure 5-1.

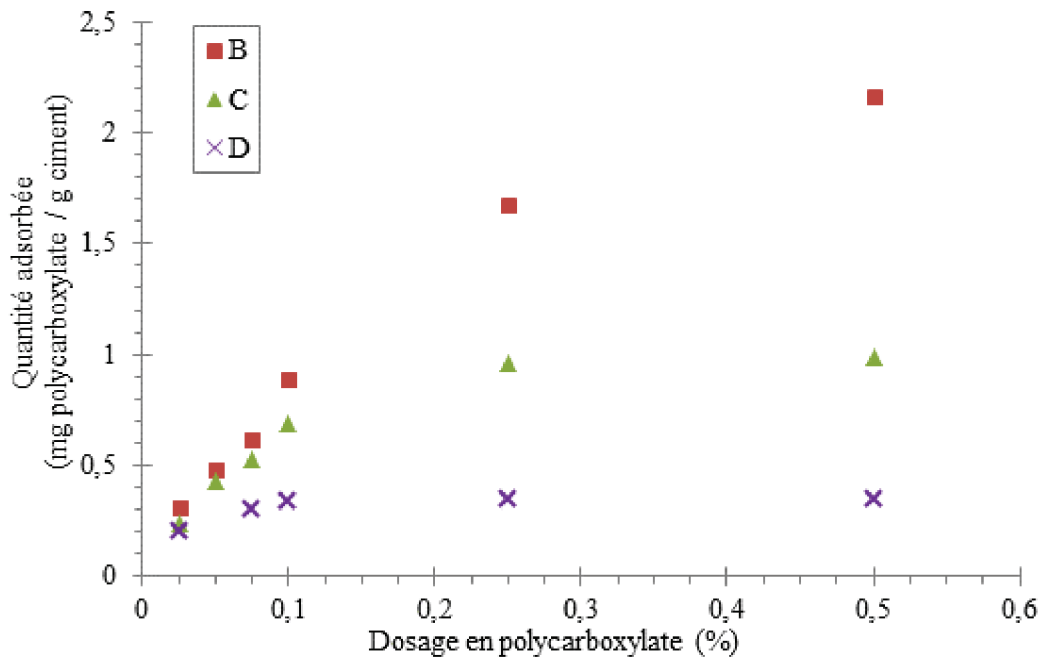


Figure 5-1 Isothermes d'adsorption obtenues par la mesure du COT pour les polycarboxylates B, C et D dans des pâtes de 20 minutes

Pour chacun des polycarboxylates étudiés, la quantité adsorbée augmente avec le dosage. Cette évolution est fortement marquée pour le polycarboxylate B, et s’amortie pour les polycarboxylates C et D. Pour un dosage donné, la quantité adsorbée augmente donc quand le ratio en fonctions carboxylates augmente dans la structure macromoléculaire. En effet, à titre d’exemple on observe au dosage de 0,5% que la quantité de polycarboxylate B adsorbée est deux fois plus importante que pour le polycarboxylate C et plus de quatre fois supérieure que pour le polycarboxylate D.

Dans le but de quantifier l’affinité de la macromolécule avec la surface et la quantité maximale d’adsorption, le modèle de Langmuir a été appliqué aux points expérimentaux. Ce modèle est basé sur trois hypothèses : l’adsorption monomoléculaire, l’équivalence et l’indépendance des sites d’adsorption. L’équation associée, présentée en (5.1), relie la quantité adsorbée Q (en mg/g de ciment), à la quantité maximale d’adsorption  $Q_{sat}$  (en mg/g de ciment) et à l’affinité de la macromolécule avec la surface K (en  $L \cdot mg^{-1}$ ).

$$Q = Q_{sat} * KC / (1 + KC) \quad (5.1)$$

K est une constante relative à l'équilibre adsorption/désorption qui caractérise l'affinité de la macromolécule avec la surface alors que  $Q_{sat}$  est un paramètre purement géométrique. C représente la concentration libre en polymère (en  $mg.L^{-1}$ ).

Les valeurs de  $Q_{sat}$  et de K sont obtenues par la linéarisation de Langmuir, en remarquant que :

$$Q = Q_{sat}(1+KC-1)/(1+KC) = Q_{sat} - Q_{sat}/(1+KC) = Q_{sat} - 1/K(Q/C) \quad (5.2)$$

Par conséquent,  $Q_{sat}$  et K peuvent être déterminés en mesurant respectivement l'ordonnée à l'origine et l'inverse négatif de la pente de la droite  $Q = f(Q/C)$ . On note qu'expérimentalement, C représente la concentration mesurée dans la pâte et Q la différence entre la concentration mesurée dans la référence (concentration initiale avant introduction du ciment) et celle mesurée dans la pâte. Les isothermes de Langmuir déterminées ainsi pour les polycarboxylates B, C et D sont représentées en Figure 5-2.

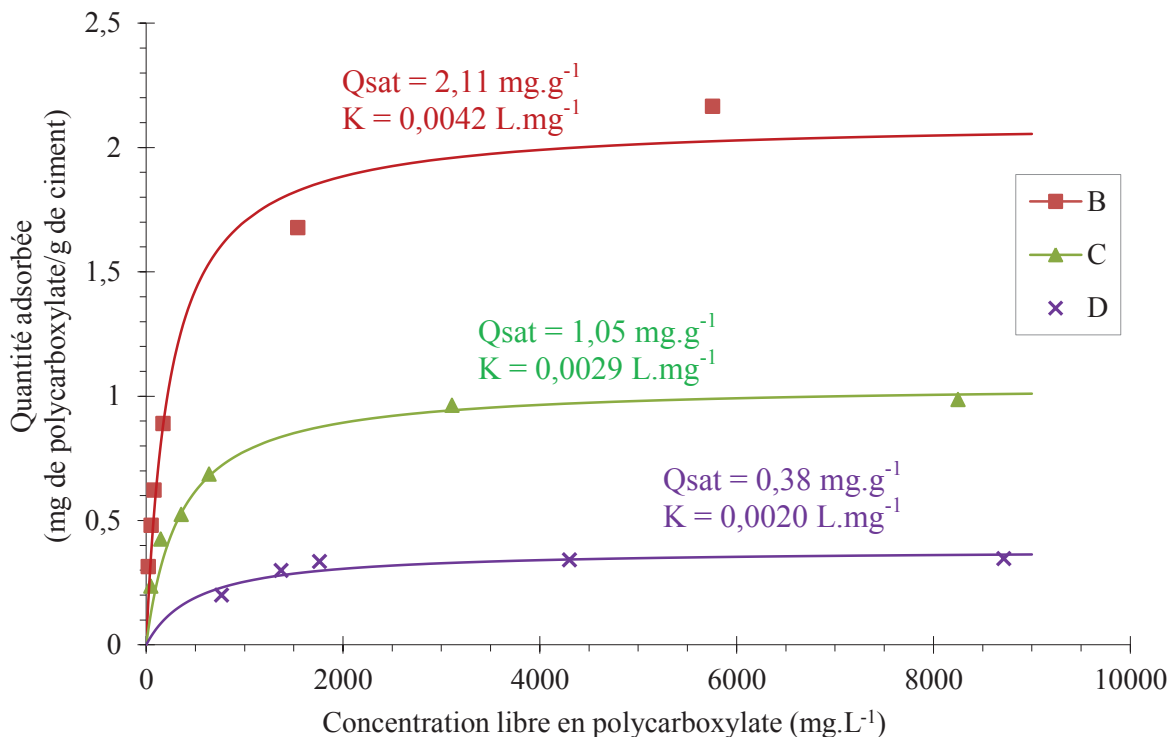


Figure 5-2 : Isothermes de Langmuir obtenues par la mesure du COT pour les polycarboxylates B, C et D dans des pâtes de 20 minutes

En accord avec les observations réalisées sur la Figure 5-1, la quantité de polycarboxylate adsorbée, pour un dosage donné augmente quand le ratio en fonctions carboxylates

augmente dans la structure macromoléculaire. Cette tendance s'explique par l'augmentation de la valeur des paramètres  $Q_{\text{sat}}$  et  $K$ , correspondant respectivement à la quantité maximale d'adsorption et à l'affinité de la macromolécule avec la surface. L'augmentation du ratio en fonctions carboxylates dans la structure, améliore l'affinité de la macromolécule avec la surface en augmentant le nombre de fonctions à l'origine de l'adsorption. C'est ce déplacement de l'équilibre adsorption/désorption vers l'adsorption qui permet d'augmenter la valeur de  $K$ . D'autre part, la quantité maximale d'adsorption  $Q_{\text{sat}}$  se voit augmentée du polycarboxylate D vers le polycarboxylate B, ce qui suggère que la diminution du ratio en groupements POE limite l'encombrement de la surface par le volume occupé par une macromolécule. L'augmentation de l'adsorption des polycarboxylates avec ce paramètre structural a déjà été mise en évidence dans la littérature [3], [10].

## **1. 2. Influence de la préparation de l'échantillon sur la quantité de polycarboxylate adsorbée**

Dans cette partie, les isothermes d'adsorption ont été réalisées sur le surnageant de pâtes préparées dans les mêmes conditions que pour l'étude de la stabilité présentée en partie II du chapitre 4. En effet, après 20 minutes d'agitation, la pâte a été diluée à 30% massique dans l'eau déminéralisée et laissée sédimentée 40 minutes. Le surnageant a ensuite été extrait, puis préparé et analysé dans les mêmes conditions que dans la partie I. 1 de ce chapitre. Ainsi, l'effet de la dilution et de la cinétique d'adsorption sont mis en évidence par comparaison des isothermes correspondantes à celles obtenues sur les pâtes concentrées. Les isothermes obtenues pour les surnageants de pâtes diluées sont présentées en Figure 5-3.

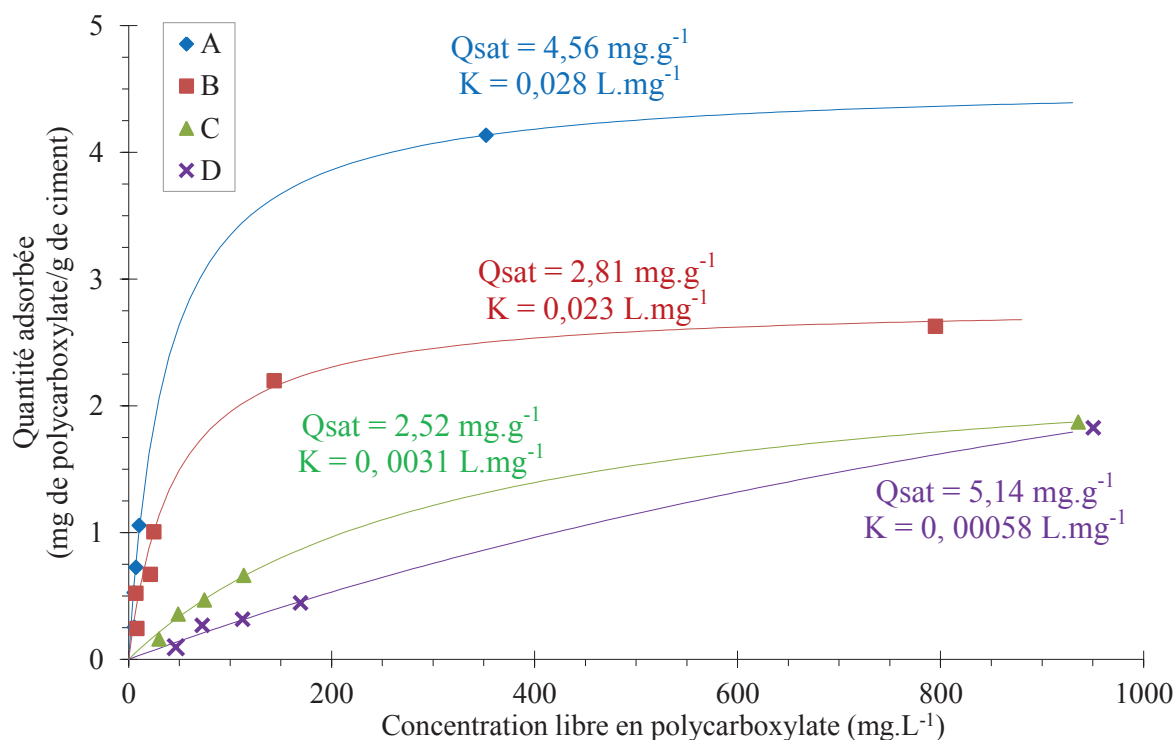


Figure 5-3 : Isothermes de Langmuir obtenues par la mesure du COT pour les polycarboxylates A, B, C et D, dans des pâtes de 20 minutes préparées dans les conditions pour l'étude de stabilité

Les isothermes de Langmuir des polycarboxylates étudiés, réalisées sur les suspensions diluées classent les adjuvants dans le même ordre que les isothermes réalisées sur les pâtes concentrées. De plus, le polycarboxylate A, introduit dans cette série, suit également les tendances observées précédemment. En effet, ce dernier présente les valeurs d'adsorption les plus élevées pour un dosage donné. On observe également qu'il se rapproche le plus rapidement de la quantité maximale d'adsorption (correspondant au palier). A l'inverse, le polycarboxylate D est celui qui s'adsorbe le moins bien pour un dosage donné. Son adsorption semble également la plus lente car il n'a toujours pas atteint le palier d'adsorption sur la plage de dosages étudiée. Les polycarboxylates B et C, possédant des ratios en fonctions carboxylates intermédiaires aux deux premiers polycarboxylates présentent également des comportements intermédiaires.

En d'autres termes, les valeurs de  $K$  diminuent du polycarboxylate A vers le polycarboxylate D, traduisant la diminution de l'affinité quand le ratio en fonctions carboxylates (à l'origine de l'adsorption) diminue. Les valeurs de  $Q_{sat}$  diminuent de A vers C, en lien avec l'augmentation de l'encombrement stérique lié au ratio croissant de greffons POE. En

revanche la valeur de  $Q_{\text{sat}}$  du polycarboxylate D ne suit pas la tendance, avec une valeur proche de celle de A. On peut poser l’hypothèse que cette augmentation serait liée à un changement de conformation de la macromolécule à la surface des particules (l’affinité pour la surface étant très faible, on peut imaginer une plus grande liberté de torsion pour les chaînes et une conformation moins encombrante que pour les autres polycarboxylates), il n’a cependant pas été possible de le vérifier.

En comparaison avec les isothermes obtenues sur la pâte concentrée, présentées en Figure 5-2, on observe que la dilution tend à augmenter notamment les valeurs de K. Cette tendance semble contre intuitive vis-à-vis des équilibres adsorption/désorption qui devraient favoriser la désorption lorsque le milieu est dilué. Cette dernière pourrait s’expliquer par la dilution des ions sulfates, qui sont en compétition avec les fonctions carboxylates pour l’adsorption [2], [11].

## **II. Apport de la Py-GC/MS pour la quantification de l’adsorption des polycarboxylates**

La mesure du COT est une mesure globale qui intègre toute source de carbone organique quelle qu’elle soit. La quantité de carbone ne provenant pas du polycarboxylate est prise en compte en soustrayant la quantité de COT obtenue pour la pâte non adjuvantée, qui sert donc de référence, à celles obtenues pour les pâtes adjuvantées. Dans ces conditions, il faut donc poser l’hypothèse que la quantité de ces composés organiques, autre que le superplastifiant, présents dans le liquide interstitiel (notamment les agents de mouture) est identique pour toutes les formulations. Le développement d’une nouvelle méthode utilisant la Py-GC/MS, proposé en partie II. 1 de ce chapitre, est une technique de mesure directe qui permet de s’affranchir de la présence de ces composés organiques. De plus, la limite de détection de cette technique analytique est bien plus basse que celle du COTmètre et devrait permettre de quantifier avec précision des formulations contenant de très faibles quantités en polycarboxylates.

## II. 1. Développement méthodologique

### II. 1. 1. Influence de la présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium sur la décomposition des polycarboxylates

L'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH) est un sel d'ammonium qui a déjà été utilisé dans la littérature en tant qu'agent de méthylation in-situ pour la détection de polycarboxylates par des techniques couplant la pyrolyse à la spectrométrie de masse [12], [13]. En effet, il a été montré que la présence de ce sel d'ammonium modifie le mécanisme de décomposition des groupements esters dans des conditions de pyrolyse. Ce mécanisme, proposé par De Leeuw *et al.* [12], est présenté en Figure 5-4.

En appliquant ce mécanisme réactionnel aux polycarboxylates, les groupements esters (au point d'ancrage des greffons poly(oxyde d'éthylène) (POE)) peuvent réagir avec l'agent de méthylation pour former des méthyl-esters. Dans une récente étude, Guérandel *et al.* ont employé le TMAH pour montrer la faisabilité de cette méthode de méthylation in-situ en pyrolyse-spectrométrie de masse (Py-TH-MS) pour la détection de polycarboxylate dans des lixiviats de ciment [14]. Les auteurs ont montré la formation de méthyl méthacrylate (MMA) lors de la dégradation du polycarboxylate dans des conditions de pyrolyse, uniquement lorsque ce dernier est combiné au TMAH.

On peut également noter que ce type de méthode a déjà été utilisée pour les matériaux cimentaires pour détecter la présence d'agents de mouture [15–17]. Cependant, cette méthodologie analytique a été employée jusqu'alors de façon qualitative, pour démontrer la présence de certains composés organiques. L'objectif de ces travaux a été de démontrer la faisabilité d'une quantification des polycarboxylates dans les pâtes cimentaires par Py-GC/MS dans des conditions de méthylation.



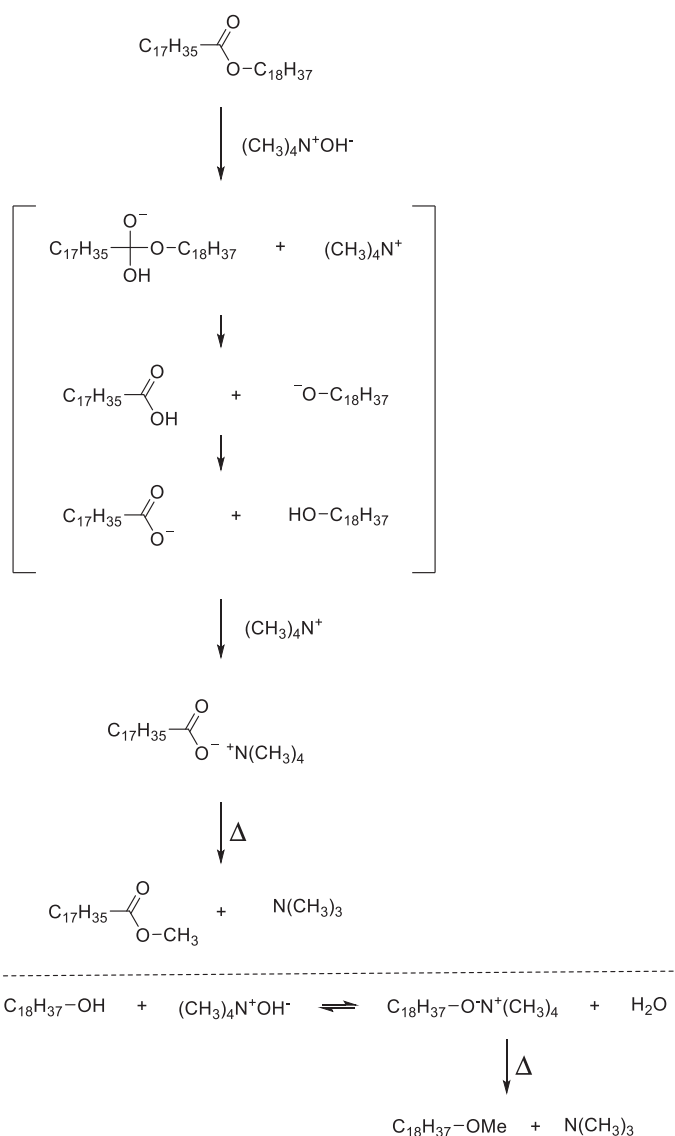


Figure 5-4: Mécanismes de méthylation d'un ester et d'un alcool en présence de TMAH selon De Leeuw et al. [12]

L'influence de la présence de TMAH sur la détection des polycarboxylates présents dans le liquide interstitiel des pâtes cimentaires a d'abord été observée par comparaison du chromatogramme de la pâte non adjuvantée à 20 minutes à celui d'une pâte adjuvantée à 1% en polycarboxylate B. La Figure 5-5 présente les chromatogrammes courant ionique total (CIT) et les chromatogrammes sélectifs de l'ion 100 (correspondant au MMA) des liquides interstitiels de ces deux pâtes.

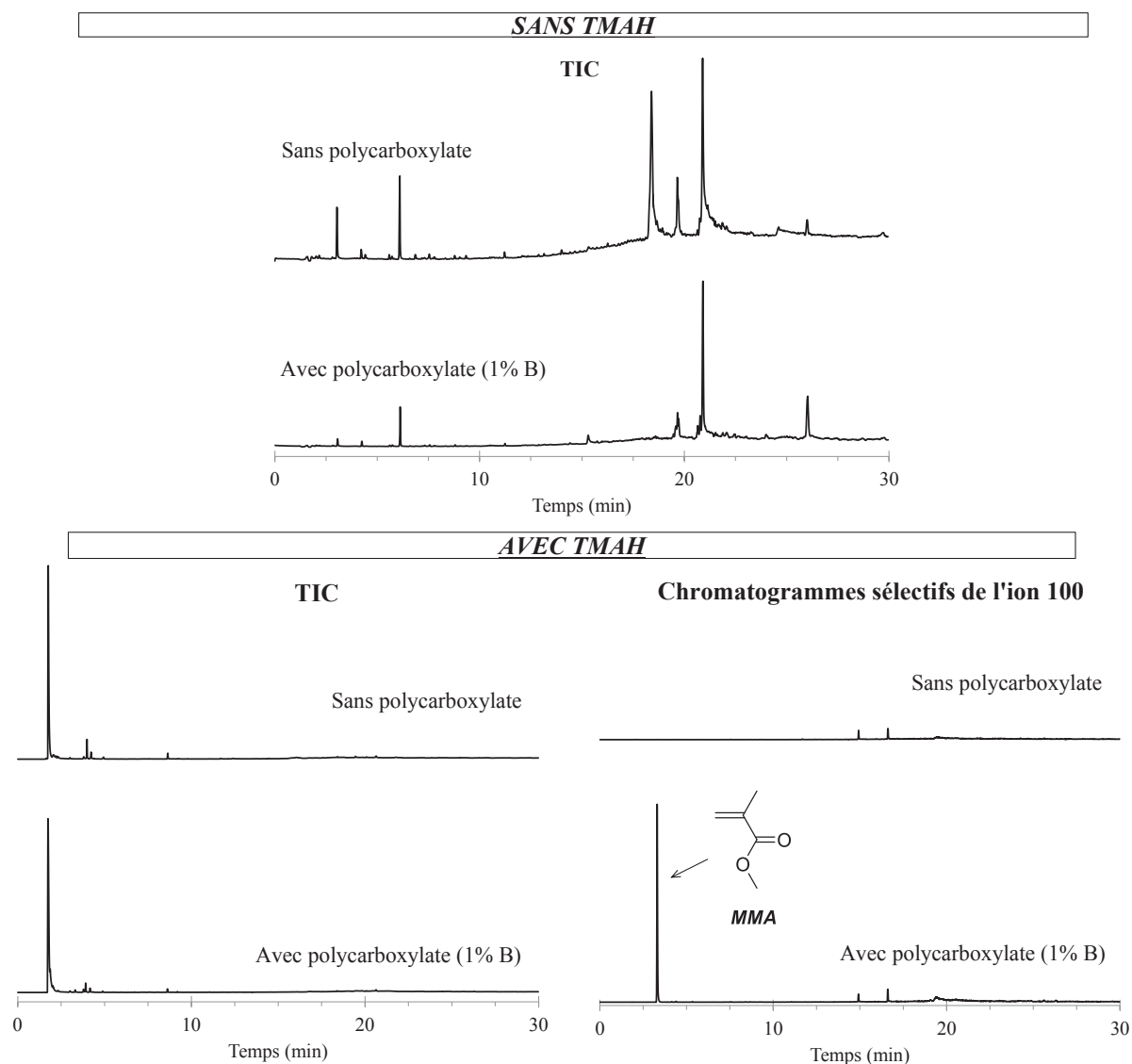


Figure 5-5 : Influence de la présence de TMAH sur les chromatogrammes obtenus par Py-GC/MS pour une pâte non adjuvantée et une pâte adjuvantée à 1% en polycarboxylate B (à 20 minutes)

Conformément aux observations de Guérandel *et al.*, la pyrolyse de l'échantillon, qu'il soit adjuvanté ou non, en l'absence de TMAH conduit à la formation de composés aromatiques (benzène, toluène...). Sur le chromatogramme CIT de la pâte adjuvantée, il n'y a donc pas de pics caractéristiques de composés dont la structure serait proche de celles des unités du polycarboxylate utilisé. La présence de pics sur le chromatogramme CIT de la pâte non adjuvantée témoigne de la présence de composés organiques. En effet, comme il l'a été évoqué précédemment, le ciment contient notamment des agents de mouture.

En revanche, en présence de TMAH, les chromatogrammes CIT sont totalement modifiés. On observe un pic très intense à 1,70 minute, présent sur les chromatogrammes des deux pâtes,

qui correspond au TMAH. D'autres pics très peu intenses sont également observés. Un pic de très faible intensité (par rapport à celui du TMAH), apparaît notamment à 3,20 minutes, uniquement pour le chromatogramme CIT de la pâte adjuvantée. Ce pic a été attribué d'après son spectre de masse au méthyl méthacrylate (MMA). Ce dérivé des monomères constitutifs de la chaîne principal des polycarboxylates, a été qualifié par Guérandel *et al.* de produit de décomposition spécifique. Le chromatogramme spécifique de l'ion 100, caractéristique du spectre de masse du MMA, a donc été extrait du chromatogramme CIT de la pâte adjuvantée en présence de TMAH. L'aire du pic du MMA étant alors directement liée à la quantité de polycarboxylate. Dans la méthodologie proposée, l'intégration de ce pic est utilisée pour essayer de quantifier le polycarboxylate présent en solution. On note que ce pic caractéristique est effectivement absent du chromatogramme spécifique de l'ion 100 pour le liquide interstitiel de la pâte non adjuvantée.

## II. 1. 2. Optimisation des paramètres expérimentaux

L'influence de la température de pyrolyse, des conditions de séchage de l'échantillon et du ratio (en volume) entre la solution de polycarboxylate et la solution de TMAH (à 25% dans l'eau) que l'on notera ci-après (PCE:TMAH) a été observée. L'optimisation de ces paramètres a en effet été réalisée en comparant l'aire du pic caractéristique du MMA d'une solution étalon à 0,6% massique en polycarboxylate A dans l'eau déminéralisée. Cette concentration a été choisie car elle se situe au centre de la plage de concentrations étudiée. En effet, le dosage maximal en polycarboxylate incorporé dans la pâte au cours de ces travaux est de 1% massique par rapport à la masse de ciment. Dans une pâte de ratio E/C= 0,5, cela correspond à une concentration « initiale » dans le liquide interstitiel de 2%. Il est donc prévu de réaliser l'étalonnage jusqu'à une concentration en solution de 3%.

L'analyse de cet échantillon dans différentes conditions a permis de tester ces trois paramètres expérimentaux :

- La température de pyrolyse a été testée à 600°C et 900°C
- Le temps de séchage de l'échantillon avant l'analyse. Deux procédures ont été comparées : sans séchage (l'échantillon est directement analysé après le dépôt dans

le tube) et avec une nuit de séchage à l'air libre entre le dépôt de l'échantillon dans le tube et l'analyse.

- Le ratio PCE:TMAH, à hauteurs de 1:1, 1:10 et 1:100

Comme le présente le Tableau 5-1, la comparaison des échantillons 1 et 2 permet de montrer l'influence du séchage de l'échantillon sur l'aire du pic. En effet, après une nuit de séchage, l'aire du pic caractéristique du MMA est quasiment quatre fois plus élevée que pour l'échantillon directement analysé. Il semble donc que la présence d'eau durant l'étape de pyrolyse perturbe l'étape de décomposition/méthylation du polycarboxylate qui forme le MMA. De plus, la reproductibilité qui est très mauvaise en l'absence de séchage devient très bonne après une nuit de séchage à l'air libre (ces données ne figurent cependant pas dans le tableau).

*Tableau 5-1: Influence des paramètres environnementaux sur l'intensité du pic du MMA obtenu pour l'analyse Py-GC/MS d'une solution étalon à 0,6% en polycarboxylate A dans l'eau déminéralisée et en présence de TMAH*

Echantillon	Température de pyrolyse	Séchage	Ratio PCE:TMAH	Aire du pic
1	600°C	Une nuit	1:1	1 158 333
2	600°C	Non	1:1	309 407
3	600°C	Une nuit	1:10	469 954
4	600°C	Une nuit	1:100	855 332
5	900°C	Une nuit	1:1	245 699

L'influence du ratio PCE:TMAH a également été observée en comparant les échantillons 1, 3 et 4 entre lesquels il augmente d'un facteur 10. En effet, la quantité de TMAH doit être suffisante pour que toutes les fonctions réactives du polycarboxylate puissent être méthylées mais pas trop importante pour éviter de perturber l'analyse. On observe que

l'aire du pic de MMA est minimale pour l'échantillon 3 qui correspond à un ratio PCE:TMAH de 1:10. Le ratio 1:1 étant celui pour lequel l'aire du pic de MMA est la plus importante.

La comparaison des échantillons 1 et 5 permet de déterminer l'influence de la température de pyrolyse sur la détection du pic. On observe que l'aire du pic de MMA est cinq fois plus élevée à 600°C qu'à 900°C. On peut penser que cette diminution d'aire de pic est liée à une diminution de la réaction de méthylation due à une température de décomposition trop élevée, qui favorise plutôt la formation de composés aromatiques comme c'est le cas en l'absence de TMAH.

Les paramètres expérimentaux retenus sont donc ceux utilisés pour l'échantillon 1; à savoir : un ratio (en volume) PCE:TMAH de 1:1, une nuit de séchage à l'air libre entre le dépôt de l'échantillon dans le tube et l'analyse, et une température de pyrolyse de 600°C.

### II. 1. 3. Choix du liquide de dilution des solutions étalons

L'influence du liquide de dilution des solutions étalons sur l'allure de la courbe d'étalonnage a été caractérisée. En effet, de la même façon que pour la mesure du COT, la quantification de l'adsorption du polycarboxylate est réalisée par différence entre la quantité introduite et celle restant dans le liquide interstitiel. Cependant, comme il l'a été répété au cours des chapitres précédents, le liquide interstitiel est un milieu de pH et de force ionique élevés (il contient notamment de nombreux ions hydroxyle, calcium, sulfate, et potassium). La présence de ces ions, au même titre que le mode de préparation de l'échantillon, peut influencer la détection du pic du MMA. Les courbes d'étalonnage ont donc été réalisées dans différents milieux liquides : l'eau déminéralisée, le liquide interstitiel extrait de la pâte par centrifugation (acidifié et filtré de la même façon que les pâtes qui seront analysées) et le liquide interstitiel synthétique utilisé dans le chapitre 3 (également acidifié et filtré dans les mêmes conditions). Ces étalonnages ont été réalisés sur les polycarboxylates A et D qui possèdent les structures macromoléculaires les plus éloignées, ainsi les observations pourront être intrapolées aux polycarboxylates B et C. La plage de dosages testée s'étend de 0,0003% à 3% massique. Comme il l'a été précisé précédemment, cette limite haute correspondant à une concentration de 1,5% par rapport à la masse de ciment dans une pâte de rapport E/C = 0,5 et donc supérieur à la concentration maximale qui pourrait être

mesurée au cours de cette étude. Les courbes d'étalonnages ainsi obtenues sont présentées en Figure 5-6.

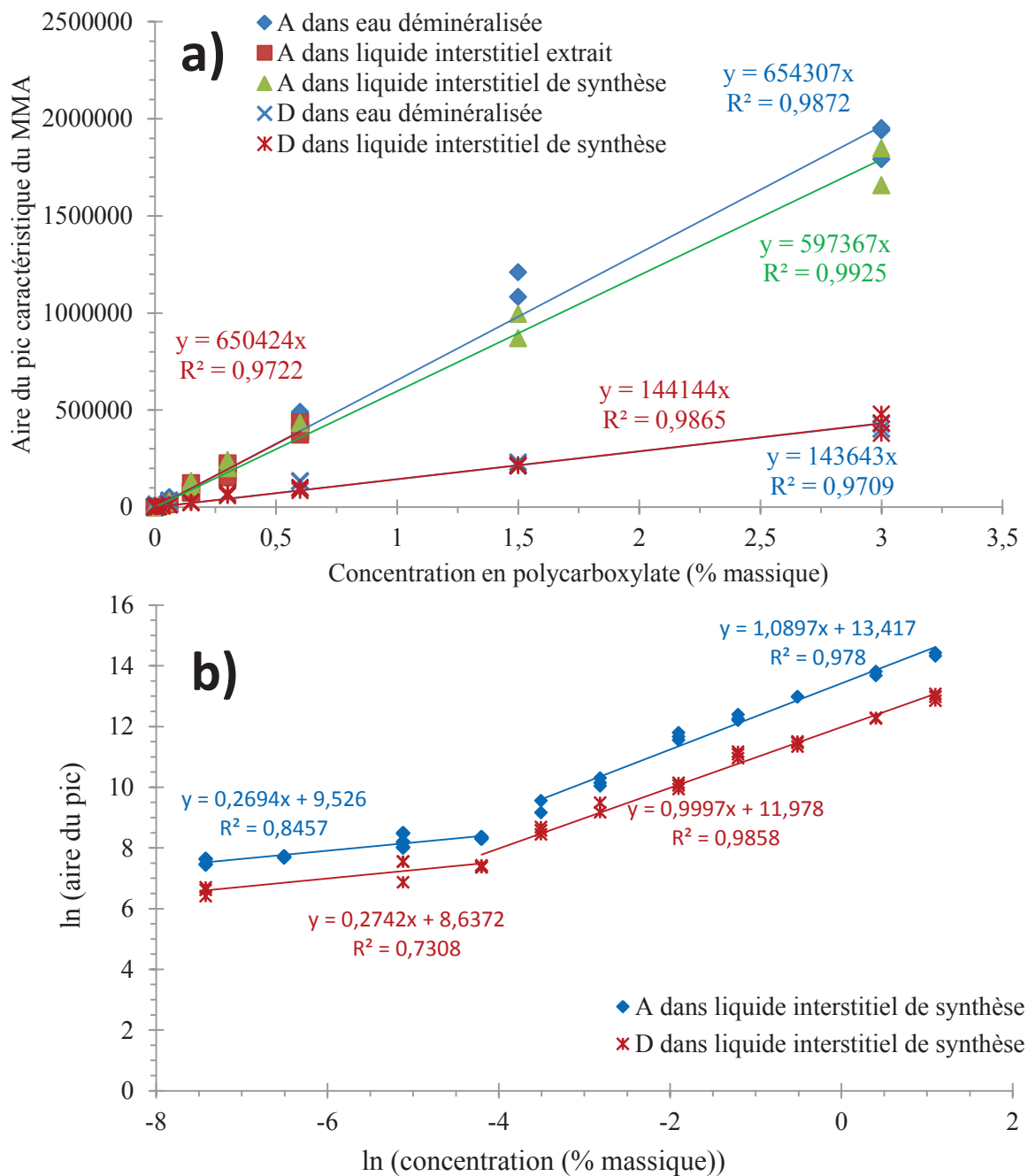


Figure 5-6: Influence du liquide de dilution sur l'allure des courbes d'étalonnage des polycarboxylates

A et D

Sur le mode de représentation classique (Figure 5-6 a), l'évolution de l'aire du pic caractéristique du MMA avec le dosage incorporé semble linéaire. En effet, les coefficients de corrélation associés aux régressions linéaires sont d'ailleurs tous supérieurs à 0,95. Pour

chacun des polycarboxylates, les droites d'étalonnage sont équivalentes dans tous les milieux. Le liquide de dilution et le mode de préparation de l'échantillon associé (notamment acidification et filtration) n'ont donc pas d'influence sur l'intensité du pic correspondant au MMA.

De plus, contrairement au mécanisme de décomposition donné par De Leeuw *et al.*, présenté en partie II. 1. 1 de ce chapitre, qui propose une réaction avec les groupements esters, la pente de la droite de calibration est plus faible pour le polycarboxylate D que pour le polycarboxylate A. Cela signifie que la quantité de MMA formée pour une même concentration est plus faible pour le polycarboxylate D que pour le polycarboxylate A, alors que le ratio en groupements esters dans la structure macromoléculaire est plus élevé pour le polycarboxylate D. Il semblerait donc que le TMAH réagisse préférentiellement avec les fonctions carboxylates, et non avec les esters porteurs des greffons POE.

La représentation logarithmique (Figure 5-6b), qui pondère chaque point de façon équivalente pour la régression, permet de vérifier que cette linéarité se poursuit aux plus faibles dosages. On remarque que les points s'alignent également sur ce type de représentation. Cependant, une rupture de pente est observée aux environs de -4, ce qui correspond à une concentration en solution de l'ordre de 0,015%. En dessous de cette valeur, les points sont également alignés mais avec une pente moins importante, donc selon une autre droite d'étalonnage. Le passage en mode logarithmique permet donc de quantifier le polycarboxylate de façon précise jusqu'aux environs de 0,0006% (correspondant à  $\ln(\text{concentration})$  égal à -8). Cependant, dans la suite de cette étude, seules les droites de régression obtenues sur la représentation classique ont été utilisées car elles permettent déjà de doser avec précision une concentration pouvant atteindre 0,015%. En effet, la plage de concentrations étudiée ne descend que jusqu'à 0,025% par rapport à la masse de ciment, correspondant à une concentration libre de 0,05% dans la solution interstitielle. De plus, la variabilité liée à l'hétérogénéité du matériau ne nécessite pas une mesure aussi précise dans une gamme de dosages aussi faible.

### II. 1. 4. Relation entre la structure macromoléculaire et la détection du MMA

Les différents milieux liquides ayant été démontrés comme équivalents pour l'analyse dans la partie précédente, les droites d'étalonnages pour les polycarboxylates ont donc été réalisées dans l'eau déminéralisée. La Figure 5-7 représente les droites d'étalonnages obtenues pour les quatre polycarboxylates étudiés.

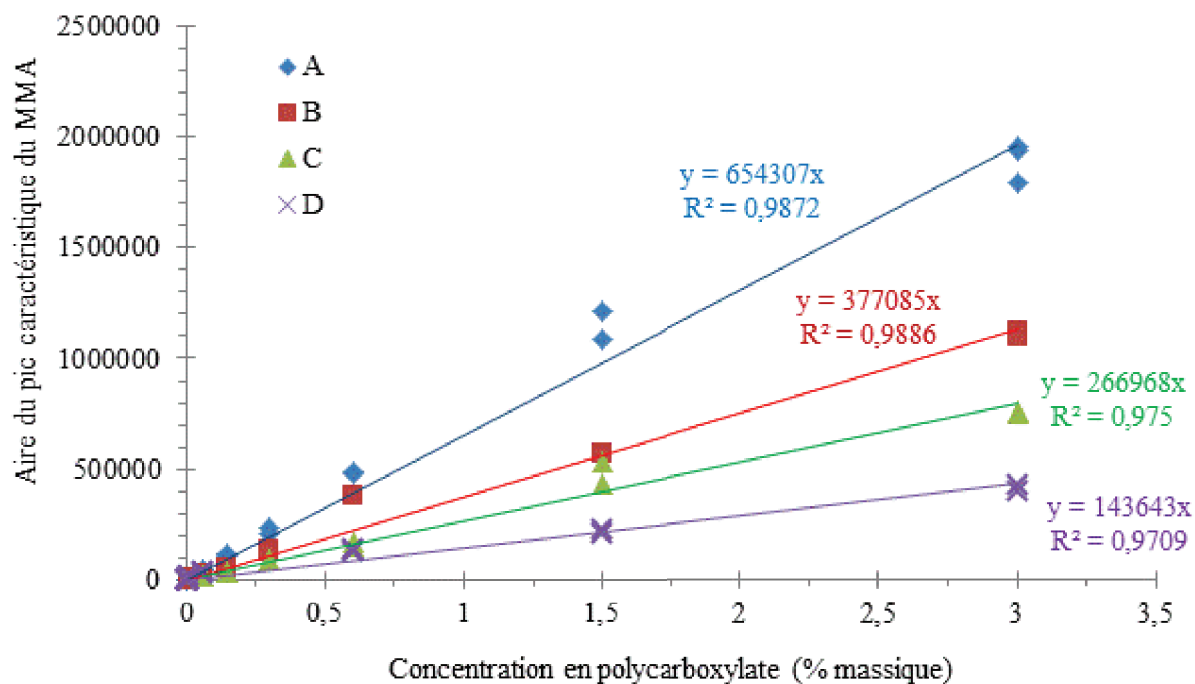


Figure 5-7: Droites d'étalonnage des polycarboxylates testés dans l'eau déminéralisée

De la même façon que pour les polycarboxylates A et D, les courbes d'étalonnage des polycarboxylates B et C présentent une tendance linéaire, appuyée par des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95. L'augmentation de la pente avec le ratio en fonctions carboxylates dans la structure moléculaire se vérifie.

La relation entre le ratio de fonctions carboxylates dans la structure macromoléculaire et la pente de la droite d'étalonnage est représentée en Figure 5-8.



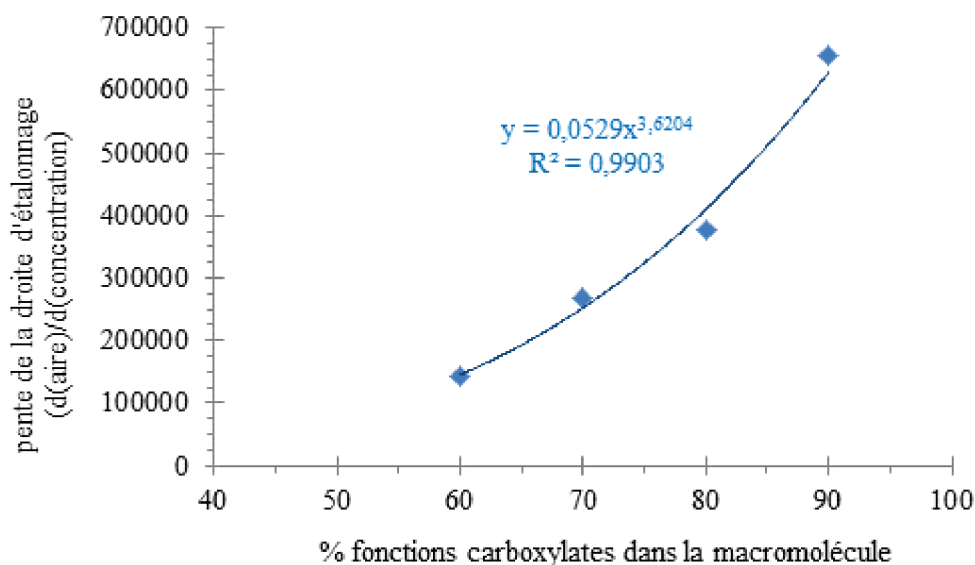


Figure 5-8: Relation entre la pente de la droite d'étalonnage et les ratios en fonctions carboxylates dans la structure moléculaire

Le modèle de régression pour lequel le coefficient de corrélation est le meilleur suit une loi exponentielle entre la pente et le ratio en fonctions carboxylates dans la structure de la macromolécule. En effet, le coefficient de corrélation obtenu est supérieur à 0,99. Cependant, afin de s'assurer du choix de ce modèle il serait préférable de compléter cette courbe en réalisant des mesures sur des polycarboxylates contenant des ratios en fonctions carboxylates complémentaires. Néanmoins, ce modèle permet déjà d'envisager une calibration universelle qui permettrait de s'affranchir de la réalisation d'une droite d'étalonnage pour chaque polycarboxylate analysé (sous condition que ces molécules possèdent une même structure). En effet, la courbe obtenue permet, à partir d'un ratio en fonctions carboxylates, de calculer la pente de la courbe d'étalonnage théorique.

## II. 2. Isothermes d'adsorption obtenues en Py-GC/MS

Comme pour la mesure du COT, la quantité de polycarboxylate adsorbée est déterminée de façon indirecte, par différence entre l'aire du pic caractéristique du MMA du mélange eau déminéralisée/polycarboxylate avant incorporation du ciment (appelée référence) et celle mesurée dans la solution interstitielle (polycarboxylate non consommé). Les paramètres expérimentaux sont définis de la même façon que pour la réalisation des étalonnages; à savoir : un ratio volumique solution:TMAH (solution à 25%) de 1:1, une nuit de séchage

entre le dépôt de l'échantillon dans le tube et l'analyse, et une température de pyrolyse de 600°C. Les isothermes d'adsorption ainsi obtenues pour les polycarboxylates B, C et D sont représentées en Figure 5-9.

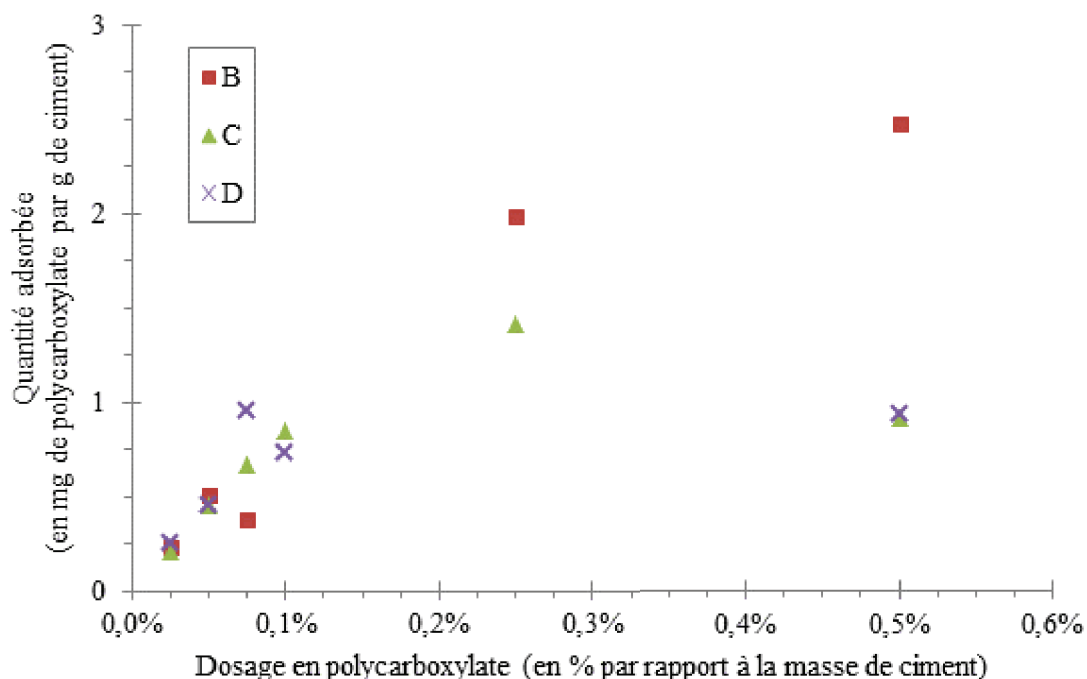


Figure 5-9: Isothermes d'adsorption obtenues en Py-GC/MS pour les polycarboxylates A, B, C et D dans des pâtes de 20 minutes

Les isothermes obtenues en Py-GC/MS présentent la même allure que celles obtenues par la mesure du COT, présentées en Figure 5-1. En effet, pour chacun des polycarboxylates analysés, la quantité adsorbée augmente avec le dosage, et cette évolution est d'autant plus marquée que le ratio en fonctions carboxylates augmente dans la structure moléculaire (du polycarboxylate D vers le polycarboxylate B). On note cependant que la légère diminution constatée à 0,5% pour le polycarboxylate C est assimilée au mode de préparation de l'échantillon. En effet, pour certaines des formulations pour lesquelles la formation du sédiment a été observé dans la partie II.1 du chapitre 4, le surnageant obtenu par centrifugation est trop chargé en particules pour être directement filtré. Dans ce cas, il a été laissé à sédimenter 24 heures après acidification. Cependant, la quantité de particules restant en suspension peut-être telle que la quantité de polycarboxylate en solution peut être surestimée de façon non négligeable. Ce phénomène ne nous a d'ailleurs pas permis d'intégrer le dosage à 1% en polycarboxylate.

Cependant, on remarque que les valeurs d'adsorption obtenues par la technique de la Py-GC/MS sont plus importantes que celles obtenues par la mesure du COT. Les dosages en polycarboxylate à partir desquels on observe un amortissement de l'évolution de la quantité adsorbée avec le dosage semblent quant à eux indépendants de la technique utilisée. Dans ces conditions, on peut poser l'hypothèse que le phénomène de désorption des agents de moutures provoqué par l'adsorption des polycarboxylates ne serait pas négligeable et que ce phénomène serait d'autant plus important que le dosage en polycarboxylate et le ratio en fonctions carboxylates dans la structure moléculaire augmenterait. La valeur de COT mesurée dans la pâte non adjuvantée et systématiquement soustraite des valeurs obtenues pour les pâtes adjuvantée conduirait peut être à surestimer la quantité de polycarboxylate restant en solution.

De la même façon que pour les isothermes obtenues par la mesure du COT, la quantité maximale d'adsorption  $Q_{sat}$  et l'affinité de la macromolécule avec la surface  $K$ , ont été déterminées en appliquant aux points expérimentaux le modèle de Langmuir. Les isothermes correspondantes sont représentées en Figure 5-10.

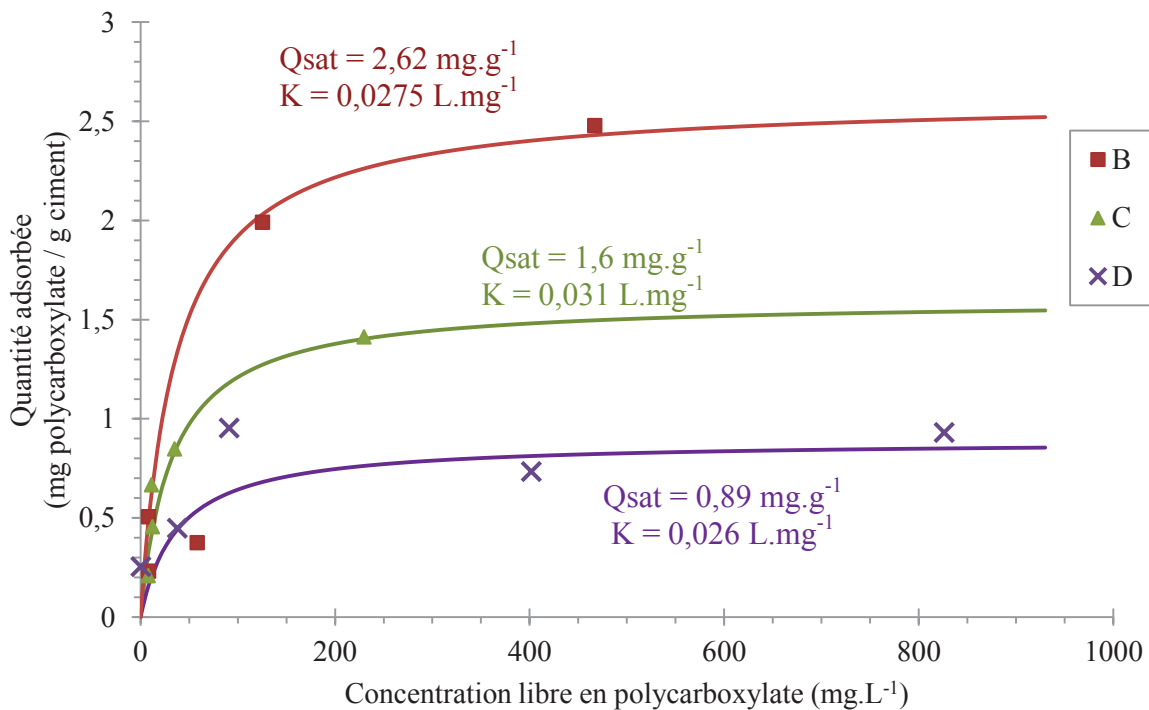


Figure 5-10: Isothermes de Langmuir obtenues en Py-GC/MS pour les polycarboxylates B C et D dans des pâtes de 20 minutes

De façon générale, les valeurs de  $Q_{\text{sat}}$  et de  $K$  augmentent avec le ratio en fonctions carboxylates dans la structure moléculaire du polycarboxylate. En effet, les valeurs de  $Q_{\text{sat}}$  augmentent de  $0,89 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le polycarboxylate D à  $2,62 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le polycarboxylate B. Seule la valeur de  $K$  du polycarboxylate B ne suit pas cette tendance, cela pourrait être dû au faible nombre de points utilisés pour tracer ces isothermes.

D'autre part, les valeurs de  $Q_{\text{sat}}$  et de  $K$  obtenues en Py-GC/MS sont supérieures à celles obtenues par la mesure du COT. En effet, les valeurs de  $Q_{\text{sat}}$  peuvent être jusqu'à 50% plus élevées et les valeurs de  $K$  sont supérieures d'un facteur 10.

## Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption des polycarboxylates a été quantifiée en utilisant deux techniques de caractérisation : la mesure du carbone organique total (COT) qui est la méthode « de référence » utilisée dans la littérature, et la Py-GC/MS qui a fait l'objet d'un travail de développement méthodologique spécifique. Cette dernière technique a l'avantage de doser directement le polycarboxylate, en s'affranchissant des autres composés organiques présents dans la pâte. Les agents de mouture qui sont des composés ajoutés au moment du broyage du clinker pour en faciliter le processus, sont particulièrement concernés. La présence de ces composés est pris en compte dans la mesure du COT en soustrayant la valeur obtenue pour la pâte non adjuvantée à celles obtenues pour les pâtes adjuvantées. Cette manipulation nécessite cependant de poser l'hypothèse que la concentration de ces composés organiques dans le liquide interstitiel est identique pour toutes les formulations. La comparaison des résultats obtenus par les deux techniques a mis en évidence le relargage de ces composés organiques causé par l'adsorption des polycarboxylates. En effet, les quantités adsorbées sont plus élevées lorsqu'elles sont déterminées par Py-GC/MS que par la mesure du COT, notamment quand le dosage en polycarboxylate augmente. Ces différences suggèrent que la quantité dosée dans la solution interstitielle par la mesure du COT est surestimée. Cela serait dû à une comptabilisation de ces composés organiques comme des polycarboxylates, sous-estimant alors la quantité de polycarboxylate réellement adsorbée.

L'adsorption des polycarboxylates a notamment été caractérisée par la réalisation d'isothermes de Langmuir qui ont permis de quantifier l'affinité des polycarboxylate avec les particules de ciment par le paramètre  $K$  et la quantité maximale d'adsorption par le paramètre  $Q_{\text{sat}}$ . Les valeurs de ces deux paramètres augmentent quand le ratio en fonctions carboxylates augmente dans la structure moléculaire du polycarboxylate (du polycarboxylate D vers le polycarboxylate A), en accord avec les observations réalisées dans la littérature.

## Références bibliographiques

- [1] C. Schröfl, M. Gruber, and J. Plank, "Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC)," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 11, pp. 1401–1408, Nov. 2012.
- [2] K. Yamada, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 2, pp. 197–207, Feb. 2000.
- [3] K. Yamada, "Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 3, pp. 375–383, Mar. 2001.
- [4] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, and J. Shen, "Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions.," *Journal of colloid and interface science*, vol. 336, no. 2, pp. 624–33, Aug. 2009.
- [5] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, and I. Pochard, "Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 2, pp. 431–439, Feb. 2012.
- [6] F. WINNEFELD, S. BECKER, J. PAKUSCH, and T. GOTZ, "Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems," *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 4, pp. 251–262, Apr. 2007.
- [7] B. Felekoglu and H. Sarikahya, "Effect of chemical structure of polycarboxylate-based superplasticizers on workability retention of self-compacting concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 9, pp. 1972–1980, Sep. 2008.
- [8] C. Li, N. Feng, Y. Li, and R. Chen, "Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 5, pp. 867–873, May 2005.
- [9] T. Zhang, "Adsorptive behavior of surfactants on surface of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1009–1015, Jul. 2001.
- [10] J.-Y. Shin, J.-S. Hong, J.-K. Suh, and Y.-S. Lee, "Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, no. 6, pp. 1553–1561, Dec. 2008.
- [11] D. Platel, "Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment," Université Paris VI, 2005.
- [12] J. W. de Leeuw and M. Baas, "The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis?," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 26, no. 3, pp. 175–184, Sep. 1993.

- [13] A. Kawauchi and T. Uchiyama, “Quick identification of polycarboxylates in laundry detergents by in situ pyrolysis-methylation gas chromatography/mass spectrometry,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 48, no. 1, pp. 35–43, Nov. 1998.
- [14] C. Guérandel, “A new method to analyze copolymer based superplasticizer traces in cement leachates,” *Talanta*, vol. 84, pp. 133–140, 2011.
- [15] A. A. Jeknavorian and E. F. Barry, “Determination of durability-enhancing admixtures in concrete by thermal desorption and pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry,” *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 6, pp. 899–907, Jun. 1999.
- [16] A. . Jeknavorian, E. . Barry, and F. Serafin, “Determination of grinding aids in portland cement by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry,” *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 9, pp. 1335–1345, Sep. 1998.
- [17] A. A. Jeknavorian, M. A. Mabud, E. F. Barry, and J. J. Litzau, “Novel pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometric techniques for the characterization of chemical additives in portland cement and concrete,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 46, no. 2, pp. 85–100, Aug. 1998.
- [18] C. Gay, “Comb-like polymers inside nanoscale pores,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 94, no. 1–3, pp. 229–236, Nov. 2001.

# Conclusion générale





# Conclusion générale

Le travail de thèse qui est rapporté dans ce manuscrit a concerné les superplastifiants utilisés dans l'industrie cimentaire. Ces adjuvants ont été développés pour augmenter la fluidité des matériaux cimentaires à l'état frais pour un rapport E/C équivalent. La première étape de ce travail a été de faire un état des lieux des nombreuses études de la littérature qui ont concerné la compréhension de leurs modes d'actions. Dans la plupart de ces études, l'efficacité des superplastifiants est reliée à leur capacité d'adsorption sur les particules minérales et au comportement rhéologique des formulations dans lesquelles ils sont incorporés. De plus, pour ces études les auteurs utilisent généralement des systèmes modèles et non une pâte cimentaire classique. Au contraire de cette démarche généralement utilisée, l'objectif fixé pour cette thèse était d'intégrer une caractérisation de la pâte cimentaire à l'échelle mésoscopique (état de dispersion et organisation des particules) dans l'approche multi-échelle de caractérisation. Cela de façon à faire le lien entre les interactions organo-minérales et les comportements rhéologiques et en sédimentation.

La caractérisation de la pâte cimentaire dans son ensemble, sans passer par des systèmes modèles, a notamment permis de tenir compte de tous les phénomènes qui peuvent intervenir dans un système aussi complexe. La réactivité du ciment a été prise en compte en caractérisant les pâtes pendant la phase dormante (période de réactivité faible), dont la durée a donc été préalablement déterminée à 230 minutes à 25°C.

La première partie du travail expérimental, a consisté à caractériser et identifier les populations granulométriques présentes dans la pâte non adjuvantée et de mettre en évidence les interactions interparticulaires du 1<sup>er</sup> ordre, à savoir à l'échelle de la particule (formation d'agglomérats). Pour accéder à ces informations, les pâtes cimentaires ont été analysées en milieu très dilué (de l'ordre de 0,01 à 0,1g.L<sup>-1</sup>). Une approche morpho-granulométrique, combinant la complémentarité du MEB et de la granulométrie laser, a

## *Conclusion générale*

donc été utilisée. L'influence du liquide porteur au cours de l'analyse granulométrique a préalablement été étudiée de façon à obtenir des informations sur l'état d'agglomération des particules et à sélectionner le milieu le plus approprié pour l'étude de l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules. L'eau déminéralisée a de ce fait été choisie car elle favorise l'agglomération, ce qui est essentiel pour étudier l'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion. De plus, elle apparaît équivalente au liquide interstitiel (milieu environnant les particules lorsqu'elles baignent dans la pâte).

La comparaison de la poudre sèche et de la pâte a ensuite permis de caractériser les modifications granulaires engendrées par la formulation de la pâte. L'apparition d'hydrates, de structures cristallines, a été mise en évidence. Compte-tenu de l'âge de la pâte (20 minutes) et des données issues de la littérature, les particules cubiques et aciculaires (base octogonale) d'un facteur de forme 2 ont été associées à de l'Ettringite et les fines aiguilles formant un gel ont été associées à des C-S-H. Leur nature chimique n'a cependant pas été vérifiée expérimentalement. Un phénomène d'agglomération de particules submicroniques sur des particules de plusieurs dizaines voire centaines de microns, a été observé pour la poudre et pour la pâte. De nouveaux types d'agglomérats, apparus lors de la formulation de la pâte, ont également été mis en évidence : des petits agglomérats (inférieurs à la dizaine de micron) constitués uniquement de particules submicroniques (qu'elles soient cristallines ou issues du broyage), et également d'agglomérats de plusieurs dizaines de microns, constitués de particules unitaires de tailles variables.

L'influence des polycarboxylates sur l'état de dispersion des particules a été caractérisée par comparaison des distributions granulométriques des pâtes adjuvantées avec celle de la pâte non adjuvantée (qui sert de système de référence au cours de toute l'étude). Dans tous les cas, la dispersion des particules due à l'incorporation de polycarboxylates provoque une translation de la distribution granulométrique vers de plus faibles diamètres. Cette évolution du comportement granulométrique nous a permis de définir deux indices de dispersion :  $I_D$  qui quantifie la proportion de particules dispersées et  $I_{DG}$  qui quantifie la proportion de particules influencées par l'ajout de polycarboxylate, intégrant les particules dispersées et les particules ré-agglomérées. Ces indices ont permis de montrer l'existence d'une dispersion optimale pour un dosage à 0,08% massique par rapport à la masse de ciment pour les polycarboxylates B, C et D et à 1% pour le polycarboxylate A. La mise en relation de

$I_D$  avec les valeurs de contrainte seuil, déterminée pour chacune des formulations a permis de relier l'état de dispersion des particules au comportement rhéologique de la pâte. Il a d'ailleurs été mis en évidence que la formation d'agglomérats lorsque le polycarboxylate est incorporé en quantité excédentaire n'influencait pas ce dernier paramètre. La transposabilité de la démarche a été montrée par la définition d'un indice de finesse (par la même méthode que pour les indices de dispersion) pour étudier l'influence de la substitution partielle du ciment par des métakaolins (ajouts employés dans l'industrie cimentaire) sur la distribution granulométrique.

La deuxième partie du travail expérimental a concerné la caractérisation des interactions interparticulaires du 2<sup>nd</sup> ordre, à savoir l'organisation des particules entre-elles (qu'elles soient unitaires ou agglomérées). Pour accéder à ces informations, le comportement en sédimentation des pâtes cimentaires a été étudié en milieu concentré (fraction volumique de la suspension de 12%). Deux phénomènes de déstabilisation ont été mis en évidence en fonction du dosage en polycarboxylate. Aux faibles dosages, la colonne de sédimentation est composée d'un surnageant translucide (plus ou moins turbide) et d'un sédiment. Ce phénomène de déstabilisation a été nommé « clarification du surnageant », et son évolution peut être décrite par deux paramètres principaux : l'épaisseur relative et la turbidité du surnageant. Ce phénomène, très marqué pour la pâte non adjuvantée, tend à disparaître quand le dosage en polycarboxylate augmente. La traduction de cette stabilisation dépend notamment de la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé. En effet, le polycarboxylate A ne fait qu'influencer la cinétique d'évolution du front de clarification alors que le polycarboxylate D n'influence que la turbidité du surnageant. Seuls les polycarboxylates B et C influencent les deux paramètres à la fois. Un indice de séparation de phase spécifique à ce phénomène, noté  $PSI_t(\text{clar.})$  a donc été défini en intégrant ces deux paramètres. La limite inférieure de stabilité, correspondant au dosage à partir duquel ce phénomène disparaît dans les conditions d'analyse, dépend également de la structure moléculaire du polycarboxylate. En effet, le polycarboxylate C minimise le phénomène de clarification du surnageant à partir d'un dosage plus faible que pour les autres polycarboxylates, il est donc plus efficace vis-à-vis de la stabilisation de la suspension.

## *Conclusion générale*

Pour des dosages plus élevés, le surnageant est opaque et le phénomène de déstabilisation associé est appelé « formation du sédiment ». Son évolution peut être suivie par deux paramètres principaux : l'épaisseur relative du sédiment et son pourcentage de rétrodiffusion. Seule la limite supérieure de stabilité (correspondant au dosage à partir duquel ce phénomène se produit) semble être influencée par la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé. En effet, la hauteur relative et le pourcentage de rétrodiffusion du sédiment est identiques pour toutes les colonnes concernées par ce phénomène de déstabilisation. En revanche, la limite supérieure de stabilité est influencée par la structure moléculaire du polycarboxylate. En effet, cette dernière se situe à des dosages beaucoup plus faibles pour les polycarboxylates B et C que pour les polycarboxylates A et D. De la même façon que pour le phénomène de clarification du surnageant, un indice de séparation de phase, relatif à la formation du sédiment, noté  $PSI_t(\text{sed.})$  a été défini.

Un indice de séparation de phase, noté  $PSI_t$ , intégrant ces deux types de déstabilisation, a été défini, mettant en évidence des plages de stabilité dépendantes de la structure moléculaire du polycarboxylate incorporé (correspondant à la gamme de dosage pour laquelle la colonne est stable dans les conditions d'analyse). Le polycarboxylate C, qui présente la limite inférieure de stabilité la plus faible, confère à la suspension une plage de stabilité très courte par rapport aux polycarboxylates A et D. En effet, ces deux derniers stabilisent la suspension à partir de dosages plus importants mais la plage de stabilité de la suspension est plus importante que pour les polycarboxylates B et C. Ces observations sont importantes d'un point de vue applicatif. Il semble donc que la baisse de la limite inférieure de stabilité s'accompagne d'une réduction de la plage de stabilité. La comparaison de cet indice de séparation de phase avec l'indice de dispersion a permis de poser des hypothèses sur l'influence de la structure moléculaire du polycarboxylate sur le type d'agglomérats qui sont dispersés. En effet, il apparaît que le polycarboxylate A semble disperser principalement des agglomérats contenant des particules supracolloïdales, alors que le polycarboxylate D semble disperser principalement des agglomérats contenant des particules submicroniques. Les polycarboxylates B et C qui possèdent des structures moléculaires intermédiaires à ces deux composés, auraient la capacité de disperser ces deux types d'agglomérats.

En accord avec les observations décrites dans la littérature, les polycarboxylates B et C possèderaient donc une structure moléculaire optimisée. En effet, le taux de fonctions

carboxylates est suffisamment élevé pour permettre une bonne adsorption sur les particules et le taux de greffons POE est assez important pour entraîner une répulsion stérique suffisante.

L'influence de la structure moléculaire du polycarboxylate sur l'adsorption à la surface de particules du ciment, a été étudiée dans le dernier volet expérimental. L'amélioration de l'adsorption avec l'augmentation du taux de fonctions carboxylates au sein de la chaîne polymère a été mise en évidence. Le développement d'une méthode basée sur la Py-GC/MS a permis de quantifier avec une grande précision l'adsorption des polycarboxylates. Nous avons également pu montrer que le seuil de détection atteint avec cette technique est très inférieur à celui atteint par une analyse COT classique.

L'approche scientifique développée au cours de ce travail de thèse a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes de fonctionnement des polycarboxylates et d'apporter une meilleure connaissance et compréhension des phénomènes granulaires (caractérisation granulaire et interactions interparticulaires). Cette approche qui représente un outil intéressant au développement de nouveaux superplastifiants peut également être facilement transposable à d'autres adjuvants.

