



HAL
open science

Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles

Florent Dalas

► **To cite this version:**

Florent Dalas. Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS019 . tel-01128346

HAL Id: tel-01128346

<https://theses.hal.science/tel-01128346>

Submitted on 9 Mar 2015

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.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE
UFR Sciences et Techniques
Ecole Doctorale Carnot

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne
Discipline : Chimie-Physique

Par

Florent DALAS

Le 27 mars 2014

**Influence des paramètres structuraux de superplastifiants
sur l'hydratation, la création de surfaces initiales
et la fluidité de systèmes cimentaires modèles**

Directeur de thèse
André NONAT

Co-encadrant de thèse
Sylvie POURCHET

Jury

| | | |
|---------------------------|---|-----------------------|
| BELLAT Jean-Pierre | Professeur (Université de Bourgogne) | Président |
| D'ESPIROSE de | Maître de conférences (ESPCI, Paris) | Rapporteur |
| LACAILLERIE Jean-Baptiste | | |
| FLATT Robert | Professeur (ETH, Zurich) | Rapporteur |
| KORB Jean-Pierre | Directeur de recherche (Ecole Polytechnique) | Examineur |
| RINALDI David | Ingénieur de recherche (Lafarge) | Examineur |
| POURCHET Sylvie | Maître de conférences (Université de Bourgogne) | Co-encadrant de thèse |

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une convention CIFRE (ANRT) entre le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR 6202), plus particulièrement dans l'équipe Physico-Chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux et le centre de recherche du groupe Lafarge.

Je tiens à exprimer, en tout premier lieu, mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, André Nonat, pour ses compétences scientifiques, sa rigueur, sa disponibilité et pour m'avoir donné l'occasion de présenter mes travaux à plusieurs reprises dans des congrès internationaux.

J'ai le privilège d'avoir un deuxième directeur de thèse, Sylvie Pourchet, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance. Sa disponibilité de tous les instants, son professionnalisme et ses connaissances scientifiques font partie de ses nombreuses qualités alliées à des qualités humaines certaines. Elle m'a accordé sa confiance en me laissant de la liberté dans la réalisation de cette thèse. Mon épanouissement professionnel et mon goût pour la recherche ne sont pas étrangers à sa rencontre. Si de modèles il a été question dans cette thèse, Sylvie est pour moi mon modèle professionnel qui a su me transmettre ses valeurs et sa passion pour la recherche.

Je tiens à remercier Jean-Pierre Bellat d'avoir accepté de présider mon jury ainsi que Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie et Robert Flatt d'avoir accepté de rapporter cette thèse par une relecture attentive et des remarques toujours pertinentes. Un merci spécial à Robert Flatt dont les modèles m'ont donné du fil à retordre mais qui a partagé un peu avec moi l'étendue de ses connaissances.

Je remercie également Jean-Pierre Korb d'avoir accepté de compléter mon jury et surtout pour son expertise sur la RMN tout au long de la thèse. Il a su démystifier cette sorte de religion qu'est la RMN et transmettre avec passion ses connaissances sur cette technique.

Je remercie Martin Mosquet, encadrant industriel, pour avoir été un moteur depuis le lancement de cette thèse en passant par les réunions de suivi jusqu'à son aboutissement final et pour ses nombreux conseils avisés.

J'ai le privilège d'avoir aussi un deuxième encadrant industriel, David Rinaldi, à qui j'exprime ma profonde reconnaissance. Son enthousiasme communicatif, sa passion pour la recherche, sa générosité et sa disponibilité sont quelques unes de ses nombreuses qualités. Il a su m'accueillir à bras ouverts en toutes circonstances. Du statut d'encadrant industriel, il est maintenant passé à celui d'ami.

Au cours de cette aventure scientifique, les rencontres sont nombreuses. Je tiens à remercier l'ensemble des personnes rencontrées au laboratoire à Dijon : les membres de l'équipe PCMC2 (Danièle pour les analyses ICP et les heures passées devant le COT, Sandrine pour les moments partagés en TP, Agnès pour sa disponibilité, Christophe, Isabelle, Fabrice, Martin et Alex), les thésards de l'équipe (Jérémy pour avoir été un parfait collègue de bureau, calme, toujours de bonne humeur et prêt à donner des conseils, Camille et Gilles pour leur gentillesse, Fouzia, Maxime, Emilie, Guillaume, Semra, Farid), l'ensemble des stagiaires présents au laboratoire (mention spéciale à Walid), l'équipe SIOM pour leur joie de vivre et les fantastiques moments de convivialité partagés, Maxime Guérineau pour sa patience lors des nombreuses analyses BET et Stéphane Brandès (ICMUB) pour son appui lors des expériences de RPE.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du LCR que j'ai croisé et avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger durant les quelques semaines passées et en particulier Serge et Alain pour les réunions de suivi, l'équipe RMN (Cédric, Elodie et Agnès en particulier pour sa rigueur durant les journées passées devant la RMN), Marcel pour son aide et Christophe pour la confiance accordée et la suite donnée à ma thèse. Merci également à Thomas avec qui j'ai toujours eu plaisir à échanger pour essayer de comprendre certains modèles et ramer dans la bonne direction.

Un grand merci à l'ensemble des professeurs et personnels de l'IUT de Chalon sur Saône (département SGM) et de l'ESIREM pour m'avoir donné une formation de qualité, un goût pour la recherche et accueilli pour mes séances de TP et plus particulièrement Marie-Laure et Jean-Marc qui ont toujours facilité l'accès aux techniques de caractérisation de l'ESIREM.

D'un point de vue personnel, je tiens à remercier mes amis pour l'équilibre qu'ils m'ont permis d'avoir au cours de cette thèse : Tristan, Clément, Tété et Loïc deux supers frappés du volant, Joris pour les sessions VTT, Vincent pour sa gentillesse et l'honneur d'être son témoin et les Toasts pour les soirées de détente.

Mes derniers remerciements vont à ma famille qui m'a toujours soutenu au cours de cette longue aventure du début jusqu'à la soutenance: mes parents (merci pour tout !), Lulu et Max, mes grands-parents, Pascale, Paco, Hélène et Kévin, mes neveux (à qui je remettrai bientôt ma thèse à lire !), et finalement celle qui partage avec passion ma vie depuis dix ans, Pauline, qui m'a toujours soutenu dans mes choix et dans mon parcours (et un petit clin d'œil aussi à Jojo qui a eu la patience de me soutenir durant les derniers mois).

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 15 |
| CHAPITRE I. PRESENTATION GENERALE | 18 |
| I.1. Hydratation du ciment Portland | 19 |
| I.1.1. Nomenclature et composition | 19 |
| I.1.2. Hydratation des phases pures | 19 |
| I.1.2.1. Les phases silicates C_3S et C_2S | 20 |
| I.1.2.2. Les phases aluminates C_3A et C_4AF | 20 |
| I.1.3. Les différentes périodes de l'hydratation d'un ciment Portland | 21 |
| I.2. Les adjuvants modificateurs de la rhéologie du béton | 22 |
| I.2.1. Intérêt et types de fluidifiants | 22 |
| I.2.2. Mécanisme d'action des PCP | 25 |
| I.2.3. Propriétés des PCP | 26 |
| I.3. Rhéologie d'une pâte de ciment au cours de la période d'ouvrabilité | 27 |
| I.3.1. Pâte de ciment à l'état frais : un fluide à seuil | 27 |
| I.3.2. Evolution physico-chimique d'une pâte de ciment sans adjuvant | 28 |
| I.3.3. Evolution temporelle en présence de PCP | 29 |
| I.4. Objectifs et choix expérimentaux de l'étude | 30 |
| I.4.1. Système inerte et système réactif | 30 |
| I.4.2. Les superplastifiants PCP étudiés | 31 |
| I.4.3. Objectifs de l'étude | 31 |
| Références bibliographiques | 32 |
| CHAPITRE II. INFLUENCE DES PARAMETRES STRUCTURAUX SUR L'ADSORPTION ET LA FLUIDITE DE SYSTEMES INERTES | 34 |
| II.1. Efficacité fluidifiante des PCP | 36 |
| II.1.1. Article 1 | 36 |
| II.1.2. Conclusions principales de l'article 1 | 63 |
| II.2. Modification de la fonction ionique et des chaînes latérales des PCP pour améliorer leur adsorption | 63 |
| II.2.1. Article 2 | 64 |
| II.2.2. Conclusions principales de l'article 2 | 92 |
| Références bibliographiques | 92 |
| CHAPITRE III. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODOLOGIE POUR MESURER L'EVOLUTION DE L'AIRE INTERFACIALE DU SYSTEME | 93 |
| III.1. Les méthodes disponibles pour mesurer la surface spécifique au jeune âge | 94 |
| III.1.1. Sorption de gaz | 95 |
| III.1.2. Relaxométrie RMN du proton de l'eau | 96 |
| III.2. Analyse BET et traitements préalables | 98 |
| III.2.1. Arrêt de l'hydratation et séchage | 98 |
| III.2.2. Influence de l'étape de dégazage | 99 |

| | | |
|---------------|---|------------|
| III.2.2.1. | Effet de la température de dégazage | 100 |
| III.2.2.2. | Décomposition thermique de l'ettringite | 101 |
| III.2.2.3. | Influence de l'atmosphère de dégazage | 102 |
| III.2.2.4. | Dégazage sous vide ou sous flux d'azote | 103 |
| III.2.2.5. | Optimisation du temps de dégazage sous vide | 105 |
| III.3. | Relaxométrie du proton de l'eau | 107 |
| III.3.1. | Impact de la nature des phases présentes sur la relaxométrie | 108 |
| III.3.1.1. | Article 3 | 108 |
| III.3.1.2. | Résultats complémentaires sur un système réactif $C_3A/CaSO_4/CaCO_3$ | 119 |
| III.3.2. | Effet de la présence de PCP adsorbés sur la mesure par relaxométrie | 122 |
| III.3.2.1. | Premier constat : $1/T_2$ augmente avec la quantité adsorbée | 123 |
| III.3.2.2. | Augmentation de la surface spécifique : hypothèse de la défloculation-dispersion 124 | |
| III.3.2.3. | Conclusion : effet sur d'autres systèmes | 128 |
| III.4. | Conclusion du chapitre | 128 |
| | Références bibliographiques | 129 |

CHAPITRE IV. ETUDE DE L'HYDRATATION, DE LA CREATION DE SURFACE ET DE LA FLUIDITE D'UN SYSTEME REACTIF MODELE ADJUVANTE DE PCP

133

| | | |
|--------------|---|------------|
| IV.1. | Etat des connaissances | 134 |
| IV.1.1. | Evolution temporelle de la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité | 134 |
| IV.1.1.1. | Fluidité initiale | 135 |
| IV.1.1.2. | Evolution temporelle de la fluidité et son maintien | 136 |
| IV.1.1.3. | Effet de la structure du superplastifiant | 137 |
| IV.1.1.4. | Effet du moment d'ajout du superplastifiant | 137 |
| IV.1.2. | Evolution de la surface au cours de la période d'ouvrabilité | 138 |
| IV.1.2.1. | Précipitation de l'ettringite | 138 |
| IV.1.2.2. | Evolution temporelle de l'étendue de la surface | 139 |
| IV.1.3. | Impact des superplastifiants sur la morphologie de l'ettringite | 140 |
| IV.1.3.1. | Aspects théoriques sur la germination et croissance | 141 |
| IV.1.3.2. | Impact sur l'ettringite | 142 |
| IV.2. | Matériaux et méthodes | 143 |
| IV.2.1. | Matériaux | 143 |
| IV.2.1.1. | Les phases minérales | 143 |
| IV.2.1.2. | Les superplastifiants PCP | 144 |
| IV.2.1.3. | La solution interstitielle d'hydratation de synthèse | 144 |
| IV.2.1.4. | Proportions des différents constituants et préparation de la pâte | 145 |
| IV.2.2. | Méthodes | 145 |
| IV.2.2.1. | Mesure d'étalement | 145 |
| IV.2.2.2. | Evaluation des conditions ioniques et de la quantité de polymère adsorbé | 146 |
| IV.2.2.3. | Stoppage de l'hydratation | 146 |
| IV.2.2.4. | Quantification de l'ettringite formée | 146 |
| IV.2.2.5. | Surface spécifique BET N_2 | 147 |
| IV.2.2.6. | Mesure la vitesse de relaxation transversale du proton de l'eau ($1/T_2$) | 147 |
| IV.3. | Analyse du système réactif après 5 minutes d'hydratation | 148 |
| IV.3.1. | Fluidité de la pâte | 148 |
| IV.3.2. | Adsorption du PCP | 150 |
| IV.3.2.1. | Influence du dosage et de la structure du PCP en ajout direct | 150 |
| IV.4. | Evolution temporelle du système réactif pendant la période d'ouvrabilité | 153 |
| IV.4.1. | Evolution de l'adsorption au cours de la période d'ouvrabilité | 153 |
| IV.4.2. | Evolution de la fluidité | 154 |

| | | |
|--------------|---|------------|
| IV.4.2.1. | Influence du dosage et du degré de greffage en ajout direct | 154 |
| IV.4.2.2. | Influence du moment d'ajout | 155 |
| IV.5. | Evolution temporelle de la surface en présence de PCP | 157 |
| IV.5.1. | Quantité d'ettringite formée durant la période d'ouvrabilité | 157 |
| IV.5.1.1. | Effet de la structure du PCP pour un ajout direct | 157 |
| IV.5.1.2. | Effet du moment d'ajout | 158 |
| IV.5.2. | Corrélation entre les mesures de surface par BET et RMN | 159 |
| IV.5.3. | Evolution temporelle de l'étendue de la surface | 160 |
| IV.5.3.1. | Influence du dosage en PCP et de sa structure pour les ajouts directs | 160 |
| IV.5.3.2. | Effet du moment d'ajout du PCP | 163 |
| IV.5.3.3. | Effet du lot de C ₃ A | 164 |
| IV.5.4. | Effet des PCP sur la surface spécifique de l'ettringite formée | 167 |
| IV.5.4.1. | Méthodes de détermination de la surface spécifique de l'ettringite | 167 |
| IV.5.4.2. | Influence du dosage et de la structure sur la surface spécifique de l'ettringite | 170 |
| IV.5.4.3. | Effet du moment d'ajout du PCP | 172 |
| IV.5.4.4. | Effet du lot de C ₃ A sur la quantité et la surface spécifique de l'ettringite | 173 |
| IV.6. | Conclusion : relation étalement/quantité adsorbée par unité de surface | 174 |
| | Références bibliographiques | 175 |
| | CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 181 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1: proportion massique des différents constituants du système réactif | 31 |
| Tableau 2: Influence de la méthode de dégazage (flux d'azote ou vide) sur l'ettringite | 104 |
| Tableau 3: Les différents paramètres utilisés dans les équations 1 et 2 du modèle d'échange biphasique rapide..... | 121 |
| Tableau 4: Avantages et inconvénients de deux techniques choisies pour mesurer l'étendue de la surface au cours de la période d'ouvrabilité..... | 129 |
| Tableau 5: Plateau d'adsorption sur calcite et ettringite en présence de 60-75mmol/L de sulfate (données issues du chapitre II) | 151 |
| Tableau 6: Les différents paramètres utilisés dans l'équation du modèle d'échange biphasique rapide pour le calcul de la surface spécifique de l'ettringite..... | 169 |

Liste des figures

| | |
|---|-----|
| Figure 1: la course à la hauteur des gratte-ciels (source wikipédia – les plus hauts gratte ciels) | 17 |
| Figure 2 : intérêt des fluidifiants | 23 |
| Figure 3: structure des polycarboxylates greffés polyéthylène oxyde. Il est possible de faire varier le nombre de fonction anionique x, la densité de greffage en chaînes latérales y et la longueur des chaînes latérales z. | 25 |
| Figure 4: action dispersive sur une suspension de ciment sans PCP (gauche) et avec PCP (droite). | 26 |
| Figure 5: Rhéogramme typique d'un fluide de Bingham (ex : pâte de ciment à l'état frais, ketchup, mayonnaise) qui nécessite l'application d'un contrainte seuil τ_0 avant de s'écouler. L'eau en l'absence de particules est elle un fluide newtonien (extrait de [11]). | 28 |
| Figure 6: Evolution temporelle de l'étalement d'une pâte de ciment adjuvantée ou non de PCP pendant la période d'ouvrabilité. | 29 |
| Figure 7: Hypothèse permettant d'expliquer l'évolution temporelle de la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité pour un système adjuvanté de PCP (extrait de [12]). | 30 |
| Figure 8: Dépendance de la vitesse de relaxation en fonction de la fréquence (expérience de relaxométrie en champ cyclé) permettant de montrer les différentes contributions et notamment la relaxation de l'eau sur les impuretés paramagnétiques (ici Fe^{3+}) à 23MHz (reproduit de [12]). | 98 |
| Figure 9: Influence du couple (pression de vapeur d'eau, température) à une pression totale de 1 bar sur la décomposition de l'ettringite (extrait de [36]). | 101 |
| Figure 10: (gauche) Perte de masse de l'ettringite de synthèse en palier isotherme sous flux d'azote à différentes températures ; (droite) Perte de masse de l'ettringite de synthèse en palier isotherme sous différents gaz. | 103 |
| Figure 11: Diffractogrammes d'une ettringite de synthèse n'ayant subi aucun traitement ou un dégazage sous vide ou sous flux d'azote. | 104 |
| Figure 12: (gauche) diffractogrammes d'une ettringite de synthèse dégazée sous vide à 40°C pendant une durée croissante ; (droite) Pression atteinte dans la cellule de dégazage et taux de conversion de l'ettringite en métaettringite (calculé par analyse ATG) lors du dégazage sous vide à 40°C. | 106 |
| Figure 13: effet de la durée de dégazage sur un échantillon d'ettringite de synthèse ayant subi un dégazage sous vide à 40°C. | 106 |
| Figure 14: résumé des différentes étapes antérieures à l'analyse BET. | 107 |
| Figure 15: Relaxométrie et mesure BET sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (gauche) et à l'eau déminéralisée (droite). | 120 |
| Figure 16: Quantité d'hydrates formés sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (droite) et à l'eau déminéralisée (gauche) (détermination par DSC comme présenté en exemple dans l'encart). | 120 |
| Figure 17: Relaxométrie sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (droite) et à l'eau déminéralisée (gauche). Les données modélisées sont obtenues à partir de l'équation 1 et des paramètres donnés dans le tableau 3. | 122 |
| Figure 18: Vitesse de relaxation sur une pâte inerte de calcite en fonction du dosage (gauche) et de la quantité adsorbée (droite) de superplastifiants de structure variable. | 123 |
| Figure 19: Isothermes d'adsorption des PCP C20s, C33s et C40s sur calcite HP-OG en présence de 60mmol/L de sulfate (L/S 0.34). | 125 |
| Figure 20: distributions des temps de relaxation du proton de l'eau obtenues à partir des mesures de relaxométrie RMN et d'une inversion de Laplace des données (WinDXP) sur | |

| | |
|---|-----|
| calcite avec les PCP C20s (gauche), C33s (centre) et C40s (droite) en fonction des différents dosages étudiés..... | 126 |
| Figure 21: Evolution de la distribution granulométrique de la calcite HP-OG (gauche) et des indices granulométriques $d(0,1)$ et $d(0,9)$ suivant la quantité et la structure du PCP adsorbé (centre et droite). | 126 |
| Figure 22: représentation schématique du mécanisme de défloculation-dispersion et de son impact sur la valeur de la surface spécifique et donc du $1/T_2$ en fonction de l'adsorption... | 128 |
| Figure 23: Relation entre la fluidité initiale et le dosage ajouté en superplastifiant sur une pâte de ciment (extrait de [2])..... | 135 |
| Figure 24: Mécanisme de l'évolution temporelle d'une pâte adjuvantée de PCP (SSA= surface spécifique de ciment hydraté, Ad=quantité adsorbée) (extrait de [2])..... | 136 |
| Figure 25: Distributions granulométriques déterminées par diffraction laser dans l'éthanol absolue des deux lots de C ₃ A/Gypse/Hémihydrate..... | 144 |
| Figure 26: Etalement en fonction de la quantité adsorbée (en mg/m ² de solide réel) (gauche) et surface spécifique BET à 5 minutes en fonction du dosage (droite) sur le lot n°2 pour des ajouts en direct et en différé. | 150 |
| Figure 27: Effet du lot de C ₃ A sur l'adsorption après 5 minutes d'hydratation (en mg/m ² de solide réel) en fonction pour le lot n°1 avec les PCP C20s et C38s (gauche) et pour le lot n°2 avec les PCP C20s et C33s (droite) pour des ajouts en direct et en différé. | 151 |
| Figure 28: Evolution temporelle de la quantité de PCP restante en solution et adsorbée (mg/g de solide initial) sur le lot n°1 pour le PCP C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct.. | 153 |
| Figure 29: Evolution temporelle de l'étalement (gauche) et de la quantité adsorbée (en mg/m ² de solide réel) (droite) pour les PCP 20s et C38s en ajout direct sur le lot n°1. | 155 |
| Figure 30: Effet du moment d'ajout sur l'évolution temporelle de l'étalement (gauche) et de la quantité adsorbée (mg/m ² de solide réel) (droite) pour les PCP C20s et C38s sur le lot n°1. | 156 |
| Figure 31: Evolution temporelle de la quantité d'ettringite formée à partir du lot n°1 (L/S 0.53) pour différents dosages en C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct. La quantité maximale d'ettringite qui peut précipiter est de 0.113g/g de solide sec. | 157 |
| Figure 32: Evolution temporelle de la quantité d'ettringite formée à partir du lot n°1 (L/S 0.53) pour un dosage de 0.10% en C20s et C38s en ajout direct et différé. La quantité maximale d'ettringite qui peut précipiter est de 0.113g/g de solide sec. | 158 |
| Figure 33: Corrélation RMN/BET sur le système réactif pour 6 formulations différentes (lot C ₃ A n°1, L/S 0.34, PCP en ajout direct). La régression linéaire en pointillé noir confirme la bonne corrélation RMN/BET. Les cercles gris et la droite sont issus des expériences de RMN sur un mélange de phases inertes (calcite et ettringite de synthèse) présentées dans l'article 3 du chapitre III. | 160 |
| Figure 34: Vitesse de relaxation en fonction du temps d'hydratation sur le lot n°1 (L/S 0.53) avec différents dosages du PCP C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct. La vitesse de relaxation sur le système réactif anhydre a été évaluée à $22.5 \pm 1s^{-1}$ | 160 |
| Figure 35: Surface spécifique BET en fonction du temps d'hydratation sur le lot n°1 (L/S 0.53) avec différents dosages en ajout direct du PCP C20s (gauche) et C38s (droite). | 161 |
| Figure 36: Vitesse de croissance de surface calculée à partir des données RMN pour un ajout direct du PCP (ajustement d'un polynôme sur les courbes de vitesse de relaxation en fonction du temps (données de la figure 34) puis dérivation par rapport au temps pour obtenir la vitesse)..... | 163 |
| Figure 37: Effet du moment d'ajout sur la vitesse de relaxation et la surface BET en fonction du temps d'hydratation pour le lot n°1 (L/S 0.53). Les vitesses de relaxation obtenues pour les ajouts différés sont quasiment superposées à la vitesse de relaxation mesurée sur le système sans PCP..... | 164 |

| | |
|--|-----|
| Figure 38: Effet du lot de C ₃ A sur la cinétique de création de surface évaluée par mesure de la vitesse de relaxation pour un dosage de 0,10% _m en C20s et C33s en ajout direct..... | 165 |
| Figure 39: Effet du lot de C ₃ A et de la préhydratation du lot n°2 (36h sous 85% d'humidité relative) sur la vitesse de relaxation en fonction du temps pour les 900 premières minutes d'hydratation sans PCP. | 166 |
| Figure 40: Surface spécifique de l'ettringite calculée à partir des données BET sur le lot n°1 pour les deux polymères C20s et C38s en ajout direct à deux échéances (5 et 120 minutes). | 168 |
| Figure 41: Modélisation des données expérimentales à partir du modèle d'échange biphasique rapide avec les paramètres donnés dans le tableau 1 sur le lot n°1 pour des ajouts directs. Les cercles correspondent aux données ajustées sur les données expérimentales (carrés)..... | 169 |
| Figure 42: Surface spécifique de l'ettringite déterminée grâce à la modélisation des données RMN sur le lot n°1 en ajout direct pour les PCP C20s et C38s. | 170 |
| Figure 43: Effet sur la surface spécifique de l'ettringite de la quantité de COO ⁻ ajouté à 5 minutes (gauche) et de la quantité adsorbée de COO ⁻ à 120 minutes (droite) sur le lot n°1 en ajout direct..... | 172 |
| Figure 44: Effet du moment d'ajout sur la surface spécifique de l'ettringite déterminée par RMN sur le lot n°1. | 172 |
| Figure 45: Effet du lot de C ₃ A sur la quantité d'ettringite formée à 5 minutes en ajout direct. | 173 |
| Figure 46: Effet du lot de C ₃ A sur la surface spécifique de l'ettringite (RMN) formée à 5 minutes en ajout direct. | 174 |
| Figure 47: Etalement en fonction de la quantité adsorbée (mg/m ² de solide réel) pour tous les dosages en direct et en différé des PCP C20s et C38s sur le lot n°1..... | 174 |

Résumé

L'emploi d'adjuvants fluidifiants est courant pour tout béton. Ceci permet d'améliorer les propriétés rhéologiques à l'état frais: la fluidité initiale et son maintien pendant les 2-3 premières heures de la vie d'un béton. La compréhension de ce mécanisme d'action est encore partielle pour les PCP (copolymères greffés). Ici, le but a été de tester l'hypothèse selon laquelle l'évolution de la quantité de PCP adsorbé par unité de surface minérale instantanée explique quantitativement l'évolution temporelle de la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité.

Sur un système inerte (calcite), nous avons confirmé que la fluidité est bien gouvernée par l'adsorption: à même adsorption surfacique, la fluidité de la pâte est quasiment identique quelle que soit la structure du PCP. Par ailleurs sur un système inerte (calcite ou ettringite), la modification de la fonction ionique du PCP fournit une solution pour améliorer la résistance de l'adsorption à la variation de la concentration en sulfates.

Deux techniques ont été utilisées pour mesurer l'aire interfaciale au cours de l'hydratation d'un système réactif modèle (alumine tricalcique, gypse, hémihydrate et calcite): l'adsorption de N₂ et la relaxométrie du proton de l'eau. L'adsorption du PCP par unité de surface réelle a été calculée et corrélée à la fluidité de la pâte. La relation simple fluidité/adsorption n'est plus vérifiée ici. La présence de PCP a un impact sur l'hydratation du système et l'augmentation de l'étendue de la surface minérale associée. Les PCP vont augmenter la surface spécifique de l'ettringite qui précipite en modifiant sa morphologie. Cet effet est plus marqué quand la densité de greffage du PCP diminue.

Mots-clés: PCP, aluminate tricalcique, ettringite, adsorption surfacique, rhéologie, RMN, BET

Abstract

Nowadays the use of superplasticizers admixtures becomes unavoidable for concrete. It allows enhancing the rheological properties at the fresh state: the initial flow and slump retention during the 2-3 first hours of the life of a concrete. The understanding of this mechanism is still partly elucidated for PCE (grafted copolymers). The aim of this thesis was to challenge the assumption of the evolution of the adsorbed amount of PCE per instantaneous mineral surface unit as origin of the fluidity temporal evolution during the workability period. On an inert system (calcite), we confirmed that the fluidity is mainly governed by the adsorption level. Thus for a same surface adsorption density, the fluidity of the paste is roughly similar whatever the structure of the PCE. On an inert system also (calcite or ettringite), the modification of the anionic function provides a technological way to improve the resistance of the adsorption against the variation of the sulfate ions concentration.

The surface area of a reactive model system (tricalcium aluminate, gypsum, hemihydrate and calcite) has been measured by two techniques during the workability period: the N₂ adsorption (BET) and the water proton relaxometry (RMN). The PCE adsorption per surface unit has been calculated and analysed in link with the fluidity of the paste. In that case, the simple relation, shown on the inert system, is not verified because the presence of PCE has also an impact on the hydration and on the extent of the surface area. Especially PCE lead to increase the surface by changing the morphology of ettringite. The specific surface area of ettringite increases when the grafting density of PCE decreases.

Introduction générale

Les contraintes du cahier des charges d'un béton sont nombreuses et temporellement variables. Partons de l'exemple concret de la vie d'un mur d'un bâtiment réalisé en béton. Le matériau béton est un mélange de ciment, de sable, de granulats, d'eau et d'autres additions minérales ou organiques. La première période de la vie d'un béton se joue avant sa fabrication c'est-à-dire avant le malaxage des différents constituants précités, plus précisément lors de la production du ciment. Une première contrainte réside sur le ciment qui doit être produit en minimisant le coût et aussi le dégagement de CO₂ lié au processus (décarbonatation du calcaire et combustion pour alimenter le four). Vient ensuite une seconde période appelée période d'ouvrabilité qui débute au moment de production du béton par mélange des différents composants, se poursuit pendant le transport sur le chantier et s'achève avec la mise en place dans un coffrage. Cette période très courte à l'échelle de la vie d'un béton (de 0 à ~2-3 heures après le mélange des constituants) est primordiale. L'ouvrabilité désigne l'aptitude d'un béton à être mis en œuvre, par exemple à être coulé dans un coffrage. Il s'agit donc d'une contrainte de performance rhéologique. Le béton doit avoir une fluidité élevée pour remplir facilement le coffrage pour assurer la réalisation du mur et un bon enrobage des armatures sans ségrégation. Cette fluidité élevée doit donc se maintenir de la production du béton en passant par la livraison jusqu'à la mise en place. Ensuite à moyen terme (de 1 jour à 1 mois), l'acquisition de la résistance mécanique (la prise et le durcissement) doit se faire le plus rapidement possible pour pouvoir décoffrer et réutiliser les coffrages (encore appelés banches) pour poursuivre la construction du bâtiment. Une fois le bâtiment achevé, le béton entre dans sa dernière période ou période de service qui s'écoulera jusqu'à la destruction du bâtiment. Pendant cette période, le béton doit assurer sa fonction première, une bonne résistance mécanique en compression, tout en présentant une bonne durabilité, c'est-à-dire une résistance aux attaques externes et à la dégradation prématurée. Parmi les différentes périodes de la vie d'un béton, notre étude portera uniquement sur la période d'ouvrabilité.

Au delà des contraintes techniques du cahier des charges, les pressions actuelles économiques, politiques et environnementales sont fortes dans tous les domaines et en particulier dans celui du ciment et du béton : il faut construire plus haut et plus résistant, moins cher et moins polluant. Même si le béton est un matériau peu polluant en termes d'émission de CO₂ par tonne, sa place de matériau le plus utilisé dans le monde lui impose des exigences importantes.

Pour réduire leur empreinte carbone, les bétons de demain ne seront plus formulés qu'à partir de ciment, de granulats, de sable et d'eau mais aussi à partir d'additions minérales valorisant des sous-produits ou déchets de l'industrie et remplaçant une part toujours plus importante de ciment. Cependant ces additions minérales et l'augmentation des performances mécaniques et rhéologiques entraînent des problèmes de mise en place du béton qui voit sa fluidité être dégradée pendant la période d'ouvrabilité.

Pour répondre à ces différentes contraintes, un intérêt croissant s'est développé pour l'adjuvantation et notamment pour la famille d'adjuvants qui permet de modifier les propriétés du béton pendant la période d'ouvrabilité. Selon la norme NF EN 934-2, un adjuvant est un produit incorporé au moment du malaxage du béton ou mortier à une dose inférieure ou égale à 5% en masse de la teneur en ciment du béton ou mortier, pour modifier les propriétés du mélange à l'état frais et/ou durci. Les fonctions des adjuvants sont diverses comme le contrôle de la prise (accélérateur ou retardateur), de la porosité finale (entraîneur d'air) et aussi la maîtrise de l'ouvrabilité et de la rhéologie (plastifiant/superplastifiant). Notre étude porte sur la famille des adjuvants fluidifiants et particulièrement sur la dernière génération appelée superplastifiants. Les adjuvants organiques « fluidifiants » se doivent d'être de plus en plus performants : maintenir la fluidité pendant la livraison et la mise en place du béton tout en favorisant une prise rapide afin de poursuivre la construction rapidement. La course à la hauteur des gratte-ciels (Figure 1) est indissociable de l'amélioration croissante des performances mécaniques et rhéologiques des bétons dans laquelle l'adjuvantation prend une place majeure. Par exemple, le béton doit être aussi fluide que possible pour être pompé à moindre effort sur des hauteurs toujours plus en plus impressionnantes. La part du coût de l'adjuvantation d'un béton par un superplastifiant est d'environ 10%. La réduction du dosage pour des mêmes propriétés rhéologiques et l'amélioration des performances intrinsèques des superplastifiants sont deux enjeux majeurs qui passeront par une meilleure compréhension du mécanisme d'action des superplastifiants et de l'évolution temporelle de la fluidité. Notre étude s'intéresse à comprendre les interactions ciment/adjuvant modificateur de la rhéologie pendant la période d'ouvrabilité et leur effet sur la rhéologie.

Dans un premier chapitre, l'hydratation du ciment et les modifications physico-chimiques qui en découlent au cours de la période d'ouvrabilité seront décrites. Puis les superplastifiants réducteur d'eau, leur structure et leur mode d'action seront présentés. Quelques notions sur la

rhéologie des systèmes adjuvantés de fluidifiants seront exposées. Pour finir l'objectif et les limites de cette thèse seront développés.

Dans un second chapitre, l'influence des paramètres structuraux des superplastifiants, à savoir la densité de greffage, la fonction anionique et la longueur des chaînes latérales sera étudiée sur un système inerte. Les résultats et conclusions seront présentés sous forme de deux articles. Le premier article s'intéresse particulièrement à la relation fluidité/adsorption pour une suspension concentrée de calcite en présence d'une solution interstitielle contenant des ions sulfate. Le second article est centré exclusivement sur l'adsorption et l'influence détaillée de la structure du superplastifiant sur un système inerte à base de calcite ou d'ettringite.

Dans l'objectif de mesurer la quantité adsorbée par unité de surface, nous nous sommes intéressés dans un troisième chapitre au développement de méthodes permettant de mesurer l'étendue de la surface et son évolution au cours de la période d'ouvrabilité : l'adsorption de N₂ (BET) et la relaxométrie du proton de l'eau (RMN). La mesure de la relaxivité de surface des phases présentes au cours de la période d'ouvrabilité, avec une attention particulière portée à l'ettringite, est détaillée dans un troisième article.

Dans un dernier chapitre, nous avons étudié l'influence de la densité de greffage des superplastifiants sur la fluidité en lien avec l'hydratation et la création de surfaces associée sur un système réactif constitué de calcite, d'aluminate tricalcique, de gypse et d'hémihydrate. Le but est de répondre à la problématique consistant à expliquer la fluidité initiale et son évolution temporelle durant la période d'ouvrabilité.

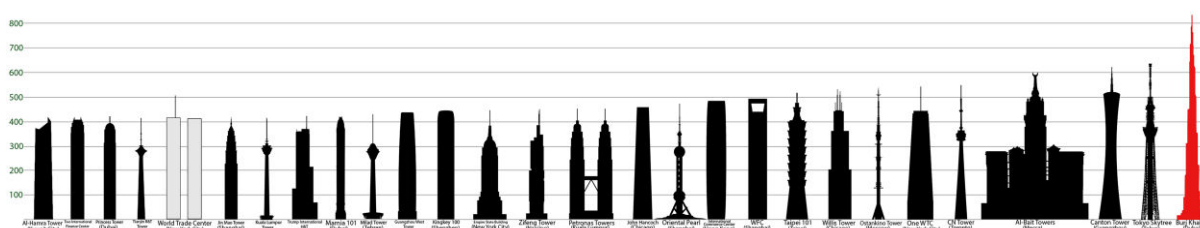


Figure 1: la course à la hauteur des gratte-ciels (source wikipédia – les plus hauts gratte-ciels)

Chapitre I. Présentation générale

La présentation bibliographique de ce chapitre est volontairement succincte puisque ces éléments seront détaillés plus longuement à l'intérieur de chaque chapitre. Nous nous contenterons de présenter les différents protagonistes de l'étude : le ciment Portland et son hydratation, les superplastifiants et la rhéologie de la période d'ouvrabilité pour terminer par les objectifs de cette thèse.

I.1. Hydratation du ciment Portland

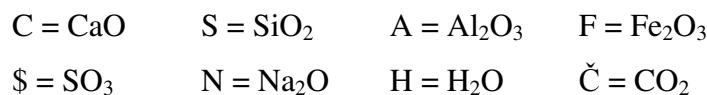
I.1.1. Nomenclature et composition

Le ciment portland est un matériau constitué par un mélange d'oxydes : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et d'autres constituants formant plusieurs phases après transformation à haute température:

- le silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S) (50-70%)
- le silicate dicalcique (Ca_2SiO_4 ou C_2S) (15-30%)
- l'aluminate tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A) (5-10%)
- l'aluminoferrite tetracalcique ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ou C_4AF) (5-15%)

Le produit résultant de cette cuisson à environ 1450°C est appelé clinker. Ces granulés de clinker sont alors cobroyés avec du sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}\$$) ($\approx 5\%$) pour donner le ciment portland.

Les formules chimiques dans la chimie du ciment sont souvent exprimées comme des sommes d'oxydes ; ainsi le silicate tricalcique, Ca_3SiO_5 , peut être écrit $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Il est usuel d'abrégé les formules des oxydes courants par une lettre unique, tel que C pour CaO ou S pour SiO_2 , Ca_3SiO_5 s'écrivant ainsi C_3S . Les abréviations les plus couramment utilisées sont les suivantes.



I.1.2. Hydratation des phases pures

L'ensemble des résultats rapportés sur l'hydratation du ciment Portland peut être retrouvé, par exemple, dans les références suivantes [1, 2].

I.1.2.1. Les phases silicates C₃S et C₂S

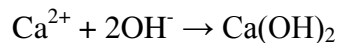
Lors de la mise en contact du C₃S avec l'eau, intervient d'abord la dissolution du C₃S qui conduit à l'accumulation d'ions en solution selon l'équation suivante :



La solution devient riche en ions silicates, calcium et hydroxydes et elle atteint donc rapidement la sursaturation par rapport à l'hydrosilicate de calcium qui précipite selon l'équation suivante:



Il y a alors simultanément dissolution du C₃S et précipitation des C-S-H, la croissance des C-S-H étant le facteur prépondérant qui fixe la cinétique. La différence de stœchiométrie entre le C₃S et le C-S-H conduit à l'accumulation d'ions calcium et hydroxydes en solution. Celle-ci atteint finalement la sursaturation maximale par rapport à la portlandite ([Ca(OH)₂]=30-36 mmol/L à 25°C) qui précipite selon l'équation:



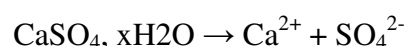
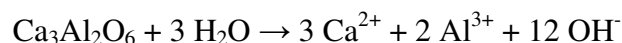
A partir de cet instant, nous avons simultanément les trois réactions : dissolution du C₃S, précipitation des C-S-H et précipitation de la portlandite.

I.1.2.2. Les phases aluminates C₃A et C₄AF

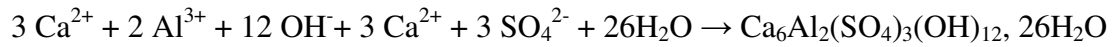
Bien que la phase C₃A soit présente dans le ciment en plus faible quantité que la phase C₃S, l'hydratation de l'aluminate tricalcique s'avère être d'un intérêt majeur pour cette étude. Son hydratation est en effet plus rapide que celle du silicate tricalcique et induit des changements importants au cours de la période d'ouvrabilité. Sa réactivité sera en partie à l'origine des propriétés d'usage du ciment au jeune âge en agissant notamment sur l'évolution de la fluidité de la pâte de ciment dans les premières minutes suivant le gâchage. Le sulfate de calcium préalablement ajouté (~5%) permet de réguler l'hydratation du C₃A dans cette période et d'empêcher un phénomène de raidissement rapide. Détaillons les réactions ayant lieu dans le système C₃A – CaSO₄ – H₂O quand il y a encore des sulfates puis quand tous les sulfates ont été consommés.

- En présence de sulfates

La première étape consiste en la dissolution pure du C₃A et du sulfate de calcium (sous forme de gypse et/ou de hémihydrate) selon les équations suivantes :



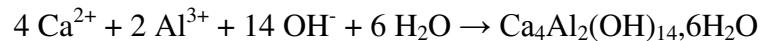
La première réaction est très exothermique. La solution interstitielle devient alors très rapidement sursaturée par rapport à l'ettringite ou trisulfoaluminate de calcium $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_6\text{A}\$3\text{H}_{32}$) qui précipite selon l'équation-bilan suivante :



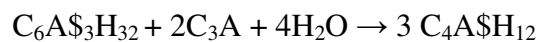
Cependant, malgré la présence de sulfate de calcium, une précipitation d'hydroaluminate de calcium de type AFm (pour « Alumino-Ferrites monosubstituées ») à la surface du C_3A est parfois observée dans les premières minutes ; elle est limitée dans le cas d'utilisation d'hémihydrate plus soluble ce qui augmente la sursaturation par rapport à l'ettringite [3]. En grande quantité, les AFm entraînent un raidissement de la pâte. L'ajout de sulfate de calcium sous forme de gypse et hémihydrate en quantité suffisante permet de retarder la formation de ces hydrates lors de l'hydratation du ciment et d'éviter les phénomènes associés de raidissement précoce de la pâte.

- En l'absence de sulfates

Une fois que tout le réservoir de sulfate de calcium a été dissous et consommé, l'hydratation du C_3A se poursuit dans une solution de chaux sans sulfate. Tout comme dans la première période, la dissolution pure du C_3A continue. La précipitation de l'hydroaluminate de calcium métastable C_4AH_{13} intervient (phase de type AFm) selon la réaction suivante :



Cette précipitation entraîne une diminution de la concentration en calcium. L'ettringite n'est plus alors l'hydrate le moins soluble. Ainsi dans ces nouvelles conditions, la précipitation du monosulfoaluminate de calcium $\text{C}_4\text{A}\$H_{12}$ va avoir lieu à partir du sulfate libéré par l'ettringite qui se dissout car étant devenue métastable :



Dans des conditions comparables, les phases de C_3A et C_4AF se comportent de façon similaire et l'hydratation présente les mêmes étapes caractéristiques. Les réactions d'hydratation du C_4AF sont cependant plus lentes [4].

I.1.3. Les différentes périodes de l'hydratation d'un ciment Portland

Les différentes réactions et phases décrites précédemment sont basées sur l'hydratation de phases pures. Intéressons-nous à ce qui se passe dans le système réel au cours du temps. La formation des espèces hydratées est basée sur la dissolution des phases anhydres et la précipitation de phases hydratées, due à la sursaturation en ions de la solution interstitielle. Lors de l'hydratation du ciment, le solide formé est constitué principalement de phases cristallines et quasi-amorphes (nanocristallines). Leur structure et leur composition varient au

cours du temps. Les réactions d'hydratation commencent dès le contact avec l'eau par la dissolution initiale et rapide des phases aluminates et sulfates. La précipitation de la phase ettringite est alors prédominante. Cette période est communément appelée période initiale. Pendant les heures suivantes, lors de la période dite dormante, les vitesses de réaction diminuent, l'hydratation du C_3A est ralentie et la précipitation de l'ettringite continue lentement. Ensuite la dissolution des phases anhydres silicatées (C_3S puis C_2S) s'accélèrent donnant lieu à la formation massive des silicates de calcium hydratés C-S-H et de la portlandite. Parallèlement, tous les sulfates ayant été consommés, l'ettringite se dissout et la précipitation des phases AFm intervient. C'est durant cette période, dite période d'accélération, qu'a lieu la prise du ciment. Généralement après la fin de cette période accélérée, si le ciment a été correctement sulfaté, tous les sulfates ayant été consommés, l'ettringite commence à se dissoudre et la précipitation des phases AFm intervient. Enfin, après 48 h et pendant plusieurs jours ou années, tant que de l'eau est disponible, l'hydratation du ciment est lente et continue, induisant le durcissement progressif du système.

La problématique de maintien de fluidité dans la période d'ouvrabilité, les 2-3 premières heures après le début de l'hydratation, se situe à la fois sur la période initiale et sur la période d'induction ou période dormante. L'analyse de l'hydratation d'un ciment portland et de sa cinétique permet de dégager les phases importantes à considérer pour le problème de fluidité et de création de surfaces dans la période d'ouvrabilité qui sont l'aluminate tricalcique et ses sulfates régulateurs et l'ettringite résultante. L'ettringite est susceptible de précipiter en grande quantité dans la période qui nous intéresse.

1.2. Les adjuvants modificateurs de la rhéologie du béton

L'ensemble des résultats reportés sur les superplastifiants et la rhéologie du béton peut être retrouvé dans la revue suivante [5].

1.2.1. Intérêt et types de fluidifiants

L'amélioration des propriétés rhéologiques au cours de la période d'ouvrabilité passe par l'ajout de fluidifiant agissant sur la fluidité initiale. A l'heure actuelle, plus aucun béton technique n'est formulé sans adjuvant fluidifiant. Une description simpliste de l'intérêt des fluidifiants est présentée sur la figure 2. Ils ont soit une action de réduction d'eau à même ouvrabilité, soit une action d'amélioration de l'ouvrabilité à quantité d'eau identique ou bien souvent une action intermédiaire. Cette action au temps initial ne doit pas faire oublier que le

ciment est un système réactif évoluant dans le temps : le mélange eau et ciment va donner lieu au phénomène d'hydratation provoquant une augmentation de la surface spécifique et de la fraction volumique solide qui va conduire à la prise. L'ouvrabilité est de moins en moins bonne et le matériau finit par durcir irréversiblement. Les fluidifiants doivent aussi avoir une action sur le maintien de la fluidité initiale au cours de la période d'ouvrabilité suivant l'application souhaitée.

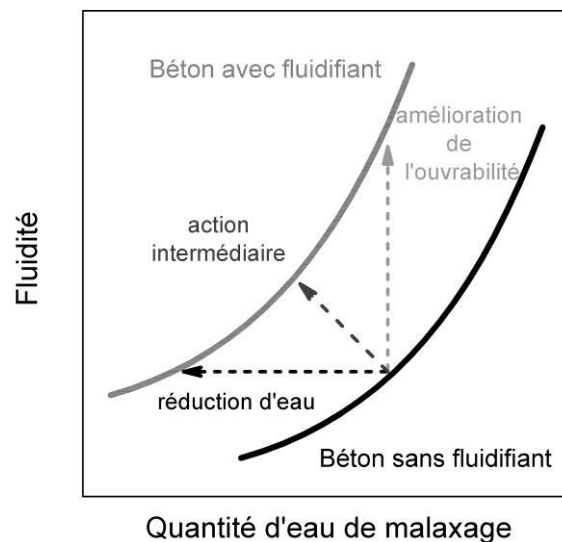


Figure 2 : intérêt des fluidifiants

Il existe plusieurs types de fluidifiants, qui se différencient par leur structure chimique et mécanisme d'action, détaillés ci-après par ordre d'efficacité en termes de réduction d'eau. Une présentation plus complète de la famille des adjuvants est proposée dans cette récente revue [5].

- Lignosulfonates :

Les premiers polymères utilisés en tant que fluidifiants ont été les lignosulfonates qui sont des sous-produits de l'industrie du papier. Une des étapes, pour produire la pâte à papier, consiste à dissoudre la lignine contenue dans la pulpe de bois par du dioxyde de soufre qui va alors donner des composés solubles, les lignosulfonates. Leur ajout dans un béton conduit à une faible réduction d'eau (en moyenne 5 à 15 %) et peut amener un retard parfois important de l'hydratation du ciment. Leur faible coût implique qu'ils sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés en tant que fluidifiant.

- Polynaphthalène sulfonates (PNS) et polymélatamine sulfonates (PMS) :

Le polynaphthalène sulfonate et la polymélatamine sulfonate sont des polymères anioniques linéaires avec des fonctions sulfonates qui résultent respectivement de la sulfonation du naphthalène puis de sa condensation en présence de formaldéhyde et de la condensation de la

mélatamine en présence de sulfite et de formaldéhyde. Leur efficacité dépend de la masse molaire du polymère mais ils entraînent généralement une réduction d'eau d'environ 10 à 25%. Ils présentent une bonne efficacité en termes de fluidité initiale mais parfois un faible maintien de la fluidité dans la période d'ouvrabilité en cas d'incompatibilité avec la nature du ciment. Les PMS donnent généralement un moins bon maintien de fluidité mais ont souvent un plus faible effet retard que les PNS.

- Monochaîne de POE avec un groupe phosphonate

Ces polymères sont constitués d'une chaîne polyéthylène oxyde (POE) et d'un groupement chargé à une des extrémités. Il a été montré que le groupe fonctionnel le plus efficace en termes de complexation vis-à-vis du calcium pour conduire à l'adsorption de la chaîne POE était un groupement diposphonate [6]. Ce fluidifiant apporte un long maintien de fluidité mais en contrepartie induit un effet retard important.

- Polycarboxylate greffé polyéthylène oxyde (PCP) :

La dernière génération de fluidifiant, qui constitue les adjuvants au cœur de notre étude, sont des copolymères peignes c'est-à-dire constitués d'un squelette portant des groupes carboxyliques sur lequel sont greffés des chaînes latérales neutres de polyéthylène oxyde. Cette structure résulte d'une distribution aléatoire d'unités monomères portant la fonction carboxylique et d'unités monomères portant les chaînes latérales. Un exemple de cette structure est représenté sur la figure 3. Leur efficacité supérieure par rapport aux autres polymères linéaires réside dans l'ajout de chaînes latérales sur un squelette chargé. Ils ont été inventés au Japon au début des années 80. Une des voies de synthèse possible est la polymérisation radicalaire à partir de monomères acryliques. D'un point de vue des propriétés, ils permettent d'obtenir une très forte réduction d'eau (en moyenne 20 à 30% avec un maximum de 40%) et un bon maintien de l'ouvrabilité. Ils ont permis le développement de nouveaux bétons de type auto-plaçants ou à très haute performance mécanique. Leur force réside aussi dans la modification et le contrôle faciles de la structure pour induire des propriétés spécifiques et souhaitées. Il est possible de modifier à la fois le squelette (longueur, nature chimique des groupements fonctionnels, densité de charges anioniques) et les chaînes latérales (longueur, densité de greffage sur le squelette, distribution).

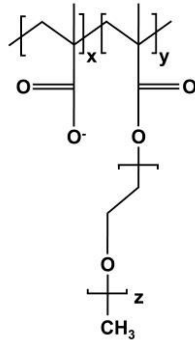


Figure 3: structure des polycarboxylates greffés polyéthylène oxyde. Il est possible de faire varier le nombre de fonction anionique x , la densité de greffage en chaînes latérales y et la longueur des chaînes latérales z .

I.2.2. Mécanisme d'action des PCP

L'efficacité des PCP réside dans la séparation des deux fonctions du polymère nécessaires à son action dispersante: le squelette et les chaînes latérales. Le squelette du polymère est constitué par la répétition d'une unité monomère contenant un groupement anionique, classiquement une fonction carboxylate COO^- . Au pH d'une solution interstitielle de ciment, la totalité des groupements sont sous forme ionisés (donc chargés). Les fonctions anioniques du polymère initialement en solution lui permettent de s'adsorber sur les surfaces chargées positivement des grains constitutifs de la pâte de ciment en train de s'hydrater, du fait d'interactions attractives d'origine électrostatique et/ou spécifique. L'adsorption d'un squelette chargé est une condition nécessaire mais non suffisante pour expliquer le haut pouvoir réducteur d'eau des PCP.

L'action fluidifiante et dispersive va être apportée par la présence des chaînes latérales POE. Une fois le polymère adsorbé par l'intermédiaire du squelette, les chaînes latérales vont former une couche plus ou moins épaisse et dense de POE autour des particules de ciment. La stabilisation stérique est le phénomène prédominant pour expliquer l'effet dispersant des polymères de type peigne. Lors du rapprochement de deux grains de ciment, les couches de POE se « chevauchent ». La densité de chaînes augmente et les molécules d'eau vont s'accumuler dans la solution. Cela va avoir pour conséquence l'apparition d'une pression osmotique, qui va maintenir les particules séparées l'une de l'autre. La répulsion stérique apparaît dès que la distance entre les polymères adsorbés est inférieure à deux fois l'épaisseur des polymères. La couche de POE à la surface va limiter la distance d'approche des particules, évitant ainsi les séparations faibles pour lesquelles les forces attractives de Van der Waals et électrostatiques (corrélations ioniques...) dominent. Ce phénomène de répulsion stérique a été

mis en évidence par des expériences de microscopie à force atomique dans un premier temps par Uchikawa [7] et de façon plus exacte, par exemple, par Kauppi [8].

Pour un béton non adjuvanté de fluidifiant, un phénomène de floculation apparaît. Après le gâchage du ciment avec une quantité d'eau définie, il y a formation d'un réseau rigide de particules maintenues par des forces attractives donnant une faible ouvrabilité à la pâte. Une partie de l'eau est emprisonnée dans la structure des floccs et ne sert donc plus à fluidifier la pâte. Pour un béton avec PCP, l'adsorption des PCP et la couche de POE générant la répulsion stérique va empêcher ou limiter la formation du réseau conduisant à considérablement améliorer l'ouvrabilité de la pâte. De plus cette action dispersive va libérer l'eau piégée dans les floccs de particules. Toute l'eau ajoutée initialement est alors disponible pour amener une bonne ouvrabilité au béton. L'action dispersive des PCP est montrée à titre d'exemple sur la figure 4 sur une suspension de ciment adjuvantée ou non où les floccs initiaux disparaissent au profit de particules unitaires.

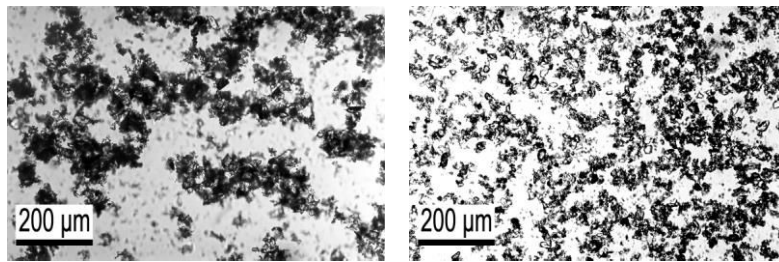


Figure 4: action dispersive sur une suspension de ciment sans PCP (gauche) et avec PCP (droite).

1.2.3. Propriétés des PCP

L'efficacité des PCP permet d'atteindre un haut pouvoir de réduction d'eau à même ouvrabilité ou une fluidité initiale élevée à même quantité d'eau introduite. Ils ont aussi l'avantage de donner un bon maintien rhéologique lors de la période d'ouvrabilité. L'ensemble de ces avantages améliore les propriétés usuelles d'un béton. Le pompage et la mise en place dans les coffrages sont plus faciles tout en assurant un bon enrobage des armatures. La réduction de la quantité d'eau ajoutée initialement se fait au profit d'une augmentation de la fraction volumique solide de ciment. Par conséquent pour une hydratation avancée, la porosité finale va diminuer améliorant ainsi la résistance mécanique et la durabilité du béton produit. Les PCP sont utilisés dans le domaine de la préfabrication et des bétons prêt à l'emploi. Ces avantages sont aussi renforcés par des bénéfices économiques et environnementaux. Ils réduisent les nuisances sonores et l'énergie à utiliser lors du placement du béton. Ils permettent l'addition de matériaux cimentaires secondaires et donc d'utiliser des sous-produits industriels réduisant les émissions de CO₂.

Les PCP et leur utilisation ne présentent pas que des avantages, il y a aussi quelques inconvénients. Le premier est la sensibilité de leur adsorption à la concentration d'ions sulfate dans la solution interstitielle comme l'a montré Yamada [9]. Plus la quantité d'ions sulfate est importante, plus l'adsorption et donc la dispersion est faible. L'amélioration de la structure afin de mieux résister à cette compétition d'adsorption est un axe important de recherche sur les PCP qui pourrait les rendre ainsi moins sensibles à la nature du ciment et aux potentiels ajouts de matériaux cimentaires secondaires. Nous montrerons dans le deuxième chapitre comment la modification de la nature de la fonction ionique peut amener des réponses à ce problème. L'ajout de PCP a aussi des effets secondaires sur l'hydratation initiale des phases aluminates du ciment qui seront particulièrement étudiés dans le dernier chapitre. Les PCP ont également un effet sur l'hydratation de l'alite qui conduit à retarder la prise du ciment [10]. Les PCP sont des polymères très efficaces ajoutés à des faibles dosages, cet avantage peut vite se transformer en inconvénient en cas de surdosage. Un trop fort dosage conduit à un retard très important de la prise et aussi une forte sédimentation/ségrégation dans la pâte. Les PCP sont aussi connus pour avoir un effet d'entraînement d'air. Il serait vraisemblablement utopique de chercher une structure de PCP universel qui permette de pallier l'ensemble de ces inconvénients. Ainsi les PCP sont rarement utilisés seuls mais sont formulés avec d'autres adjuvants : agent anti-mousse (pour limiter l'air entraîné), accélérateur (pour limiter l'effet retard) et agent viscosant (pour limiter la ségrégation).

1.3. Rhéologie d'une pâte de ciment au cours de la période d'ouvrabilité

Dans la suite de notre étude, l'ensemble des résultats ont été produits sur des pâtes réalisées à partir de phases inertes ou avec des phases réactives. Pour des raisons expérimentales, il est plus facile de produire et malaxer une pâte de ciment plutôt qu'un béton : la masse des réactifs est plus faible tout comme la dimension des installations à utiliser. Par ailleurs, il a été montré que les résultats des études rhéologiques faites sur pâte de ciment sont grandement transposables à la rhéologie d'un béton.

1.3.1. Pâte de ciment à l'état frais : un fluide à seuil

Intéressons-nous à l'état de dispersion d'une suspension de ciment qui ne contient pas de superplastifiant, c'est-à-dire un ensemble de particules dans un fluide continu. Juste après le gâchage, les grains de ciment sont bien dispersés dans la solution. Très rapidement, un

agglomérat infini va se former à cause des forces attractives interparticulaires (qui vont prendre le dessus sur la gravité et l'agitation thermique). Ce réseau infini connecte les particules mais sans liaison chimique forte et l'état de dispersion initial peut être retrouvé facilement en malaxant de nouveau la pâte. Pour casser les connexions entre les particules, il va falloir apporter une certaine énergie, par l'intermédiaire d'un cisaillement à la suspension : cela se traduit par l'existence d'une contrainte seuil appelé τ_0 . Une pâte de ciment dans la période d'ouvrabilité peut, en première approximation, être considérée comme un fluide de Bingham caractérisé par le rhéogramme et l'équation donnés en figure 5. Il faut fournir une déformation pour dépasser une certaine contrainte seuil τ_0 afin que la pâte commence à s'écouler. La valeur de cette contrainte seuil, qui rend compte de la fluidité de la pâte, dépend des forces interparticulaires et de l'empilement particulaire par l'intermédiaire de la fraction volumique solide, de la taille et distribution des particules. Par simplification, la fluidité de la pâte est conditionnée par le nombre de contacts interparticulaires et par les forces entre ces contacts. Un des grands enjeux pour un producteur de béton est de connaître l'évolution de cette contrainte seuil durant la période d'ouvrabilité en lien avec les effets liés à l'hydratation et à l'adjuvantation.

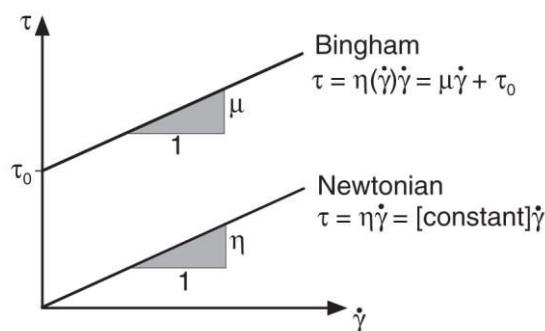


Figure 5: Rhéogramme typique d'un fluide de Bingham (ex : pâte de ciment à l'état frais, ketchup, mayonnaise) qui nécessite l'application d'une contrainte seuil τ_0 avant de s'écouler. L'eau en l'absence de particules est elle un fluide newtonien (extrait de [11]).

I.3.2. Evolution physico-chimique d'une pâte de ciment sans adjuvant

Les évolutions chimiques d'un ciment Portland au cours de la période d'ouvrabilité ont été précisées au début de ce chapitre. La dissolution des phases anhydres (C_3A , sulfate de calcium et C_3S) puis la sursaturation par rapport aux hydrates va conduire à la précipitation de phases hydratées, à savoir principalement de l'ettringite et des C-S-H. La nature et la charge des interfaces vont différer au cours de l'hydratation. D'un point de vue physique, la précipitation d'hydrates va engendrer une augmentation de l'étendue de la surface et de la fraction

volumique solide. La distribution et l'empilement granulaire vont être modifiés tout comme la somme des forces interparticulaires. Peu à peu les points de contacts entre les particules sont plus nombreux. L'évolution classique de la fluidité d'un ciment est reportée sur la figure suivante 6 au cours de la période d'ouvrabilité.

Ce même mécanisme, de renforcement du solide à cause des hydrates qui précipitent aux points de contacts, va être à l'origine de la prise du ciment. Lors de la précipitation massive des C-S-H, la surface de contact entre les particules va augmenter très fortement tout comme la somme des forces physiques entre les surfaces. La structure acquiert peu à peu une résistance mécanique qu'un simple malaxage ne suffira pas à détruire.

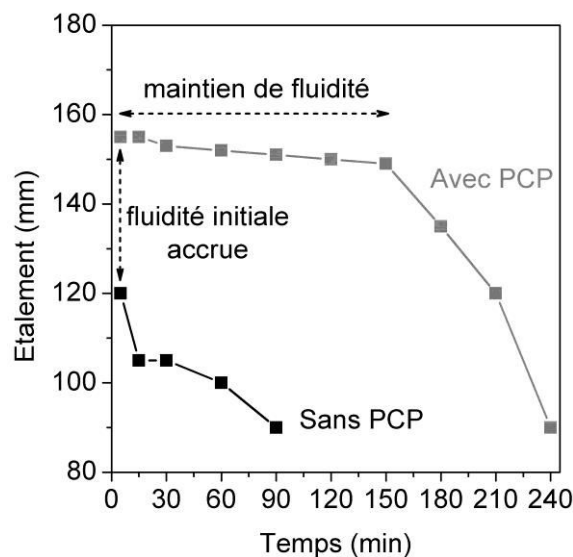


Figure 6: Evolution temporelle de l'étalement d'une pâte de ciment adjuivée ou non de PCP pendant la période d'ouvrabilité

I.3.3. Evolution temporelle en présence de PCP

Comme montré sur la figure 6, l'ajout de PCP dans une pâte de ciment permet d'accroître la fluidité initiale et de maintenir cette fluidité pendant un temps plus ou moins long grâce à l'adsorption et à la répulsion stérique amenée par les chaînes latérales POE du superplastifiant. Cependant, même sur un système adjuivé, l'hydratation continue de se faire en augmentant l'étendue de la surface, la fraction volumique et en renforçant les interactions interparticulaires. Une théorie permettant d'expliquer ce maintien de la fluidité malgré l'évolution temporelle liée à l'hydratation a été proposée par Yamada [12]. Selon lui l'évolution de la fluidité peut être expliquée par une évolution du « rapport quantité adsorbée de PCP par unité de surface de ciment hydraté instantanée ». La quantité adsorbée est liée à une évolution de la concentration en ion sulfate étant donné la sensibilité à l'adsorption des PCP vis-à-vis du sulfate. A cause de l'hydratation, l'étendue de la surface va augmenter

durant la période d'ouvrabilité et conduire à une diminution de la fluidité si une adsorption supplémentaire ne se fait pas sur les nouvelles surfaces créées. La figure 7 propose une explication schématique de cette hypothèse qui sera centrale pour notre étude. Un des points principaux consistera à vérifier cette hypothèse ce qui nécessite la mesure de l'étendue de la surface générée par l'hydratation dans les deux premières heures.

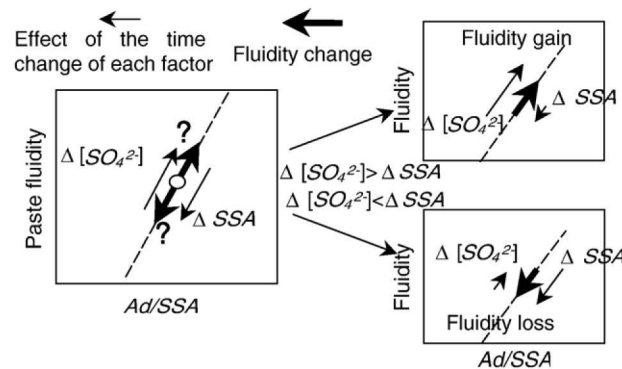


Figure 7: Hypothèse permettant d'expliquer l'évolution temporelle de la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité pour un système adjuvant de PCP (extrait de [12]).

I.4. Objectifs et choix expérimentaux de l'étude

I.4.1. Système inerte et système réactif

L'étude bibliographique précédente a permis de mettre en lumière les différents avantages et inconvénients des PCP. Ce sont des structures très efficaces en termes de pouvoir fluidifiant mais qui peuvent avoir des effets secondaires sur l'hydratation et qui sont aussi sensibles à la concentration en ions sulfate.

Dans un premier temps afin de s'affranchir de l'effet sur l'hydratation, l'étude des PCP a été faite sur un système inerte à base de calcite. Une étude a montré que la calcite était un bon modèle pour simuler les propriétés d'une pâte de ciment au jeune âge [13]. La calcite choisie (HP-OG de chez Omya France) possède une surface spécifique et une distribution granulaire proche de celle d'un ciment, étant donc un bon modèle rhéologique inerte. De plus la charge et la nature de sa surface en fait un modèle aussi pour l'adsorption des PCP [14]. Quelques expériences d'adsorption ont été aussi conduites sur l'ettringite afin de connaître sa capacité d'adsorption, donnée particulièrement utile pour l'étude sur le système réactif.

Dans un second temps afin d'intégrer les effets de réactivité, nous avons travaillé non pas sur un ciment portland ordinaire mais sur un système réactif modèle. Le début de ce chapitre a montré l'intérêt de centrer l'étude sur les phases aluminates puisque leur hydratation est très rapide dans la période d'ouvrabilité. Le choix s'est donc porté sur un système à base de C_3A

accompagné de ses sulfates régulateurs sous forme d'un mélange de gypse et d'hémihydrate pour éviter la formation de phases AFm. Afin de s'approcher de la teneur en C_3A d'un ciment tout en substituant les phases réactives silicates, le C_3A et ses sulfates ont été « dilués » à l'aide de la calcite inerte utilisée pour l'étude sur système inerte. Les proportions des composants sont indiquées dans le tableau suivant 1:

Tableau 1: proportion massique des différents constituants du système réactif

| Phase | Calcite | C_3A | Gypse | Hémihydrate |
|---------------------------------|---------|--------|-------|-------------|
| Proportion massique (%m) | 80 | 16 | 1 | 3 |

Afin de se rapprocher au mieux du système et notamment de l'impact de la compétition avec les sulfates, la solution interstitielle du système inerte et réactif est saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium et contient 60mmol/L de sulfate alcalin (ajouté sous forme de sulfate de sodium). Certains essais sur système inerte ont été produits en faisant varier la concentration en sulfate pour étudier l'impact de la structure sur la résistance à la compétition sulfate-PCP pour l'adsorption.

I.4.2. Les superplastifiants PCP étudiés

Les superplastifiants de type PCP peuvent être modifiés assez facilement pour adapter leurs propriétés à l'application demandée. L'étude a ainsi été réalisée sur différentes structures de PCP dans le but de comprendre comment améliorer leur efficacité fluidifiante, leur adsorption en présence de sulfate et aussi comment contrôler leur impact sur l'hydratation. Nous avons choisi de modifier le degré de greffage et la longueur des chaînes latérales. De façon plus originale sur le système inerte, la fonction anionique classique carboxylate a été remplacée par une fonction dicarboxylate ou phosphate. Dans ce manuscrit, les superplastifiants de type peigne étudiés seront désignés par l'acronyme « PCP » dans les parties en français et par l'acronyme « PCE » dans les parties en anglais et ce quelle que soit la structure, c'est-à-dire même avec une fonction ionique différente.

I.4.3. Objectifs de l'étude

Les objectifs de l'étude, qui constituent aussi le plan de ce manuscrit, sont les suivants :

- ❖ Comprendre l'impact de la structure du superplastifiant sur l'adsorption et la relation avec la fluidité sur un système inerte

- ❖ Mesurer et suivre l'évolution de l'étendue et de la nature de la surface du système réactif au cours de la période d'ouvrabilité
- ❖ Comprendre l'influence du degré de greffage des PCP sur la fluidité, l'hydratation et la création de surfaces initiales sur le système réactif modèle dans le but de tester l'hypothèse du lien entre la fluidité et l'adsorption par unité de surface instantanée.

Références bibliographiques

- [1] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 1208-1223.
- [2] H.F.W. Taylor, *Cement chemistry*, Academic press, 1997.
- [3] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate, *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 989-996.
- [4] I. Odler, Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, in: H. P.C. (Ed.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Arnold, London, 1998.
- [5] R.J. Flatt, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 144-208.
- [6] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J.P. Guicquero, P. Le Perchec, Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (1997) 2545-2555.
- [7] H. Uchikawa, S. Hanehara, 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*, 27 (1997) 37-50.
- [8] A. Kauppi, K.M. Andersson, L. Bergström, Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 133-140.
- [9] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 375-383.
- [10] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 251-262.

[11] O.H. Wallevik, J.E. Wallevik, Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 1279-1288.

[12] K. Yamada, S. Hanehara, Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics, in: *11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, 2003.

[13] N. Mikanovic, K. Khayat, M. Pagé, C. Jolicoeur, Aqueous CaCO₃ dispersions as reference systems for early-age cementitious materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 291 (2006) 202-211.

[14] S. Pouchet, I. Pochard, F. Brunel, D. Perrey, Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces, *Cement and Concrete Research*, 52 (2013) 22-30.

**Chapitre II. Influence des paramètres
structuraux sur l'adsorption et la fluidité de
systèmes inertes**

Le chapitre introductif précédent a mis en avant l'importance de l'adsorption du superplastifiant dans la fluidification du système minéral cimentaire. Dans ce contexte, nous avons décidé de réaliser une étude complète sur l'adsorption et sur la fluidité mais sur des systèmes minéraux inertes. Les résultats issus de cette étude sont présentés sous la forme de deux articles. Le premier article est consacré à l'étude de la relation fluidité/adsorption et l'efficacité fluidifiante des PCP. Le second article est dédié plus précisément à l'étude de l'adsorption afin de voir comment améliorer l'adsorption en modifiant la structure chimique du PCP.

L'intérêt de l'utilisation de systèmes inertes à la place du système réactif cimentaire réside majoritairement dans l'accès plus facile à la vraie quantité adsorbée en évitant des effets secondaires. L'adsorption est mesurée dans tous les cas par la méthode de déplétion c'est-à-dire en faisant la différence entre la quantité initiale de polymère ajouté et la quantité de polymère restant en solution après adsorption sur le minéral. Pour les systèmes réactifs, cette méthode peut conduire à une mauvaise estimation de l'adsorption à cause de l'interaction avec les phases AFm principalement qui développent alors une très grande surface [1, 2]. Une partie du polymère est perdue dans ces phases organo-minérales [3, 4]. En outre comme l'adsorption est un processus dépendant de la surface, l'utilisation de système inerte permet de s'affranchir de la réactivité du ciment et de l'évolution temporelle de la surface dont la mesure est assez délicate. De plus nous verrons dans la suite de ce manuscrit que cette surface minérale peut être impactée par la présence de superplastifiants. La mesure de l'adsorption en mg/m^2 est ainsi directe sur un système inerte dont la surface spécifique est connue.

Afin d'être représentatif d'un ciment au cours de la période d'ouvrabilité, nous avons travaillé sur un système inerte à base de calcite ou d'ettringite pour des raisons qui seront particulièrement détaillées dans les deux articles qui constituent ce chapitre. La nature et la quantité d'ions présents dans la solution interstitielle ont aussi été choisies afin de s'approcher de la réalité et notamment d'étudier l'effet que peuvent avoir les ions sulfates sur la compétition d'adsorption. Les solutions utilisées contiennent des ions calcium et des ions sulfates en concentrations variables.

L'originalité de cette étude réside dans le choix des structures de polymères PCP. Nous avons fait varier à la fois la densité et la longueur des chaînes latérales de POE mais aussi la fonction ionique qui est responsable de l'adsorption sur les surfaces minérales. La fonction carboxylate « classique » a été substituée par une fonction dicarboxylate ou par une fonction phosphate.

II.1. Efficacité fluidifiante des PCP

Le travail rapporté dans le premier article de ce chapitre a été exclusivement réalisé sur un système inerte à base de calcite et avec une solution interstitielle contenant 15mmol/L de calcium et 60mmol/L de sulfate en faisant varier la structure du PCP en termes de fonction ionique, taux de greffage et longueur des chaînes latérales.

II.1.1. Article 1

Informations bibliographiques

Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: the effect of the anionic function, the side chains length and the grafting degree

Florent Dalas, Sylvie Pourchet, André Nonat, David Rinaldi, Serge Sabio, Martin Mosquet

Soumis à Cement and Concrete Research le 21 juin 2014

Fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers: the effect of the anionic function, the side chains length and the grafting degree

Florent Dalas^(1,2), Sylvie Pourchet^{(1)*}, André Nonat⁽¹⁾,
David Rinaldi⁽²⁾, Serge Sabio⁽²⁾, Martin Mosquet⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Physico-chimie des milieux cimentaires et colloïdaux, UMR 6303 du CNRS, Université de Bourgogne, 21178 Dijon Cedex, France

⁽²⁾Lafarge, Centre de Recherche, 38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex, France

*Corresponding author: sylvie.pourchet@u-bourgogne.fr

Abstract

Cement is a vast domain of use for chemical admixtures. The so-called superplasticizers of kind polycarboxylate grafted poly(ethylene oxide) (PCE) demonstrated their efficiency for fluidity improvement. The sole adsorbed PCE are efficient for improving the fluidity. To predict the optimum dosage, the study of the relationship between the rheology and the adsorbed amount has been investigated. A calcite system to avoid cement reactivity and mimic properties of a cement paste at the early age of hydration has been used. Comb-type superplasticizers with various side chains density, lengths and various anionic functions were studied in a sulphated solution. It has been found that the best parameter for describing the fluidity/adsorption relationship is the surface coverage: a unique relationship “log(yield stress) vs. surface coverage by the adsorbed PCE” for a sulphated solution whatever the superplasticizer structure for classical carboxylate has been highlighted. The modification of the anionic function does not provide an enhancement of the fluidizing efficiency. Each PCE has roughly the same fluidizing efficiency when it manages to adsorb in these ionic conditions.

Keywords: surface coverage, fluidity, adsorption, PCE

1. Introduction

Nowadays cement and concrete industry is subjected to two long-term constraints: environmental, by reducing the emission of greenhouse gases, and technological, by increasing the mechanical strengths and the durability of hardened concrete. There is also a short-term constraint to achieve a good workability necessary for the placement of the fresh concrete. To overcome these issues, organic admixtures are used as so-called normal and high range water reducing admixtures (WR/HRWRA) or superplasticizers. The last generation is made of a polyanionic (mainly methacrylate) backbone partially esterified with neutral side chains of polyethylene oxide (PEO). These comb-like copolymers are referred to hereafter by the acronym PCE. As the cost of admixtures is high, the current challenge lies in a comprehension and improvement of fluidizing efficiency for a certain added amount.

Upon addition to a cement slurry PCE dispersant may be distributed in three possible states.

(i) Because of the alkaline pH of the cement suspension ($\text{pH} > 12$), the non-esterified anionic groups are ionized. Thus these groups adsorb on mineral surfaces which are positively charged, either because of their intrinsic positive charge or as a consequence of the strong affinity of the Ca^{2+} ions with the surface. The adsorbed polymers generate steric repulsive forces that overcome the attractive interparticle forces causing the flocculation [1, 2]. The repulsive force and its extent depend on the layer thickness of the adsorbed polymer linked to the density and length of PCE side chains. (ii) A part of the added amount remains in the pore solution. The PCE structure and the ionic conditions, in particular calcium and sulphate ions, control the proportion of adsorbed PCE [3, 4]. The polymer adsorption is very sensitive to the concentration of divalent anions like sulphate ions as a consequence of their competitive adsorption [4]. (iii) In a more anecdotal manner, the interaction of PCE for the formation of organo-mineral phases will render a small fraction of the admixture inactive for dispersion [5, 6].

Several studies report the effect of the side chains length of comb-like polymers on cement slurry [7-10]. The fluidizing efficiency, i.e. the slope of the fluidity/adsorption relationship, results from a combination between backbone charges density and the adsorbed layer thickness. The increase of the side chains density or length leads to thicken or densify the adsorbed layer rising the repulsive steric forces as shown by AFM studies [11, 12] or theoretical calculations [13]. Theoretical models which are validated by experimental data can help to tackle the rheology of cement paste such as the conformation model for PCE [12] or the model for predicting the yield stress of a suspension called Yodel [14, 15]. Most of these studies focused on the particular case of a full surface coverage i.e. with homogeneous

interparticles forces between all surfaces. We decided to challenge the fluidity/adsorption relationship on the complex case, but more realistic for a cement paste, of the incomplete surface coverage with a wide variety of PCE. We changed the microstructural parameters of comb-like polymers: the side chains density and length and in a more original way the anionic function (carboxylate, dicarboxylate and phosphate). The main objective is to study the influence of the superplasticizer structure on the fluidizing efficiency thanks to an inert calcite system to avoid the time dependent chemical evolution of cement. First the theoretical models proposed in literature to predict the yield stress and the layer thickness of the adsorbed polymer are described. Then experimental data obtained with model polymers are confronted to these theoretical models to select the best parameter governing the fluidizing efficiency. Finally we conclude about the microstructural parameters effect of comb-like polymers on the fluidity/adsorption relationship.

2. Theoretical models

2.1. The surface conformation model of comb-like superplasticizers

A comb-like polymer can be described as the assemblage of n repeating structural units, each containing N monomers in the backbone and one side chain of P monomers [16]. Based on the minimization of the Flory free energy (sum of the elastic energy for the backbone and the side chains and the excluded volume energy of the side chains), Flatt [12] has shown that it is possible to elucidate the unknown polymer surface conformation from its known molecular structure. This work was established on Gay and Raphael study [16] which predicts a conformation diagram of non-ionic comb homopolymers in solution. As a first hypothesis both models derived within a Flory scaling law and so cannot provide a very quantitative prediction. Then the main assumptions of Flatt conformation model are the following. (i) The model of Gay and Raphael is also valid for a comb copolymer with different monomer sizes (backbone and side chains) (ii) The polymer should be in the Flexible Backbone Worm (FBW) domain i.e. in solution the comb copolymer behaves as a chain of spherical cores (also called blobs). (iii) Once adsorbed on a mineral surface, the polymer behaves as a chain of hemispheres (equivalent to the cores or blobs in solution), each of radius R_{AC} . (iv) The contributions of the excluded volume effect and the adsorption energy for the backbone have been neglected. According to those assumptions, the radius of one adsorbed blob is [12]:

$$R_{AC} = \left(2\sqrt{2}(1-2\chi)\frac{a_P}{a_N} \right)^{1/5} a_P P^{7/10} N^{-1/10} \quad (1)$$

Where χ is the Flory parameters of the side chains (0.37 for POE in water at 25°C), a_P is the size of the backbone unit, a_N is the size of the side chains unit, P and N have been defined previously. Another assumption has been done by choosing a constant Flory parameter χ . This value was measured in pure water in the semi-dilute regime [17]. AFM experiments on C-S-H substrate at full surface coverage have shown the good predictive character of the conformation model regarding the polymer layer thickness. A few studies have tried to correlate the values obtained by this model to experimental data with success as Giraudeau [6] to check the intercalation of polycarboxylate in AFm phases or to quantify the influence of sulfate ions on the yield stress [18, 19].

However some experimental results show that a few assumptions should be considered with caution. The side chains represent an important weight fraction (>70%) of a PCE, so a slight modification of it can induce a big effect on the conformation with the one-fifths power for χ and the seven-tenth power for P in Eq 1. The influence of the ionic conditions and strength on the hydrodynamic radius R_h of PCE is always under discussion in the literature. Depending on the authors, R_h of PCE can be unaffected [20] or decreased [7, 21] by an increase of the ionic strength and sulfate concentration. One can imagine a false prediction of the model if the Flory parameter is not well chosen or if it varies from the solution to the adsorbed state. In fact the ionic concentrations, e.g. sulfate, in the double layer are far away from the ionic conditions in the bulk solution. According to Borget [20], a PCE is in an good solvent in a classical pore solution but only when the sulfate concentration are not really high, obviously not the case near the interface because the charge balance of the positive (or apparently) charge of the surface. The model also makes the hypothesis that the conformation and R_{ac} is independent of the surface coverage. As evoked in [20], the solubility of PCE is not only governed by the POE side chains, but also by the molar mass, the local concentration and molecular environment of PCE which can evolve once adsorbed. In that case the conformation and layer thickness can be modified with the increase of the surface coverage and lead to change the efficiency of the steric repulsion [22]. These two remarks pointed out the more global question about the validity of transposing a model designed for the solution behavior to a model at the surface where the ionic conditions and the dilution regime of the polymer can change. Finally the model neglects the contribution of the adsorption energy. However this enthalpic (electrostatic or specific) interaction contributes to the adsorption. To

challenge this strong assumption, the case of the linear polyacrylates can be put in light. Their “loops and tails” conformation is governed by the charge density of the backbone and the interactions with the opposite charged surface. Consequently it is reasonable to think the grafting degree or the nature of the anionic function can induce a modification of the polymer conformation.

2.2. The Yodel

Predicting the rheology of concrete is a complex issue for several reasons. The size of particles varies from tens of nanometers for C-S-H to 20 mm for the biggest aggregates. Various interactions interplay between these polydisperse particles: gravity, surface forces (colloidal interactions), Brownian forces, hydrodynamic forces and various contact forces. Some models have been developed on defined scales. Particularly recent progress in the prediction of yield stress for colloidal suspension has come from Bowen and Flatt [14, 15] who linked it to two contributions: the interparticle forces through non-contact interactions and the number of interacting particles through volume fractions of solids and particles size. According to the assumptions of this model (called the Yodel), cement particles interact via attractive forces at short distance described by van der Waals type forces. Also the electric double layer repulsive forces have a short range and become negligible compared to the steric hindrance generated by the adsorbed polymer layer of several nanometers [13, 23]. Thus the magnitude of these interparticle forces depends primarily on their separation distance. According to the Yodel, the yield stress is written as:

$$\tau_0 \cong m \frac{A_0 a^*}{d^2 H^2} \times \frac{\phi^2 (\phi - \phi_{perc})}{\phi_m (\phi_m - \phi)} \quad (2)$$

Where m is a pre-factor, which depends on the particle size distribution and shape, A_0 is the non retarded Hamaker constant, a^* is the radius of curvature of the contact points, d is the particle average diameter, H is the surface to surface separation distance at contact points, ϕ is the solid volume fraction, ϕ_{perc} is the percolation volume fraction and ϕ_m is the maximum packing fraction of the powder. Equation 2 separates the contribution of the interparticle forces (first term) and the contribution of the number of interacting particles (second term), which depends on the solid volume fraction. In the case of a defined paste formulation without admixture (especially plasticizer or superplasticizer) at constant volume fraction, the yield stress should thus only depend on the inverse square of the separation distance ($\tau_0 \approx 1/H^2$). A strong assumption has been done on the choice of the interparticle forces. In fact in

the case of cement paste, the cohesion was attributed to the interaction between highly charged particles in the presence of divalent calcium counterions which is strongly attractive because of ion-ion correlations [24]. The van der Waals forces in water are negligible compared to the ion-ion correlations even if the van der Waals forces decrease in $1/H^2$ instead of $1/H^6$ for ion-ion correlations. However in the inert system studied (calcite paste), there is no ion-ion correlations [31] because of the low charge of calcite and the Yodel can be used without considering the influence of this kind of attractive forces.

In a recent review [3], Flatt distinguished two cases in the rheology of superplasticized system: the full surface coverage and the incomplete surface coverage. The yield stress prediction with full surface coverage is easier because the interparticle forces are considered to be homogeneous between all the particle surfaces. But under these conditions the sedimentation of particles can make the experimental study complex. However a compressive yield stress study [22] shows that the yield stress varies with the inverse square of the separation distance. At full coverage, the separation distance is assumed to be two layer thicknesses of adsorbed polymers ($H = 2 \times R_{ac}$). The conformation model [12], presented before, can be used to evaluate the layer thickness R_{ac} as shown by Eq 1. At full coverage, the yield stress depends only on the conformation of the polymer which imposes a surface-to-surface separation distance. For the incomplete surface coverage, it was hypothesized that the average interparticle force could be determined by taking into account the statistical distribution of contacts between areas with or without polymer. From this assumption, Perrot [25] writes the average value of the surface-to-surface separation distances in the system as a function of the surface coverage θ :

$$\frac{1}{H^2} = \frac{\theta^2}{H_p^2} + 8 \frac{\theta(1-\theta)}{(H_p + H_0)^2} + \frac{(1-\theta)^2}{H_0^2} \quad (3)$$

Where H_p is the separation at full surface coverage (two times the layer thickness of adsorbed polymers) and H_0 is the surface-to-surface separation distance at zero surface coverage. For a non admixed cement paste, H_0 was evaluated to be equal at 1.5nm. The yield stress of a cement paste with various dosages of a PCE admixture and various volume fractions was measured [24]. From the full coverage case with a surface-to-surface separation distance of 5nm ($R_{ac}=2.5$ nm which can correspond to a PCE with side chains of 2000g/mol), the prefactor m has been determined. Then the yield stress-volume fraction relationship was fitted for the lowest dosages by the Yodel to obtain independently the surface-to-surface separation distance H and the percolation volume fraction ϕ_{perc} , both values depending on the dosage.

Between an uncovered and a full covered surface, H varies from 1.5 to 5nm and ϕ_{perc} from 37 to 44% in their case. From the fitted values of H and using Eq 3, Flatt and Bowen recalculated the surface coverage θ which shows a good agreement with the experimental values of the adsorption isotherm. Perrot's Experiments give a validation of the predictive Yodel and highlight the role of the percolation threshold in a superplasticized system which is less important for pure colloidal suspensions (i.e. without superplasticizer). The percolation volume fraction is the critical solid fraction above which a network of colloidal interactions appears in the suspension [23]. It varies according to the physicochemical properties of the cement and the nature and dosage of the admixture used. When the dosage increases, it is more difficult to create a stable network of interacting particles because of the competition between lower attractive forces and stronger steric repulsive forces.

3. Materials and methods

3.1. Materials

3.1.1. PCEs and others admixtures

In order to study the effect of the PCE structure (i.e. side chains density and length), nine polycarboxylates PCE were synthesized by a living/controlled radical polymerization technique (RAFT) [26] of PEO methacrylate and methacrylic acid (MAA) with the same polymerization degree ($DP=50$). The length of the side chains was set at a value of 1100g/mol (s), 2000g/mol (m) and 5000g/mol (l). Then the chosen grafting degrees ($POE/(POE + MAA) = XX \%$ mol) were 10%, 20%, 33% and 40%. Codes for PCEs are given in the following Table 1. A modification of the polymer structure which was less studied is the effect of the anionic function. The first letter of the PCE code refers to the anionic function: C for carboxylate, D for dicarboxylate and P for phosphate (see Table 1 and Fig. 1). To easily compare the specific effect of the function, we have set the global charge density with a 33% grafting degree PCE as reference. The dicarboxylate PCE was synthesized by radical conventional polymerization thanks to the protocol described in [27]. The molar ratio of the allyl compound to maleic anhydride was chosen as 1:1. The phosphate PCE was synthesized by radical conventional polymerization using ethylene glycol methacrylate phosphate and POE methacrylate. All PCEs were characterized by aqueous GPC with a Waters GPC separation module using 3 Waters Aquagel columns (OH40, OH40 and OH30) heated at 35°C. Detection was achieved using a Waters 2410 Refractive Index detector at 35°C. Eluent was

0.1N NaNO₃, 0.01N NaH₂PO₄ with pH 8-9 adjusted by NaOH. The determination of the molecular weights was determined relatively to a calibration using PEO standards.

The structural parameters of the polymers corresponding to the Gay and Raphael model (n, N, P) are given in Table 1. These parameters have been evaluated through the theoretical structure of polymer considering a polymerization degree of 50. The deduced conformations in solution according to this model are plotted on Fig. 2 and the calculated value of an adsorbed blob (R_{ac}) calculated according to equation 1 (with $a_N = 0.25\text{nm}$ and $a_P = 0.36\text{nm}$ for carboxylate PCE) is given in Table 1. Most of the carboxylate PCE belongs to the Flexible Backbone Worm (FBW) domain except for C33m and C40s which are just located near the boundary between the FBW and Stretched Backbone Worm (SBW) domain. The surface conformation model of comb-like superplasticizers is usable for PCE located in the FBW domain. Thus we decided to apply this model and its calculation (R_{ac}) to all the carboxylate PCEs but to exclude the dicarboxylate and phosphate PCEs which are doubtless situated in the SBW domain.

Two commercial superplasticizers were also studied for comparison: a polynaphthalene sulfonate (Flube OS39 from Giovanni Bozzetto) as aqueous sodium salt and a polyethylene oxide diphosphonate with a POE chain of 2000g/mol. The structure of such superplasticizer is described by Mosquet [28, 29].

Table 1: Structure and properties of the different PCE studied. For the code, the first letter refers to the anionic function, the number to the molar grafting degree of side chains and the last letter to the side chains length as described in the text. The weight average molecular weight (Mw) and polydispersity (DPI) have been measured according to the protocol described in the text. P, N, n and the adsorbed layer thickness R_{ac} are calculated according to the theoretical structure of PCE and the equation 1.

| Codes | Mw (g/mole eq POE) | DPI | Charge Density (mmol/g) | P | N | n | Polymer conformation in solution on Gay & Raphael diagram | R_{ac} (nm) |
|--------------------|--------------------------|-----|-------------------------------|-------|-----|------|--|------------------|
| Carboxylate | | | | | | | | |
| C10s | 7100 | 1.2 | 4.80 | 23.1 | 10 | 5 | FBW | 2.6 |
| C10m | 10900 | 1.2 | 3.24 | 43.5 | 10 | 5 | FBW | 4.1 |
| C10l | 23400 | 1.4 | 1.56 | 111.7 | 10 | 5 | FBW | 7.9 |
| C20s | 10500 | 1.2 | 2.77 | 23.1 | 5 | 10 | FBW | 2.8 |
| C20m | 18500 | 1.3 | 1.71 | 43.5 | 5 | 10 | FBW | 4.3 |
| C20l | 38600 | 1.5 | 0.75 | 111.7 | 5 | 10 | FBW | 8.4 |
| C33s | 16100 | 1.2 | 1.78 | 23.1 | 3 | 16.5 | FBW | 2.9 |
| C33m | 28200 | 1.3 | 0.93 | 43.5 | 3 | 16.5 | SBW | 4.6 |
| C40s | 17900 | 1.2 | 1.22 | 23.1 | 2.5 | 20 | SBW | 3.0 |

| Dicarboxylate | | | | | | | |
|----------------------|-------|-----|------|------|---|----|-----|
| D50s | 15600 | 2.1 | 1.67 | 23.1 | 2 | 25 | SBW |
| D50m | 22600 | 2.0 | 0.93 | 43.5 | 2 | 25 | SBW |
| Phosphate | | | | | | | |
| P50s | 36400 | 2.6 | 1.51 | 23.1 | 2 | 25 | SBW |
| P50m | 42500 | 1.9 | 0.87 | 43.5 | 2 | 25 | SBW |

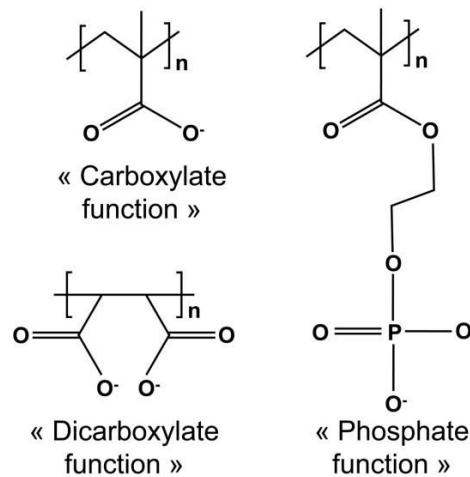


Figure 1: Chemical structure of the studied anionic function

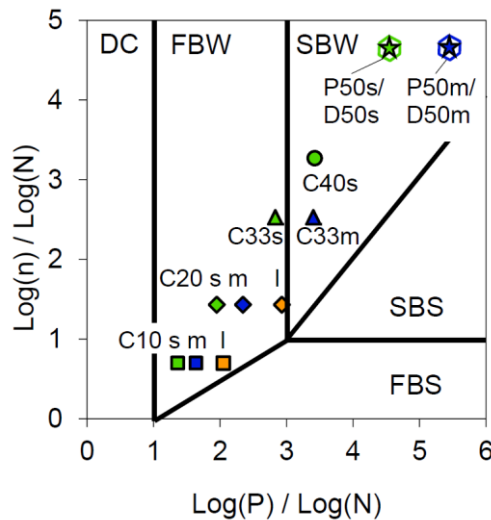


Figure 2: Behavior of comb-like polymer in good solvent (adapted from [16]); Polymers are made of n segments, each containing N monomers along the backbone and P monomers in a side-chain (FBW-SBW: Flexible/Stretched Backbone Worm, FBS-SBS : Flexible/Stretched Backbone Star, DC: Decorated chain)

3.1.2. Inert mineral: calcite

To work solely on the fluidity/adsorption relationship without the effects of hydration, an inert system, calcium carbonate, was chosen to faithfully duplicate rheological properties of a cement paste [30]. Calcium carbonate gets surface and colloidal properties close to cement

particles at the first steps of hydration in terms of specific surface area and particle size distribution. A recent work on the chemistry of calcite/water interface [31] has shown that calcite is a good candidate to mimic cementitious system especially in presence of sulfate. Thus aqueous calcite (CaCO_3) suspensions can provide an inert system model for early age cementitious materials by simulating superplasticizer/cement interactions i.e. the adsorption and their consequences on the rheology without the chemical reactivity of cement. The calcite betocarb HP-OG was supplied by OMYA France. The specific surface area determined from nitrogen adsorption using the BET equations was found to be equal to $0.79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2. Methods

3.2.1. Paste preparation

A synthetic pore solution was prepared by adding 1,8g of CaO and 10,8g of Na_2SO_4 to 1L of distilled water to evaluate the effect of the sulfate ions on the performances of the PCE. This solution was continuously stirred at 25°C and then filtered through $0.3\mu\text{m}$ millipore filters. The ionic concentrations were then determined by atomic emission spectroscopy: $[\text{Ca}]=15\pm 2\text{mmol/L}$, $[\text{sulfate}]=60\pm 3\text{mmol/L}$ and $[\text{Na}]=150\pm 5\text{mmol/L}$.

The suspension is prepared using a Waring blender and according to the following procedure:

- 34mL of initial solution is poured into the blender.
- 100g of calcite and 400mg of calcium hydroxide (added to compensate calcium consumption due to Ca^{2+} adsorption on calcite) were mixed dry for about 5 seconds by hand outside the blender.
- The powder is then poured into the blender.
- Mixing is then performed according to the following procedure: 1 minute speed 5000 rpm, 1 minute without mixing, 1 minute speed 5000 rpm.

Temperature was set to 25°C . Using this procedure, the liquid/solid ratio of the suspension is equal to 0.34 (solid volume fraction 52.1%). According to Hanehara [9], the higher the solid volume fraction, the higher the sensitivity of the fluidity/adsorption relationship is. The liquid to solid ratio was chosen to be the most sensitive for the rheology experiments within the range of the low PCE adsorption. Also no sedimentation was detected during the time of the experiment. This was proven by repeating the experiment after a given time.

3.2.2. Adsorption

The PCEs and POE diphosphonate adsorption onto the mineral particles in the different pastes was determined by measuring the residual concentration of polymer in the liquid phase of the suspensions. Again, immediately after the rheology experiment, a part of the paste was centrifuged and the filtered supernatant was acidified with H_3PO_4 . The total organic carbon (TOC) of the pore solution was then measured by using a Shimadzu TOC analyser V_{CPN} . The amount of adsorbed PCE or POE diphosphonate is therefore deduced from the difference between the supernatant after calcite contact and the initial solution prepared before the calcite addition. The adsorption in mg/m^2 was converted in a surface coverage (only for PCE) by dividing it by the saturation adsorption (plateau value) for PCE with 10% grafting degree. The adsorption of highly charged PCE is insensitive to the ionic conditions (presence of sulfate) and gives a plateau value of $0.85mg/m^2$. For the surface coverage studied (<50%), we assumed an incertitude of $\pm 2\%$ on the surface coverage. More details on the adsorption data can be found in the supplementary data of this paper and in [32, 33]. The PNS adsorption was calculated by using the rest method as described previously. However the superplasticizer concentration in solution has been determined by ultraviolet-visible spectroscopy which permits an accurate measurement thanks to the absorbance of the aromatic cycle of polynaphtalene sulfonate at 228nm.

3.2.3. Yield stress and slump measurements

A part of the paste was used for adsorption measurements and the other part permitted to evaluate the yield stress (τ_0) by using a mini-cone test. The slump or spread measurement involves filling a normalized cone (38mm lower and 20mm upper diameter and a height of 55mm) then lifting it up at a constant speed and finally measuring the diameter (R) of the paste spread disk onto the glass plate. A preliminary study had confirmed that the relation between the yield stress and the slump can be predicted by the law [19]:

$$\tau_0 = \frac{225\rho g V^2}{128\pi^2 R^5 \left(1 + \frac{225}{128\pi} \sqrt{3} V R^{-3}\right)} - \lambda \frac{R^2}{V} \quad (5)$$

where: ρ = paste density, V = volume of the cone and λ = parameter which takes into account the wet angle and the liquid-vapor interfacial energy (fixed at 0,003). The slump measured values were converted into yield stress thanks to the previous relation and were valid in a large range of yield stress (from 0,5 to 120 Pa). Several studies have validated that the slump flow is well correlated to the yield stress of the paste [34, 35].

3.2.4. Fluidizing efficiency index

The performance of superplasticizers can be seen according to two points of view on a reactive system: achieving a high initial fluidity and maintaining it for a duration defined by the final user. The use of an inert system permits to virtually freeze the time and thus to focus only on the fluidity at a fixed time. In order to compare the different structures of PCE superplasticizers, we defined a fluidizing efficiency index (FEI) which describes the relationship between the yield stress and the surface coverage experimentally determined as described in section 3.2.2. For a PCE i , we consider that the relationship $\log(\text{yield stress})$ versus surface coverage is linear with a slope a_i and a correlation coefficient R^2 (reported in Table 2). First we calculated the arithmetic mean a_m for the nine carboxylate PCE. Then for a PCE i , the slope a_i is divided by the arithmetic mean a_m to obtain the fluidizing efficiency index FEI as reported in Table 2. It permits a better comparison between the polymers with a new anionic function and the classical carboxylate PCE. Indexes higher than 1 indicates a better fluidizing efficiency compared to carboxylate PCE and inversely when lower.

4. Results and discussion

In the first part, the experimental results concerning the classical carboxylate PCEs will be analyzed to find the best parameter to describe the fluidity. In a second part, the PCEs with a modified anchoring function will be studied and compared with some classical superplasticizers.

4.1. The best parameter to describe the fluidity/adsorption relationship: layer thickness or surface coverage?

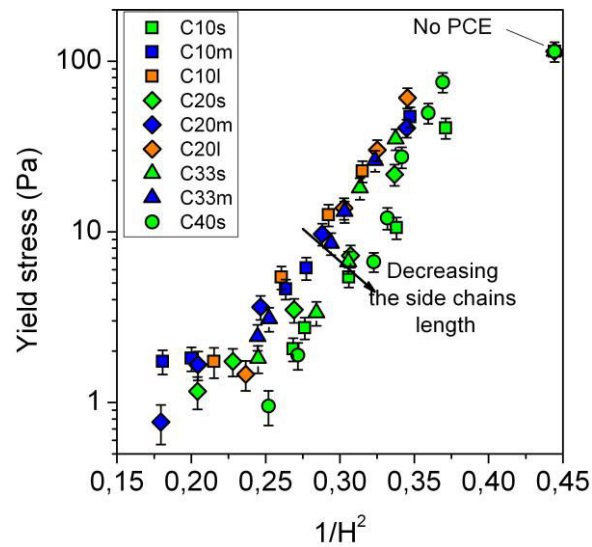


Figure 3: Evolution of the yield stress as a function of the inverse square of the surface-to-surface separation distance (calculated with equation 3 where $H_p=2R_{ac}$ is different for each polymer see Table 1) for carboxylate superplasticizers.

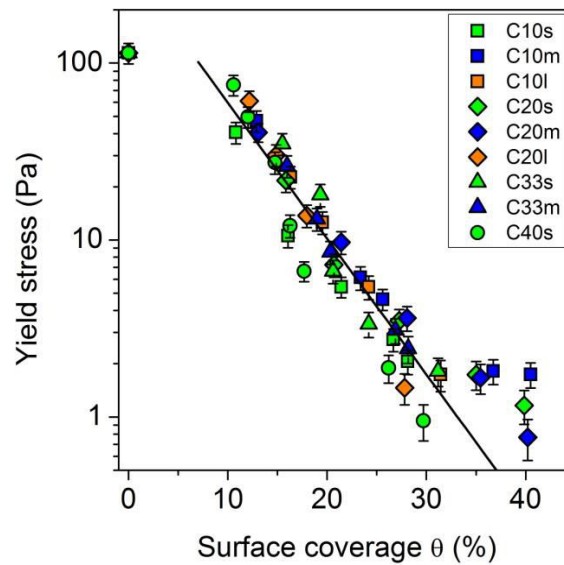


Figure 4: Evolution of the yield stress as a function of the surface coverage for carboxylate superplasticizers. The line represents the best linear fit “log(yield stress) vs. surface coverage” for all PCE ($R^2 = 0.91$).

The logarithm of the yield stress is plotted either as a function of the inverse square of the surface-to-surface separation distance (Fig. 3) to fit with the Yodel or as a function of the surface coverage (Fig. 4). In Fig. 3, there is no unique relationship as it should be expected according to the Yodel and the hypothesis done at incomplete surface coverage. In that case, the relationship $\log(\text{yield stress})$ vs. $1/H^2$ depends on the length of the side chain (s, m and l). On the contrary, when these data are plotted as a function of the surface coverage (i.e. the

saturation rate of the surface), a linear and almost unique relationship is highlighted between $\log(\text{yield stress})$ and the surface coverage. The relationship is nearly linear until 30% and diverges slightly after, probably, for calculation reasons (non-linearity of the equation 5 at high slump values). According to the Yodel, the increase of the polymer dosage in a superplasticized system (by omitting the hydration effects) should act on the yield stress by modifying the surface-to-surface distance H and also on the percolation volume fraction ϕ_{perc} as measured by Perrot [25]. However the result on Fig. 3 tends to prove that in this condition of an incomplete coverage, an effect of the polymer structure (mainly the side chains length) is not well captured by the Yodel. According to equation 2, this suggests that the surface to surface distance calculated for the different polymer structure and dosages could be incorrect and/or this means that the percolation volume fraction varies differently depending both on the adsorption level and on the PCE structure.

4.1.1. A change in the percolation volume fraction?

The first reason of the observation done in Fig. 3 should be the dependence of the percolation volume fraction for a given adsorption of the admixture, with its chemical structure. In [14], the influence of the percolation threshold on the yield stress has been discussed. For most practical situations in cementitious materials, the solid volume fraction is high ($\phi > 0.25$) and the influence of ϕ_{perc} in this range is small (the error induced on the yield stress value is less than 20% by taking into account of ϕ_{perc}) [14]. But the case seems to be different when a well dispersed suspension with superplasticizer is considered even at high volume fraction [25]. The percolation volume fraction can vary between 0.37 and 0.44 from an uncovered to a full covered system according to [25]. The term of the Yodel and of the yield stress which depends on the volume fraction is:

$$f(\phi) = \frac{\phi^2(\phi - \phi_{\text{perc}})}{\phi_m(\phi_m - \phi)} \quad (6)$$

We try to calculate the variation of $f(\phi)$ from an uncovered to a full covered system due to the percolation volume fraction change. Under the experimental conditions the volume fraction is equal to 0.521. The particle size distribution ($d_{50} = 7 \pm 1 \mu\text{m}$) is close to those of Perrot, so we assume a similar maximum packing fraction of 0.59. Then $f(\phi)$ is equal to 1.00 for an uncovered system ($\phi_{\text{perc,Perrot}} = 0.37$) and to 0.54 for a full covered system ($\phi_{\text{perc,Perrot}} = 0.44$) inducing a variation of 46%. By an analogous reasoning, the separation distance is 1.5nm for uncovered particles ($1/H^2 = 0.44$) and 5nm for a complete coverage ($1/H^2 = 0.04$) inducing a

variation of 91% i.e. two times higher than from the variation induced on the percolation threshold. We cannot thus exclude that the difference observed in Fig. 3 might be due to an effect of the superplasticizer structure on the percolation volume fraction but variations are not sufficient to explain the gap between curves.

4.1.2. A change in the conformation or an incorrect prediction of the separation distance?

The second reason, which seems to be more probable, to explain the different relationship between the yield stress and the inverse square of the separation distance depending on the side chains length (Fig. 3) is an incorrect evaluation of the separation distance. Keeping in mind the Eq 3, the behaviour observed in Fig. 3 may be explained by two hypotheses: (i) an incorrect value of R_{ac} (and so H_p) and/or (ii) the total calculation of $1/H^2$ as a function of the surface coverage. (i) The first reason should be the calculation of the separation at full coverage H_p . Here we assimilate H_p to two layer thicknesses of adsorbed polymers R_{ac} evaluated through the conformation model. The conformation model has been tailored and tested at full coverage. It is possible that the conformation and shape of the blobs could change during the progressive filling of the surface by polymer adsorption e.g. the hemispheric blobs should be flatter at incomplete coverage as the interaction between polymer and surface is stronger and even more by lengthening of side chains. In the conformation model, the size of hemisphere does not take into account the presence of neighboring polymers and is only based on the conformation in solution. We remained the main assumptions of the conformation model in the theoretical background that should lead to consider this model more carefully and especially at low coverage. The issue of the layer thickness at incomplete coverage is an open question. According to the previous AFM studies [1, 12, 36], the longer the side chains are, the thicker the adsorbed layer is, and the more repulsive the forces are. However these studies are always done for a full coverage (PCE in excess). In the present case, we studied the contribution of the first adsorbed polymers. Thus for an incomplete surface coverage, the main problem consists in determining a relevant attractive interparticle force by AFM. It is possible that the conformation of the first adsorbed PCEs is different because of an absence of interactions between neighboring adsorbed PCEs. Thus an important experimental challenge resides in measuring the surface-to-surface separation distance at incomplete coverage to check the validity of the conformation model. (ii) The calculation of $1/H^2$ in Eq 3 results on a simple mixing law between covered and uncovered particle interactions without physical considerations. In that case all surfaces have the same weight in the formula. One can imagine that the particle once covered has a minor

role contrary to the particles which are uncovered. It would probably require a dedicated model for this aspect that could be combined with the Yodel. But as shown by Fig. 4, the simplest way to link the yield stress with the adsorption for a defined paste formulation is the surface coverage.

4.1.3. The best parameter: the surface coverage

The most relevant parameter to explain the fluidity of an inert system with a low adsorption seems to be the surface coverage. In the range of side chains length studied [1100-5000g/mol] we can assume that the layer thickness is sufficient to overcome a yield value necessary to override the interparticle attractions even at a low surface coverage. On cement this minimal yield distance value is 1-3nm [37]. As measured on a calcite system by AFM in presence of sulfate ions [31], the attractive behavior vanishes for a distance between two particles close to 2-3nm. According to R_{ac} calculations (Table 1), the nine PCEs used in this study give a layer thickness of 1.6-1.9nm for the POE side chains 1100g/mol, 2.5-2.8nm for the POE side chains 2000g/mol and 4.7-5.1nm for the POE side chains 5000g/mol. According to the literature, the effect of the side chains length on the dispersant effect is mainly felt when their molar mass varies between 0 and 1000g/mol [7, 28]. The interparticle distance induced by the adsorbed PCP is thus quite sufficient to overcome the attractive force between at least a covered surface and an uncovered surface or between two covered surfaces. In order to support a finite amount of stress without flow, the suspension must possess an internal network of interacting particle [25]. From a microstructural point of view, predicting the yield stress involves to know how many contact points exist and how many of those need to be broken in order the suspension to begin flowing [37]. The higher the adsorbed polymer amount is, the higher the covered surface fraction is and thus the fewer the remaining attractive contacts exist. In fact at this low surface coverage, the main interparticle forces are between bear surface-bear surface. Another proof of this evidence is shown on Fig. 5. With the same paste formulation, we tried to modify the ionic conditions: the pore solution is always buffered with lime but contains 60-120mmol/L of sulfate or no sulfate. Under 25% of coverage, the yield stress of a non-sulfated system is significantly lower than a system with sulfate ions at constant surface coverage. Above 25%, the two curves merged. The influence of sulfate ions on the yield stress of calcite paste has been highlighted by Pourchet [31]: the yield stress increases from 0 to 12mmol/L of sulfate and remains constant beyond this concentration. To conclude, at low coverage the yield stress and the fluidity is mostly explained by the interaction between bear particles. The adsorbed polymer permits to cancel gradually the attractive interactions. In this study, the

particles are covered by polymers that have enough long side chains (>1000g/mol) to overcome a yield value of attraction. At low coverage, the yield stress is mainly driven by the surface coverage of particles. At high (or full) surface coverage, the yield stress is linked to the magnitude of interparticle force depending on the thickness of the adsorbed polymer layer.

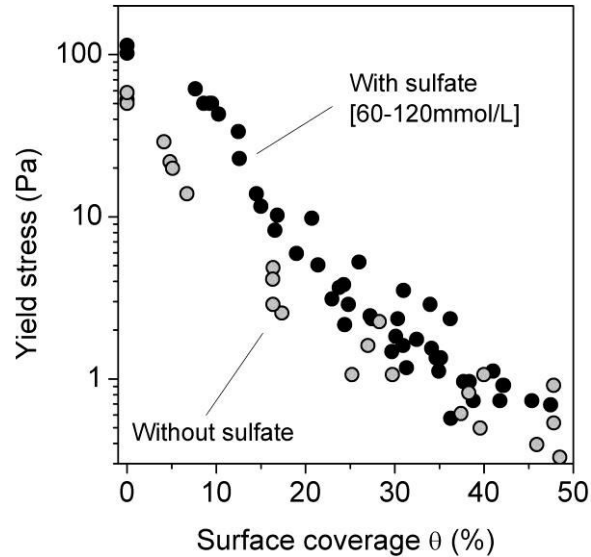


Figure 5: Evolution of the yield stress as a function of the surface coverage for carboxylate PCE in different ionic conditions. It clearly appears that the relationship fluidity/adsorption is influenced by the non-admixed paste properties at low coverage (<25%).

4.2. A unique fluidizing efficiency for carboxylate superplasticizers

Table 2: The fluidizing efficiency index (calculation is presented in section 3.2.4) for all polymers studied. See section 3.1.1. for the codes.

| Codes | Fluidizing efficiency index | Correlation coefficient R^2 |
|-------|-----------------------------|-------------------------------|
| C10s | 0.9 ± 0.2 | 0.98 |
| C10m | 0.7 ± 0.2 | 0.91 |
| C10l | 1.0 ± 0.2 | 1.00 |
| C20s | 0.7 ± 0.2 | 0.95 |
| C20m | 0.8 ± 0.2 | 0.99 |
| C20l | 1.4 ± 0.2 | 1.00 |
| C33s | 1.1 ± 0.2 | 0.89 |
| C33m | 1.1 ± 0.2 | 0.99 |
| C40s | 1.4 ± 0.2 | 0.95 |
| D50s | 0.7 ± 0.2 | 0.93 |
| D50m | 1.1 ± 0.2 | 0.96 |
| P50s | 0.8 ± 0.2 | 0.94 |
| P50m | 1.7 ± 0.2 | 0.91 |

As shown by Fig. 4, we highlighted that all carboxylate polymers gave a relationship between $\log(\text{yield stress})$ and the surface coverage which is, at once, linear and almost unique i.e. very

close for all polymer structures. The polymer structure includes the grafting density variation [10-40%] and the side chains lengthening [1100-5000g/mol]. Thus a low amount of adsorbed PCE is necessary to strongly reduce the attractive forces acting between the calcite particles. The first adsorbed PCE are the most effective in improving the workability because of the logarithmic decay of yield stress with respect to the surface coverage. The surface has not to be fully covered to have a high fluidity. As demonstrated by this study, previous results carried out with cement and superplasticizers have also shown a linear relationship between $\text{Log}(\text{yield stress})$ [38-40] or the paste-flow [41-43] and the mass of adsorbed polymer on cement grains. More recently a similar linear relationship has been shown with a calcite suspension containing two PCEs which differ only by the repartition of the carboxylic monomer along the backbone [44].

The second result of this study is the quasi-uniqueness of the relationship fluidity/adsorption whatever the superplasticizer structure (solid line in Fig. 4) considering the side chains length and density. By varying the side chains length (1100 to 5000g/mol) at constant grafting degree or by varying the grafting degree (10 to 40%) at constant side chains length, all the points are close to the solid line. There is only a small contribution of the side chains lengthening to a better repulsive behavior. We try to quantify and justify this observation by defining a fluidizing efficiency index (FEI) (Table 2). The nine polymers have an index between 0.7 and 1.4. The fluidizing efficiency seems to be slightly reinforced by putting more side chains in the layer with a higher grafting degree or side chains length: $\text{FEI} > 1$ for C10l, C20l, C33s, C33m and C40s compared to C10s, C10m, C20s, and C20m. This result confirms the conclusions of some previous studies. Pourchet [44] has shown that there is no effect of the side chains repartition on the fluidizing efficiency of PCE.

The relationship $\text{log}(\text{yield stress})$ vs. surface coverage of PCE is valid whatever the superplasticizer structure for a granular packing (at constant volume fraction and particle size distribution) and for an ionic condition (a 60mmol/L sulfate solution saturated with respect to calcium hydroxide). However, it is possible to generalize the relationship to an extended range of sulfate concentration [10-120mmol/L]. Indeed, if the ionic conditions have a great impact on the adsorbed mass causing the workability control, the polymer conformation is relatively unaffected by the pore solution [20], and the yield stress of a calcite suspension remains constant whatever the sulfate concentration between 10 and 200mmol/L [31] due to the interfacial properties of calcite in a sulfated pore solution [44]. As demonstrated by Fig. 4, the case without sulfate cannot be unified with the previous relationship because the

chemistry of the calcite interface in a suspension is strongly modified by the pore solution and notably by the presence of sulfate ions or not.

4.3. Fluidizing efficiency for modified anionic function and other superplasticizers (POE diphosphonate and PNS)

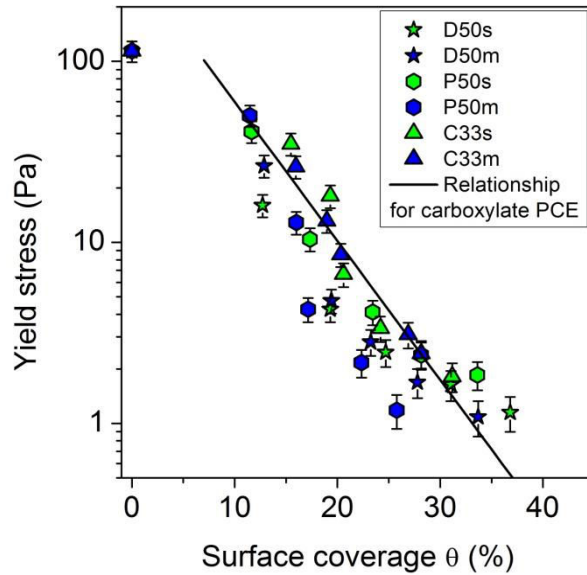


Figure 6: Evolution of the yield stress as a function of the surface coverage for PCE with a modified anionic function. For one side chains length (s for 1100 or m for 2000g/mol), each polymer has the same charge density (see Table 1). The black line represents the unique relationship for carboxylate PCE.

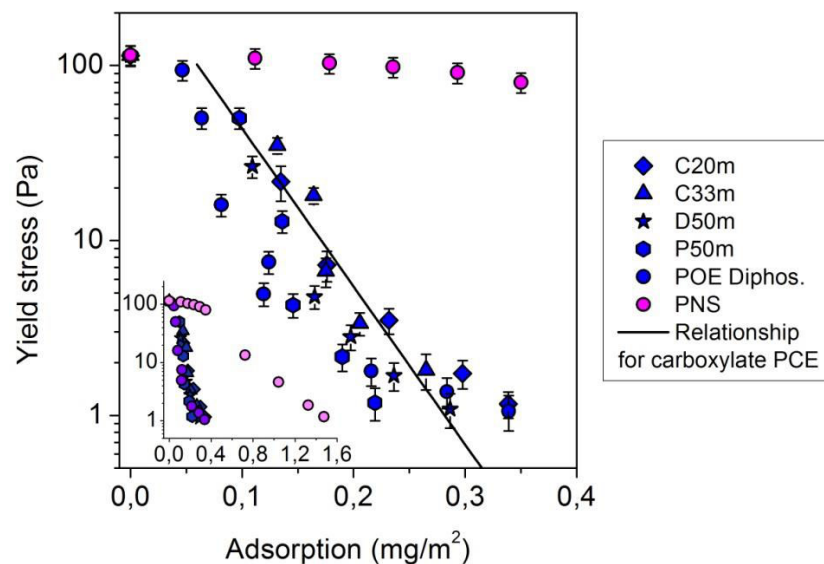


Figure 7: Evolution of the yield stress as a function of the adsorption of superplasticizers (in mg/m^2). For a better comparison we choose to plot only the superplasticizers with medium POE side chains (2000g/mol). The black line represents the unique relationship for carboxylate PCE. The inset shows the same data with a larger x-axis demonstrating the poorer efficiency of the PNS.

According to Flatt [3], the direct correlation between the mass of adsorbed polymer or the surface coverage and the flow of the cement paste, independently of the polymer structure,

cannot be generalized. The relation between flow and adsorption depends on the type of polymer. The study on a relevant inert mineral is a good way to appreciate the fluidizing efficiency by avoiding the hydration effect. Some side effects can lead to misinterpretation because of a modification of the adsorption or of the surface area by superplasticizers [45]. Comb-like polymers with modified anionic function (dicarboxylate and phosphate) have been tested in the same conditions (Fig. 6).

For PCEs with modified anionic anchoring groups, the grafting degree has been adjusted to have the same global anionic charge density for a fixed side chains length (s for 1100g/mol and m for 2000g/mol) as shown in Table 1. For both side chains length, the dicarboxylate polymers (D50s and D50m) behave as the carboxylate polymers (C33s and C33m). The use of dicarboxylate function instead of carboxylate does not enhance the fluidity/adsorption relationship as proven by the fluidizing efficiency index close to 1 (Table 2). At same charge density, the distribution of the charge along the backbone does not have an influence on the fluidity/adsorption relationship as demonstrated by Pourchet [44] who studied two carboxylate polymers with a gradient or a statistic repartition of functions.

The phosphate polymer has a really different behavior compared to the carboxylate/dicarboxylate polymer. The phosphate polymer with the shorter side chains (P50s) is slightly less efficient (FEI = 0.8) whereas the one with the longer side chains (P50m) is very efficient (FEI = 1.7). For the same amount of adsorbed polymer, P50m gives a higher fluidity than P50s. A few studies report results on comb-like polymer based on phosphonate function [46, 47]. They conclude for bi-phosphonate-modified PCE, on an enhancing of the adsorption and a decreasing of the sulfate sensitivity. To the best knowledge of the authors, no hypothesis was proposed to explain the behaviours of phosphate polymer with longer side chains.

We have enlarged the scope of the study by analyzing the behavior of two other kinds of superplasticizer to provide a more accurate view of the fluidizing efficiency of various structures: a polynaphtalene sulfonate and a POE diphosphonate (Fig. 7). Both superplasticizers can reach the same final level of yield stress but with an adsorbed amount truly different: 4-5 times higher for the PNS than for the POEDP. By comparing with PCE superplasticizers, POEDP and PNS have two distinct behaviors. The POE diphosphonate has two regimes of fluidization. The relationship $\log(\text{yield stress})$ vs. adsorbed mass is linear between 0 and 0.2mg/m^2 of POEDP where it is more efficient than carboxylate PCE. Not so surprisingly, the POEDP behaves as the PCE P50m: they have the same POE chain length and also an anionic function with phosphorus. After 0.2mg/m^2 , the slope of the fluidity/adsorption

relationship changes and the POEDP becomes less efficient than the PCE shown on Fig 7. This two steps regime has also been observed on viscosity of calcite suspension with POEDP by Mosquet [28, 29] for similar values. The conformation of adsorbed POEDP (and probably the surface-to-surface separation distance H) changes with the surface coverage. At low dispersant contents, where the surface of the particles cannot be fully covered by the adsorbed polymer, the disaggregation is not complete, the dispersions are quite viscous, and the flow behavior displays a yield stress. The coverage of the particle surface reaches completion at the transition from the “mushroom” to the “brush” regime as described by Mosquet [28, 29] and the rheological behavior changes. Beyond this coverage, the flow of the suspensions is Newtonian and the viscosity is low.

The polynaphtalene sulfonate is less efficient than a PCE and gives very linear relationship $\log(\text{yield stress})$ vs. adsorbed mass on an inert calcite suspension as also observed by Burgos-Montes [48] or Comparet [21]. Previously for PCE and POE diphosphonate, the decrease of interparticle interactions which reduces the yield stress comes from the steric hindrance due to the polyethylene oxide chains. In the case of PNS, the dispersion mechanism is different and would be mainly due, according to [49], to repulsive double layer forces with the adsorption of a charged PNS onto inert calcite which turns into slightly negative surface.

The inset of Fig. 7 provides a good point of view for a conclusion on the fluidizing efficiency. Polymers with POE chains (PCE and POE diphosphonate) have almost the same fluidizing efficiency in these conditions (surface, solid volume fraction and ionic conditions) because of the steric hindrance. It is possible to tailor the behavior by replacing the anionic function carboxylate by a phosphate one. For a similar adsorbed mass, the polynaphtalene sulfonate is less effective in link with its structure and its action mechanism compared to a PCE superplasticizers as shown by Uchikawa [2].

5. Conclusion

The main objective of this work lies in the study of the fluidity evolution of an inert granular system depending on the adsorption of superplasticizers at incomplete surface coverage. The inert system is well adapted to determine the intrinsic fluidizing efficiency of comb-like superplasticizers by avoiding the side effects as polymer consumption. This inert model paste is composed of suspensions of calcite in a pore solution saturated according to calcium hydroxide and containing 60mmol/L of sulfate ions. This representative pore solution allows mimicking the adsorption competition between superplasticizers and sulfate ions. The originality stays in the use of a wide variety of comb-like superplasticizer structure. Polymers

have been synthesized with various side chains length and density and also with a modified anionic function (carboxylate, dicarboxylate and phosphate).

First we tried to evaluate the best parameter predicting the fluidizing efficiency according to the Yodel (yield stress predictive model). According to this model, the surface-to-surface distance and the percolation volume fraction can change with the adsorption. Particular attention has been paid on the separation distance and the layer thickness that can be related to the polymer structure and conformation. But surprisingly this study shows that the best parameter lies in the surface coverage instead of the calculated surface-to-surface separation distance by highlighting a linear and almost unique relationship $\log(\text{yield stress})$ vs. surface coverage whatever the polycarboxylate superplasticizer structure. This result is valid on the inert system for a fixed solid volume fraction and for a low coverage (from 0 to 40%) which is representative of a real cement case. Polymers have long side chains (1100-5000g/mol) relatively to the short range of attractive forces (1-3nm). So the lengthening of the side chains does not induce a pronounced effect on the extension of the range of the steric repulsion to better overcome the attractive interactions. In order to support a finite amount of stress without flow, the suspension must possess an internal network of interacting particle i.e. a number of attractive contact points. At this low coverage, the decrease of the uncovered surface fraction by the adsorption of polymers leads to reduce the number of attractive contacts and to decrease the yield stress independently of the layer thickness of adsorbed polymer to separate the contact points.

Second we checked the influence of the anionic function. The use of dicarboxylate (vicinal carboxylates) gives similar results confirming that the repartition of the charges along the backbone has no influence on the fluidizing efficiency. The substitution with phosphate function shows some original results. With POE side chains of 1100g/mol, the phosphate polymer is less efficient than the carboxylate polymers. However the phosphate polymer has a best fluidizing efficiency with side chains of 2000g/mol.

Acknowledgements

The authors are grateful to D. Perrey for the ICP-AES measurements. They also would like to sincerely thank Robert Flatt and Jean-Baptiste d'Espinose de la Caillerie for their valuable comments.

References

- [1] A. Kauppi, K.M. Andersson, L. Bergström, Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique, *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005) 133-140.
- [2] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cem. Concr. Res.*, 27 (1997) 37-50.
- [3] R.J. Flatt, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 144-208.
- [4] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 375-383.
- [5] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 1169-1176.
- [6] C. Giraudeau, J.-B. D'Espinose De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 2471-2488.
- [7] G.H. Kirby, J.A. Lewis, Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1643-1652.
- [8] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.*, 29 (2007) 251-262.
- [9] S. Hanehara, K. Yamada, Rheology and early age properties of cement systems, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 175-195.
- [10] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 336 (2009) 624-633.
- [11] E. Laarz, A. Kauppi, K.M. Andersson, A.M. Kjeldsen, L. Bergström, Dispersing Multi-Component and Unstable Powders in Aqueous Media Using Comb-Type Anionic Polymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1847-1852.
- [12] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C.d. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants, *Langmuir*, 25 (2009) 845-855.
- [13] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 2667-2671.

- [14] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 1244-1256.
- [15] R.J. Flatt, P. Bowen, Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress mODEL), *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 1038-1044.
- [16] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 94 (2001) 229-236.
- [17] J.S. Pedersen, C. Sommer, Temperature dependence of the virial coefficients and the chi parameter in semi-dilute solutions of PEG, in: *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, Springer Berlin / Heidelberg, 2005, pp. 70-78.
- [18] R.J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, I. Schöber, L. Frunz, C. Plassard, E. Lesniewska, The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, in: *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2009, pp. 153-164.
- [19] J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, L. Frunz, R.J. Flatt, Effect of Polymer Structure on the Sulfate-Polycarboxylate Competition, in: *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2009, pp. 165-184.
- [20] P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers, *Colloids Surf. A*, 260 (2005) 173-182.
- [21] C. Comparet, Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton, PhD thesis, Université de Bourgogne, France (2004).
- [22] A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cem. Concr. Res.*, 36 (2006) 1231-1239.
- [23] N. Roussel, A. Lemaitre, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art, *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010) 77-84.
- [24] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerström, Controlling the Cohesion of Cement Paste, *Langmuir*, 21 (2005) 9211-9221.
- [25] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 937-944.
- [26] D. Rinaldi, T. Hamaide, C. Graillat, F. D'Agosto, R. Spitz, S. Georges, M. Mosquet, P. Maitresse, RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl

ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47 (2009) 3045-3055.

[27] J. Plank, B. Sachsenhauser, Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers, *J. Adv. Concr. Technol.*, 4 (2006) 233-239.

[28] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J.P. Guicquero, P. Le Perchec, Polyoxyethylene diphosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 2545-2555.

[29] M. Mosquet, Y. Chevalier, P. Le Perchec, A. Foissy, J.P. Guicquero, The mechanism of fluidization of concentrated calcium carbonate slurries by poly(oxyethylene) diphosphonates, *Colloid Polym. Sci.*, 277 (1999) 1162-1171.

[30] N. Mikanovic, K. Khayat, M. Pagé, C. Jolicoeur, Aqueous CaCO₃ dispersions as reference systems for early-age cementitious materials, *Colloids Surf. A*, 291 (2006) 202-211.

[31] S. Pourchet, I. Pochard, F. Brunel, D. Perrey, Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces, *Cem. Concr. Res.*, 52 (2013) 22-30.

[32] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, M. Mosquet, Impact of the superplasticizer structure on the relationship fluidity/adsorption, in: 32nd Cement and Concrete Science Conference, Queen's University Belfast, 2012.

[33] F. Dalas, A. Nonat, S. Pourchet, M. Mosquet, D. Rinaldi, S. Sabio, Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption, submitted to *Cem. Concr. Res.*, (2014).

[34] L. Ferrara, M. Cremonesi, N. Tregger, A. Frangi, S.P. Shah, On the identification of rheological properties of cement suspensions: Rheometry, Computational Fluid Dynamics modeling and field test measurements, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 1134-1146.

[35] R.J. Flatt, D. Larosa, N. Roussel, Linking yield stress measurements: Spread test versus Viskomat, *Cem. Concr. Res.*, 36 (2006) 99-109.

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

[37] R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Mater. Struct.*, 37 (2004) 289-300.

[38] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, N. Lequeux, A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 166-172.

- [39] J. Hot, N. Roussel, Influence of Adsorbing Polymers on the Macroscopic Viscosity of Concentrated Cement Pastes, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp. 223-233.
- [40] H. Lombois-Burger, L. Guillot, C. Haehnel, Interaction between Cements and Superplasticizers, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2006, pp. 357-374.
- [41] K. Yamada, T. Sugamata, H. Nakanishi, Fluidity Performance Evaluation of Cement and Superplasticizer, *J. Adv. Concr. Technol.*, 4 (2006) 241-249.
- [42] I. Schober, U. Mäder, Compatibility of Polycarboxylate Superplasticizers with Cements and Cementitious Blends, in: 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2003, pp. 453-468.
- [43] I. Schober, R.J. Flatt, Optimizing Polycarboxylate Polymers, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2006, pp. 169-184.
- [44] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 431-439.
- [45] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, M. Mosquet, J.P. Korb, Surface area measurement of C3A/CaSO₄/H₂O/superplasticizers system, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp. 103-117.
- [46] M. Bellotto, Cement paste prior to setting: A rheological approach, *Cem. Concr. Res.*, 52 (2013) 161-168.
- [47] W. Fan, N. Lequeux, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, Synthesis and application of polycarboxylate-based superplasticizers modified by bis-phosphonate groups, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp. 142-150.
- [48] O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla, F. Puertas, Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions, *Constr. Build. Mater.*, 31 (2012) 300-309.
- [49] J. Björnström, S. Chandra, Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements, *Mater. Struct.*, 36 (2003) 685-692.

II.1.2. Conclusions principales de l'article 1

Dans un premier temps, nous avons présentés et discutés des modèles de la littérature qui permettent d'appréhender la surface occupée par macromolécule adsorbée et tentent de rendre compte de la fluidité d'une pâte cimentaire adjuvantée. L'étude a été menée sur un système inerte en présence de quantités variables des différents adjuvants. Les dosages en polymère ont été ajustés afin de balayer des taux d'adsorption compris entre 0 et 40% de l'adsorption maximale mesurée. Dans ce cas, c'est-à-dire une couverture partielle de surfaces par le polymère, cas représentatif du ciment, nous avons montré que la fluidité était simplement corrélée à la quantité de polymère adsorbé sans devoir faire appel à un modèle plus sophistiqué. Il existe en effet une relation quasi-unique $\log(\text{contrainte seuil})$ en fonction de la quantité adsorbée de PCP indépendamment de sa structure (taux de greffage et longueur des chaînes latérales). Les PCP possèdent donc à peu près la même efficacité fluidifiante une fois adsorbés à la surface vraisemblablement pour deux raisons. Premièrement les chaînes latérales à l'origine de la répulsion stérique et donc de l'effet dispersant sont de nature identique. Deuxièmement les longueurs des chaînes latérales étudiées sont toujours telles que la distance entre les particules couvertes devient suffisante pour annuler les forces interparticulaires attractives.

II.2. Modification de la fonction ionique et des chaînes latérales des PCP pour améliorer leur adsorption

Les résultats précédents montrent que la fluidité est gouvernée par l'adsorption. Ayant pour objectif final de réduire les dosages introduits de PCP dans les formulations et de les rendre plus robustes aux variations du système (concentration de sulfates, utilisation de SCM), il apparaît nécessaire de mieux comprendre le phénomène d'adsorption et notamment d'identifier le rôle de la structure du PCP dans l'adsorption. Pour cette étude, nous avons travaillé avec deux systèmes inertes à savoir une suspension concentrée de calcite et une suspension concentrée d'ettringite qui est l'hydrate majoritairement présent au cours de la période d'ouvrabilité. La résistance à la compétition avec les ions sulfates a été analysée en faisant varier la concentration de sulfate dans la solution interstitielle. Comme pour le précédent article, les paramètres structuraux des PCP ont été modifiés à savoir le taux de greffage, la longueur des chaînes latérales et plus particulièrement la fonction ionique.

II.2.1. Article 2

Informations bibliographiques

Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption

Florent Dalas, Sylvie Pourchet, André Nonat, David Rinaldi, Serge Sabio, Martin Mosquet

Soumis à Cement and Concrete Research le 17 avril 2014

Tailoring the anionic function and the side chains of comb-like superplasticizers to improve their adsorption

Florent Dalas^(1,2), André Nonat⁽¹⁾, Sylvie Pourchet^{(1)*},
Martin Mosquet⁽²⁾, David Rinaldi⁽²⁾, Serge Sabio⁽²⁾

⁽¹⁾Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Physico-chimie des milieux cimentaires et colloïdaux, UMR 6303 du CNRS, Université de Bourgogne, 21178 Dijon Cedex, France

⁽²⁾Lafarge, Centre de Recherche, 38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex, France

*Corresponding author: sylvie.pourchet@u-bourgogne.fr

Abstract:

Nowadays admixtures and especially superplasticizers are unavoidable components of the concrete formulation. The high fluidizing efficiency of the comb-like superplasticizers must not overshadow their high costs. This study aims to determine the PCE structure parameters which influence their adsorption in order to enhance their resistance to sulfate competitive adsorption and thus minimize their dosage. The PCE adsorption has been studied on calcite and ettringite that are both surfaces representative of early hydrating cement. The effect of the POE side chains length and density and also of the PCE anionic function i.e. carboxylate, dicarboxylate or phosphate on the adsorption has been analysed. As main result, the modification of the anionic is a good technological way to improve the resistance to sulfate competition. At equivalent charge density, the dicarboxylate polymer is less sensitive to sulfate ions concentrations than the monocarboxylate one, while the phosphate PCE is quite insensitive for the concentrations studied.

Keywords: adsorption, admixture, sulfate, ettringite, CaCO₃.

1. Introduction

Since their invention in 1981 by Hirata et al. in Japan, the comb-like superplasticizers or polycarboxylate ethers (PCE) never stop revolutionizing the civil engineering by increasing continually the mechanical and environmental performances of the admixed concrete. At long term, the concrete is more durable because it is less porous. At short term, superplasticizers ensure a high water reduction or a high initial fluidity and also a long slump life. The pumpability is increased enabling to make buildings higher and higher. The fluidizing effect is due to the poly(ethylene oxide) side chains ensuring a steric repulsion. The side chains are grafted on a carboxylate anionic backbone which promotes the adsorption on positively charged surfaces of cement [1]. As demonstrated by numerous studies [2-6], the fluidity is well correlated with the amount of PCE adsorbed by square meter of solid, then a good adsorption ability is unavoidable to attain a high fluidity. A way to improve the workability of future concrete formulation (e.g. cement substitution by secondary cementitious materials, lower water-to-binder ratio etc.) passes through a better understanding of the adsorption and the parameters able to control it.

The adsorption depends on three entities: a solid interface, a pore solution containing different ions, and a polymer. In the case of portland cement, the main solid interfaces result from the hydration of calcium silicate and aluminate phases. Due to partial dissolution of anhydrous phases, the solution becomes supersaturated according to some hydrates which can thus precipitate. To study the adsorption, a key point is to know the surface proportion of the various solid interfaces. At long term of hydration (several months or years), a cement paste is mainly composed of calcium silicate hydrates (C-S-H) which have a high specific surface area and potentially able to adsorb a huge amount of superplasticizers, and also of portlandite and hydrated calcium aluminate phases. The scheme of surface proportion is completely different during the workability period (0-3 hours) when PCE superplasticizers must play their fluidizing role. While the hydration of aluminate phases is very fast compared to the silicate phases hydration, a high surface proportion consists of aluminate phases in the early age. The main phases found at this stage are: ettringite, gypsum, a little of C-S-H and of course anhydrous phases. According to previous adsorption studies [7-12], ettringite belongs to the phases which have the highest adsorption capacity of superplasticizer. Ettringite is thus a key phase to understand the rheology and the adsorption of admixed systems as shown by several studies highlighting the effect of tricalcium aluminate [11, 13]. As mentioned before, even if C-S-H precipitated in a low amount, their presence can infer a high surface fraction. However in the conditions tested in the literature, superplasticizers do not show a good affinity for C-S-

H. By considering a specific surface area of 10-20m²/g for ettringite and 100-200m²/g for C-S-H, the adsorption isotherm plateau expressed in mg/m² has been compared on both hydrates [7, 9-11]: ettringite adsorbs at least 3 to 10 times more than C-S-H. The anhydrous phases also induce a significant surface fraction. But the difficulty in studying anhydrous phases lies in their fast hydration as soon as they are in contact with water. To simplify the understanding and avoid hydration effects, the adsorption will be studied on inert mineral systems representative of an early hydrating cement system. In contact with a pore solution, the surface of the silicate phases that are preponderant in cement, is seen slightly positive due to calcium ions adsorption. A suspension of calcite in a solution saturated with respect to Ca(OH)₂ is a reliable inert model for these phases and has often been used to study the interactions between anionic polyelectrolytes i.e. superplasticizers and cement [6, 14, 15]: indeed calcite exhibits surface and colloidal properties very similar to that of silicate phases at early stages of hydration [16, 17]. Furthermore to faithfully duplicate cement suspension the calcite chosen has similar specific area and particles size distribution as those of cement particles. We briefly describe the surface of both calcite and ettringite. The structure of ettringite is composed of columns of aluminium and calcium coordination polyhedra lying parallel to the c-axis surrounded by six channels filled with sulfate ions and water molecules. The columns bear a positive structural charge. This gives rise to a surface charge density $\sigma_0 = 1.25 \text{ electron/nm}^2$ estimated from stoichiometric/structural consideration [18]. In the bulk of the crystal, this structural charge is balanced by the sulfate ions present in the channels. The estimation of the calcite charge is more difficult because of the number of non-equivalent crystal faces in a powder grain.

The second entity is the pore solution containing mainly Ca²⁺, SO₄²⁻, K⁺, Na⁺ and also OH⁻ ions giving a pH higher than 12.6 in the case of portland cement. The surface charge and the so-called counter-ions and co-ions form the electrical double layer and induce the apparent charge of the mineral phase seen by the polyelectrolyte in pore solution. Some zeta potential studies can be found in the literature to compare electrokinetic properties of both calcite and ettringite/pore solution interfaces. According to previous results [11, 17, 18], ettringite and calcite surfaces are positively charged at high pH and in the presence of calcium ions. Considering the zeta potential values of 40±10mV and 18±2mV respectively measured for ettringite and calcite suspensions in a 15mM Ca(OH)₂ solution, the apparent surface charge of ettringite is higher than that of calcite. This behavior reflects the chemistry of the interface previously mentioned. As soon as there are sulfate ions in the pore solution, one can notice an inversion of the apparent surface charge. From 6mM of sulfate ions, ettringite has an apparent

negatively charged surface, sulfate ions overcompensate the positive charge of the columns [11, 18]. The ζ -potential of calcite becomes almost negligible when the sulphate concentration exceeds 15mM due to calcium-sulfate ion pairing. In presence of PCE, there is a competition between anionic PCE and OH^- [19] or SO_4^{2-} [20-22] to charge balance the positive surfaces.

The last entity in the adsorption process is of course the polymer. The adsorption process is a dynamic equilibrium, i.e. a certain polymer equilibrium concentration is reached near the interface. The added polyelectrolyte is thus shared between the pore solution where it interacts with calcium ions according to an electrostatic / non-electrostatic or "specific" way, and, adsorbed onto the surface as a consequence of electrostatic/specific interaction (enthalpic contribution) and release of ions and water molecules from the interface into the bulk solution (positive entropic contribution). Basically an anion (hydroxide or sulfate) is then exchanged by one or two carboxylate, or other anchoring functions, in the double layer. This phenomenon is often reported as a competitive adsorption between anions and polyelectrolyte. It is commonly accepted that the PCE adsorption is sensitive to the sulfate ions. Particularly it is possible to correlate the sulfate/hydroxide sensitivity and the molecular structure as established by Flatt et al. [20, 22] for carboxylate polymers. Numerous studies, mainly on cement [2, 23-25] or on inert system [6, 7, 8, 26-28], reported the effect of the length and density of side chains on the adsorption: increasing the PCE grafting ratio is then known to increase its sulfate sensitivity. Most of the PCE synthesized up to now, derived from polymethacrylate and have an anchoring function carboxylate. A few studies report the effect of the anionic function on the adsorption such as dicarboxylate, phosphonate or biphosphonate [29], sulfonate [24] and also trialkoxysilane [30]. The sulfonate PCE does not show an improvement whereas silane and phosphonate based polymers enhance the sulfate resistance.

The main objective of this work is to study the adsorption of comb-like polymers on both surfaces, calcite and ettringite, representative of the early age of hydrating cement. These interfaces will be studied in both ionic conditions: an ideal case with only calcium and hydroxide ions and a more realistic case with calcium, hydroxide and sulfate ions. The originality lies in the range of PCE chosen: we analyze the effect of the POE side chains length and density and also the modification of the anionic function. We select the following anionic functions: carboxylate as reference, dicarboxylate and phosphate. From this point of view, we aim to determine the PCE structure parameters which influence the adsorption and can enhance their resistance to competitive adsorption. The high fluidizing efficiency of the

comb-like superplasticizers must not overshadow their high costs. The ultimate goal is thus to understand how to minimize the added dosage by an optimization of the adsorption.

2. Materials and methods

2.1. Materials

2.1.1. The mineral interface

The first mineral studied is a natural crushed calcite supplied by OMYA (France). The BET specific surface area with N₂ has been determined after an outgassing at 200°C during 5 hours: $S_{\text{BET}}=0.7\pm 0.1\text{m}^2/\text{g}$.

The second mineral is a synthetic ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Ettringite was obtained by precipitation from solutions containing quasi-stoichiometric contents of burned CaO (for 12h at 1000°C) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in excess of deionized water (mass of water/mass of ettringite=20). The suspension was continuously stirred for three days at 23°C. The BET specific surface area with N₂ has been determined after an outgassing at 40°C during 20 hours: $S_{\text{BET}}=9.9\pm 0.3\text{m}^2/\text{g}$.

2.1.2. The solution

The adsorption measurements have been done in various solutions simulating the pore solution in a cement paste to test the sulfate competitive adsorption. In the case of calcite, the solutions were saturated with respect to calcium hydroxide and contained various sulfate concentrations: a known amount of Na₂SO₄ and 1.8g of CaO was added to 1L of deionized water. After stirring, the solution was then filtered and mixed with calcite to attain a liquid-to-solid ratio of 0.34.

In the case of ettringite, the pore solution is directly the solution in which ettringite was prepared. It initially contained a slight excess of CaO as initial reagent to reach a final calcium concentration about 3mmol/L. In other words ettringite was not filtered and dispersed in a new solution. It allows having a well dispersed suspension of ettringite with a liquid-to-solid ratio of 20. The sulfate ions were added by dissolving a known amount of Na₂SO₄. The ionic conditions were then determined by atomic emission spectroscopy (ICP OES, Varian Vista Pro) and were given in Table 1.

Table 1: Ions concentration and pH for pore solutions used in the study and ξ -potential of both interfaces

| Mineral phase | [SO ₄ ²⁻] (mmol/L) | [Ca ²⁺] (mmol/L) | pH ⁽¹⁾ | ξ -potential (mV) ⁽²⁾ |
|---------------|---|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| Calcite | 0 | 22±1 | 12.5 | 18±2 |
| | 30±2 | 20±1 | 12.6 | -2±2 |
| | 60±3 | 15±1 | 12.7 | |
| | 120±5 | 12±1 | 12.7 | |
| Ettringite | 0 | 3±0.1 | 10.8 | 26.5±5 |
| | 18.5±0.5 | 3±0.1 | 10.6 | -17.5±10 |
| | 75±3 | 3±0.1 | 10.6 | |
| | 135±5 | 3±0.1 | 10.6 | |

⁽¹⁾ Calculated with Phreeqc software [31] according the phase and solution composition.

⁽²⁾ Measured values given for an equivalent pore solution in [17] for calcite and [18] for ettringite.

2.1.3. Comb-like superplasticizers

In order to study the effect of the PCE structure (i.e. side chains density and length), four carboxylate PCE were synthesized by a living/controlled radical polymerization technique (RAFT) of PEO methacrylate and methacrylic acid with the same polymerization degree (DP=50) [32]. The length of the side chains was set at a value of 1100g/mol (coded s, z = 25) and 2000g/mol (coded m, z = 45). Then the chosen grafting degrees ($y/(x + y)$)= XX %mol) were 20%, 33% and 40%. Codes for PCE are given in table 2. Concerning the effect of the anionic function, the first letter of the PCE code refers to the anionic function: C for carboxylate, D for dicarboxylate and P for phosphate (see Table 2 and Figure 1). To easily compare the specific effect of the function, the global charge density of these polymers was set to be equal to that of a 33% grafting degree PCE used as reference. The dicarboxylate PCE was synthesized by radical conventional polymerization of α -allyl- ω -methoxy poly(ethylene glycol) and maleic anhydride thanks to the protocol described in [33]. Maleic anhydride and allylic type monomers are known to provide alternated copolymers due to charge transfer complexes formation while polymerization process [34]. The molar ratio of the allyl compound to maleic anhydride was chosen as 1:1. The phosphate PCE was synthesized by radical conventional polymerization using ethylene glycol methacrylate phosphate and POE methacrylate. All PCEs were characterized by aqueous GPC with a Waters GPC separation module using 3 Waters Aquagel columns (OH40, OH40 and OH30) heated at 35°C. Detection was achieved using a Waters 2410 Refractive Index detector at 35°C. Eluent was 0.1N NaNO₃, 0.01N NaH₂PO₄ with pH 8-9 adjusted by NaOH. The determination of the molecular weights was determined relatively to a calibration using PEO standards. All the characteristics

of the studied superplasticizers are indicated in Table 2. The molar masses were calculated thanks to the structure and the degree of polymerization. Assuming that the phase diagram proposed by Gay and Raphael [35] accounting for the structural parameters of comb-like polymer in a good solvent could be applied for the PCE studied, all the polymers we studied could resemble a wiggling worm in solution more or less flexible (regime Flexible Backbone Warm or Stretched Backbone Worm) (Figure 2). It is worth noting that this diagram has been established for non-charged polymers. This point will be discussed in a next part.

Table 2: Structure and properties of the different PCE studied. For the code, the first letter refers to the anionic function, the two numbers to the molar grafting degree of side chains and the last letter to the side chains length as described in the text. The weight average molecular weight (M_w) and polydispersity (DPI) have been measured according to the protocol described in the text.

| Codes | Function | x : y | Charge Density (mmol/g) | M_w (g/mole eq POE) | DPI |
|-------|---------------|---------|-------------------------|-----------------------|-----|
| C20s | Carboxylate | 4 : 1 | 2.77 | 10500 | 1.2 |
| C33s | | 2 : 1 | 1.78 | 16100 | 1.2 |
| C33m | | 2 : 1 | 0.93 | 28200 | 1.3 |
| C40s | | 1.5 : 1 | 1.22 | 17900 | 1.2 |
| D50s | Dicarboxylate | 1 : 1 | 1.67 | 15600 | 2.1 |
| D50m | | 1 : 1 | 0.93 | 22600 | 2.0 |
| P50s | Phosphate | 1 : 1 | 1.51 | 36400 | 2.6 |
| P50m | | 1 : 1 | 0.87 | 42500 | 1.9 |

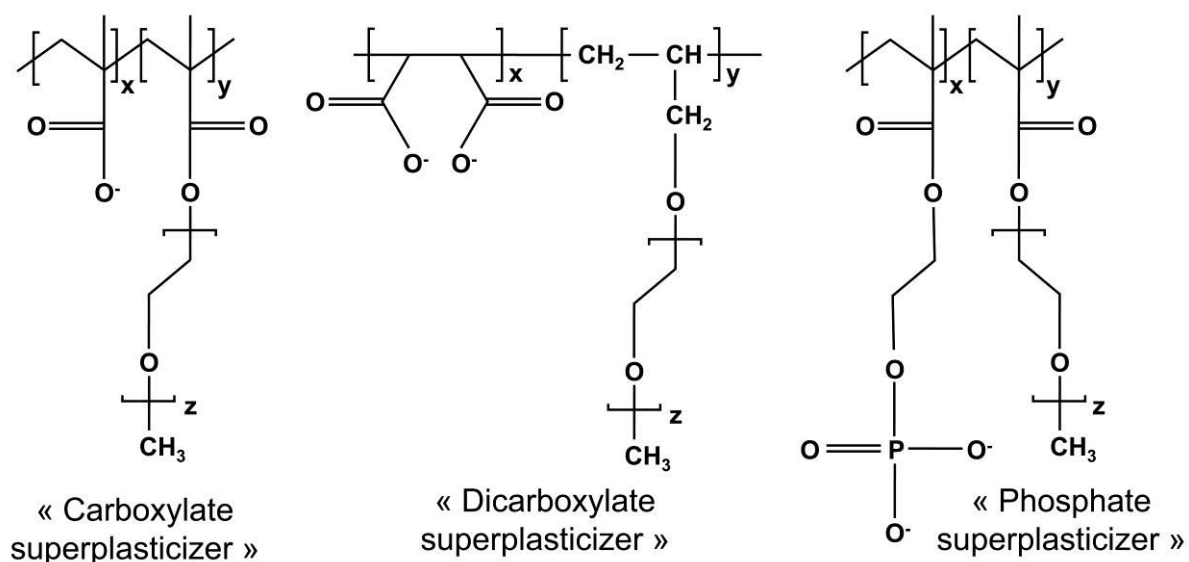


Figure 1: Chemical structure of the studied superplasticizers

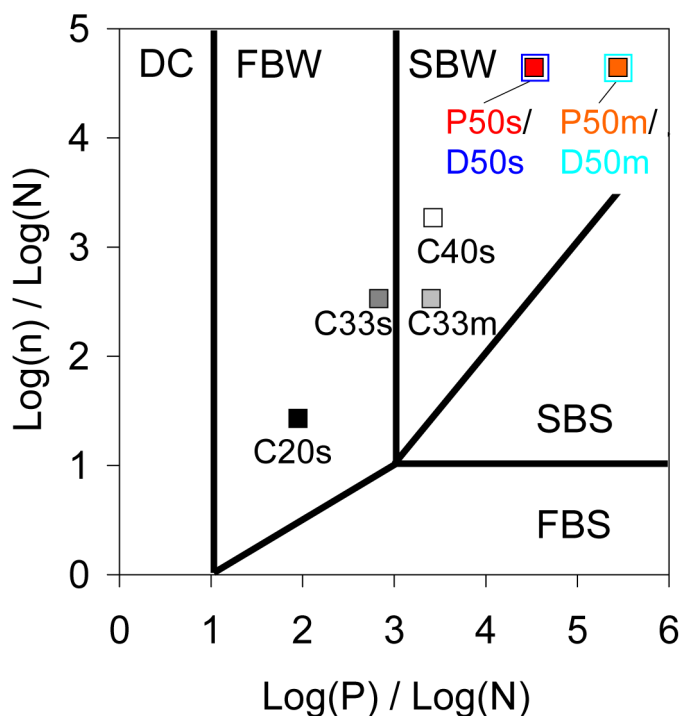


Figure 2: Behavior of comb-like polymer in good solvent (adapted from [35]); Polymers are made of n segments, each containing N monomers along the backbone and P monomers in a side-chain (FBW-SBW: Flexible/Stretched Backbone Worm, FBS-SBS : Flexible/Stretched Backbone Star, DC: Decorated chain)

2.2. Methods

2.2.1. Binding power of the PCE charged functions with calcium ions

The experiments were carried out in a medium consisting of a solution of a background electrolyte ($\text{NaNO}_3 = 0.170 \text{ mol/L}$). The initial solution is saturated with respect to calcium hydroxide and contains a background electrolyte ($\text{NaNO}_3 = 0.170 \text{ mol/L}$). This constitutes the reference solution. Various amounts of PCE, 10mg of calcium hydroxide and 10mL of the reference solution were then introduced in 12mL Nalgene tubes. These tubes were kept closed to avoid carbonation and mixed during 48h. The suspensions are then filtrated through $0.2\mu\text{m}$ PTFE filter. Calcium and sodium concentrations were determined by Atomic Emission Spectrometry and compared to the values measured for the reference solution. The standardization was carried out with own made standards containing all the ions present together in order to re-build the same matrix as in the samples. All standards and samples were acidified by hydrochloric acid to avoid carbonation. Each sample was analyzed three times, which allows us to estimate the error on the concentration. The pH of all suspensions was checked with a Tacussel Minisis 8000 pH-meter and a Radiometer Analytical high

alkalinity combined pH electrode (Ag/AgCl) XC 250. Standardization was carried out with buffer solutions at pH 7, 10 and 12.

A small part of the solution was removed, acidified with H_3PO_4 , and then analyzed by a carbon analyzer (TOC V_{CPN} Shimadzu) in order to determine the PCE concentration in each solution.

2.2.2. Adsorption isotherm measurements

For calcite, the paste was prepared by mixing calcite, a buffer of solid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a synthetic solution (with or without sulfate ions as described in Table 1) and a defined amount of superplasticizer with a Waring blender at 5000 rpm during 2 minutes. The total equilibration time was 5 minutes. The calcite surface concentration was then $2.0 \pm 0.3 \text{ m}^2/\text{mL}$ (a liquid-to-solid ratio of 0.34). The dosage of superplasticizer varies from 0 to 0.15w% which allows an adsorption corresponding to $0\text{-}2.2 \text{ mg}/\text{m}^2$ (considering a total adsorption). To test the sensitivity to sulfate concentrations, the dosage was set at 0.125w% and we varied the ionic conditions according to Table 1. Without sulfate, this dosage allows reaching the adsorption plateau and giving a PCE equilibrium concentration of 1500 – 2100mg/L depending on the structure.

For ettringite, a suspension was prepared by mixing ettringite in its synthesis solution with or without Na_2SO_4 and a defined amount of superplasticizer. The suspension was continuously stirred during 4 hours at 23°C. The ettringite surface concentration was then $0.495 \pm 0.015 \text{ m}^2/\text{mL}$ (a liquid-to-solid ratio of 20). The dosage of superplasticizer is 0-3w% which allows an adsorption corresponding to $0\text{-}3 \text{ mg}/\text{m}^2$. To test the sensitivity to sulfate concentrations, the dosage was set at 3w% and we varied the ionic conditions according to Table 1. Without sulfate, this dosage allows reaching the adsorption plateau and giving a PCE equilibrium concentration of 800 – 900mg/L depending on the structure.

The paste or the suspension was centrifuged at 9000rpm during 5 minutes to recover the supernatant and we filtered it on $0.2 \mu\text{m}$ PTFE filters. The PCE adsorption onto the mineral particles was determined by measuring the residual concentration of polymer in the liquid phase of the suspensions or pastes (depletion method). The filtered supernatant was acidified with H_3PO_4 . The total organic carbon of the supernatant was then measured by using a carbon analyzer. The amount of adsorbed PCE is therefore deduced from the difference between the supernatant after solid contact and the initial solution prepared before the solid addition.

2.2.3. Adsorption isotherms representation.

For industrial convenience, the adsorption isotherms are often plotted as a relationship between adsorbed and added amounts. It permits to link directly the dosage to the adsorbed amount and consequently to the fluidity: the higher the adsorption, the higher the fluidity. The true representation of an adsorption isotherm is the relationship between the adsorbed amount and the amount remaining in solution. The adsorption is a surface-dependent process so it is better to show the adsorption in mass adsorbed per surface unit (i.e. mg/m^2).

The Langmuir model is often used to fit the experimental data because of its simplicity. It is written:

$$Q_{\text{ads}} = Q_{\text{plateau}} \times \frac{K \times c}{1 + K \times c} \quad (1)$$

With Q_{ads} the amount adsorbed, Q_{plateau} the maximum adsorbed amount, K the equilibrium constant as the ratio of adsorption and desorption rates k_a and k_d (the rates are equal at the equilibrium) and c the equilibrium concentration in solution. Four hypotheses have been formulated by Irving Langmuir in the case of gas adsorption on a solid surface which contains a defined number of adsorption sites as quoted by Zuyi [36]:

- (i) There is an equilibrium between adsorbed molecules on the solid surface and molecules free in the gas phase.
- (ii) Adsorbed molecules form a localized monolayer (i.e., one molecule can occupy only one adsorption site of the surface and inversely).
- (iii) The solid surface is energetically homogeneous (i.e., every adsorption site is equivalent).
- (iv) Lateral interactions in the monolayer are neglected (i.e., the ability of the molecule to adsorb is independent of whether the neighboring sites are occupied).

The Langmuir hypotheses are far away from the case of polyelectrolyte adsorption on a solid interface. The second hypothesis (ii) is not respected because the polyelectrolyte adsorption involves potentially several anchoring functions of the same polymer which may be attracted by the apparent positive charge of calcite or ettringite. Finally the last Langmuir hypothesis (iv) is not verified with polyelectrolyte adsorption: polymers can interact with their neighbours. Increasing the polymer adsorption rate induces an effect of excluded volume of the lateral chains which impedes the chain coming close together. This negative entropic contribution also increases with higher adsorption rates.

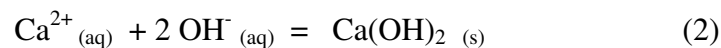
However this model is often used even if the hypotheses do not fit well with the real system. Indeed it well describes the shape of an adsorption isotherm with only two parameters: the equilibrium constant K and the adsorption plateau value Q_{plateau} .

A key point to understand and improve the adsorption is to quantify the affinity of the polymer for the surface. The affinity of a polymer lies in the propensity to adsorb onto surface for a small amount remaining in the bulk solution that is to say at a low dosage. In the literature the affinity is defined either by the slope of linear part of the beginning of the isotherm curve or by the Langmuir equilibrium constant K . The slope of the isotherm regardless of the plateau value allows adjusting the superplasticizer dosage in order to obtain the targeted amount of adsorbed polymer and thus the specified fluidity. However by analyzing the Langmuir equation (1), the slope of linear part results from the product of the equilibrium constant K and the plateau value Q_{plateau} (slope = $K * Q_{\text{plateau}}$, considering $K * c \ll 1$ that is to say at very low polymer dosages). Thus the slope of the first part of isotherm gives a false estimation of the affinity when the adsorption isotherms do not have the same plateau value. In the present paper, the analysis of the results was based on the Langmuir equilibrium constant K and the plateau value Q_{plateau} .

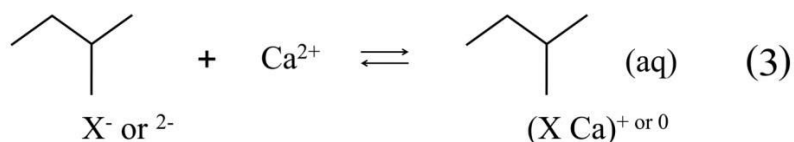
3. Results

3.1. Comparison of the calcium binding power of the different PCE studied

In accordance with the ability of the different PCE anionic functions to “complex” calcium ions, the solubility of portlandite increases with the addition of PCE. As a consequence, the addition of various amounts of PCE to a suspension of calcium hydroxide gives rise to an increase of calcium concentration measured by ICP, according to:



$(\text{Ca}^{2+})(\text{OH}^{-})^2 = K_s$ is the solubility constant of portlandite where (Ca^{2+}) and (OH^{-}) are respectively the activities of Ca^{2+} and OH^{-} in solution with $(\text{Ca}^{2+}) = \gamma_{\text{Ca}}[\text{Ca}^{2+}]$ and $(\text{OH}^{-}) = \gamma_{\text{OH}}[\text{OH}^{-}]$.



With X = anionic function of PCE i.e. a carboxylate/phosphate/dicarboxylate function.

For a same amount of PCE anionic functions added, the stronger the binding power of the anionic function with calcium, the more the equilibrium (2) is displaced toward the right side and higher the measured calcium concentration is. To avoid the effects of the variation of the

ionic strength and then the variation of the activity coefficient γ due to the addition of PCE, the experiments were carried out in a medium consisting of a solution of a background electrolyte ($\text{NaNO}_3 = 0.170 \text{ mol/L}$) at high ionic strength (Ionic strength = 0.24M). Under these conditions the ionic strength can be assumed to be always constant and the initial calcium concentration without PCE is: $[\text{Ca}] = 27.8 \text{ mmol/L}$. The pH was measured and found to be equal to 12.65 ± 0.05 . ΔCa is the increase of calcium concentrations experimentally measured by ICP between the final solution and the reference solution. It accounts for the amount of calcium bound by PCE. Figure 3 allows then to compare the ability of the different chelating function to bind with calcium ions. Note that the charge density (which obviously accounts for the function density) is similar with C33s, D50s and P50s (respectively 1.78, 1.67 and 1.51 mmol/g). From this Figure we can conclude that, as expected, both phosphate and dicarboxylate PCE are more able to bind with calcium than C33s. Their binding power is approximately the same as that of C20s which is ~ 1.8 times more charged.

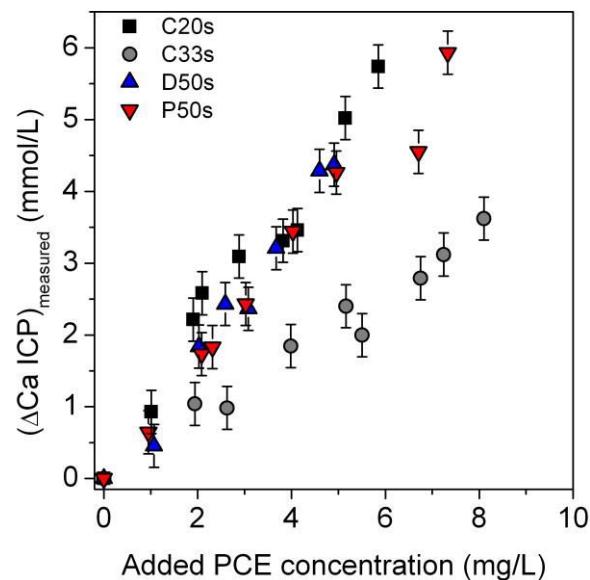


Figure 3: Increase of the solubility of the portlandite as a consequence of the calcium binding power of the different PCE.

3.2. PCE adsorption

3.2.1 Adsorption of PCE in absence of sulfate

The adsorption of the different PCE on both surfaces, calcite and ettringite, have been compared first without sulfate. The adsorption isotherms are presented in Figures 4, 5 and 6. They were fitted according to the Langmuir isotherm in order to extract the values of Q_{plateau} and K , the Langmuir equilibrium constants as defined in Eq 1.

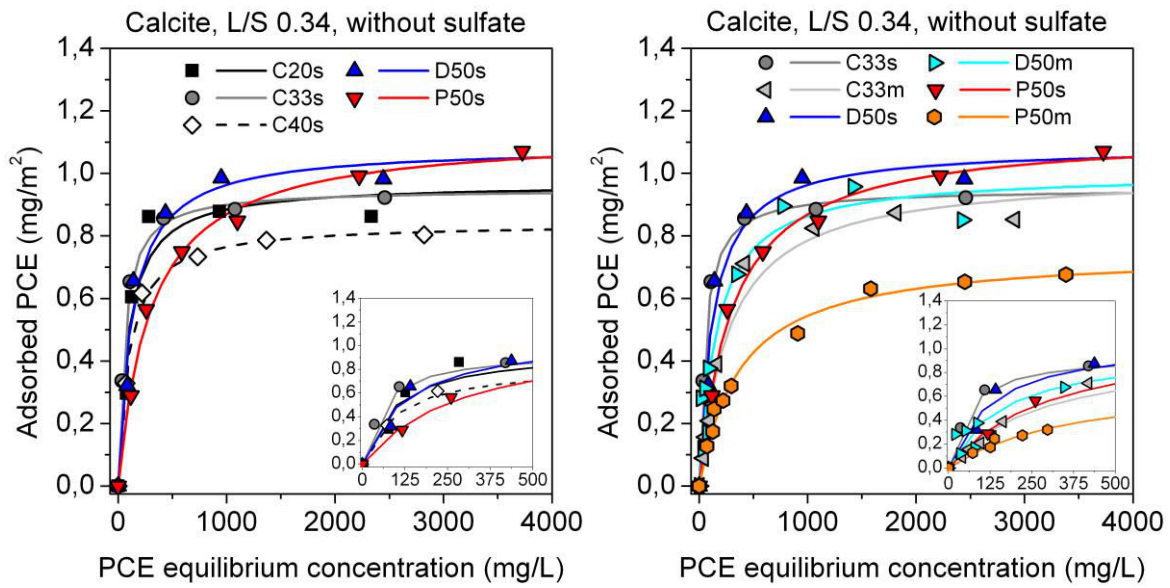


Figure 4 (left): Adsorption isotherm on calcite without sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).

Figure 5 (right): Adsorption isotherm on calcite without sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).

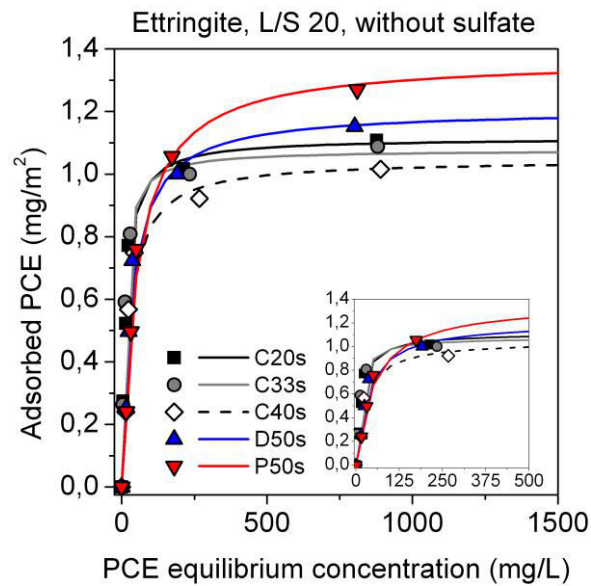


Figure 6: Adsorption isotherm on ettringite without sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).

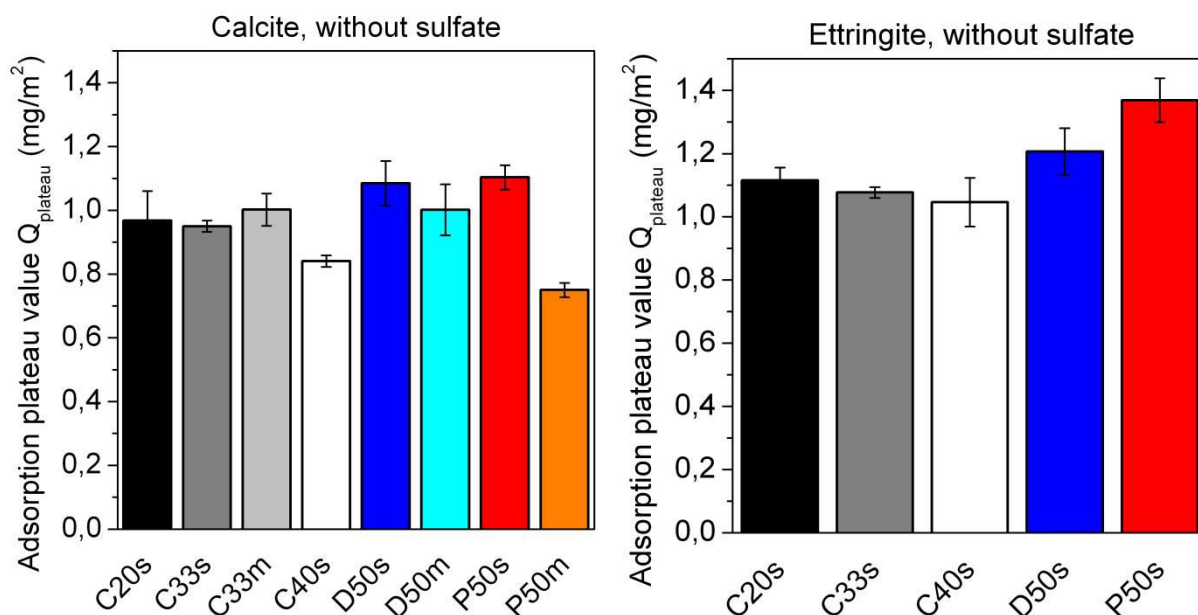
3.2.1.1. The adsorption plateau value Q_{plateau} 

Figure 7 (left): Fitted values of the adsorption plateau Q_{plateau} (see Eq. (1)) from the experimental data on calcite.

Figure 8 (right): Fitted values of the adsorption plateau Q_{plateau} (see Eq. (1)) from the experimental data on ettringite.

The values of Q_{plateau} for the different PCE expressed in mg/m^2 are plotted on Figure 7 for calcite and Figure 8 for ettringite. The main conclusion is the roughly unique Q_{plateau} ($1 \pm 0.1 \text{ mg/m}^2$) value regardless of the anionic chemical function, the grafting degree, the length of the POE side chains (varying from 1100 to 2000g/mol) and the charge density of the comb polymer. This value is also consistent with other data published by De Reese [37] or Comparet [7] who respectively found a Q_{plateau} of ~ 1.2 and $\sim 1 \text{ mg/m}^2$ under similar conditions (polycarboxylate adsorption onto calcite in presence of calcium ions at alkaline pH). Flatt also concluded [2] that the structure of comb-polycarboxylate (grafting density and side chains length) has a minor effect on the plateau value in those favourable conditions. It is worth noting that a similar Q_{plateau} value ($1.2 \pm 0.15 \text{ mg/m}^2$) is also obtained when using ettringite instead of calcite and again irrespective of the PCE chemical structure. This slight higher plateau obtained with ettringite is attributed to the surface concentration (m^2/mL) that is 4 times higher in the case of calcite ($\sim 2 \text{ m}^2/\text{mL}$) than with ettringite ($0.5 \text{ m}^2/\text{mL}$). Indeed the effect of surface concentration was evaluated with calcite suspensions in a preliminary work (not published): when decreasing its surface concentration from 2 to 0.7 and $0.23 \text{ m}^2/\text{mL}$, Q_{plateau} is multiplied respectively by 1.11 and 1.26. According to these data, the surface concentration effect on the adsorption plateau which is generally attributed to the polymer polydispersity [38], accounts for an increase of 15-20% in the case of ettringite, that is to say

the difference that is measured. The absolute values of the plateau on ettringite are consistent with the literature. Typical values obtained on ettringite are between 0.1 and 3mg/m² [9-12, 30], the range of variation is large but it strongly depends on the preparation of ettringite suspension (e.g. dried before adsorption and redispersed - directly synthesized in presence of polymer or not [8]...) and on ionic conditions.

A more detailed examination of these values however shows a slight higher Q_{plateau} for phosphate P50s and dicarboxylate in a less extent and especially with ettringite, and a systematic slight decrease of the plateau when the lateral chain length is increased. It is more significant in the case of phosphate.

3.2.1.2. The affinity: K value

The values of the affinity, the K constant in Langmuir isotherm of the different PCE are plotted on Figure 9 for calcite and Figure 10 for ettringite.

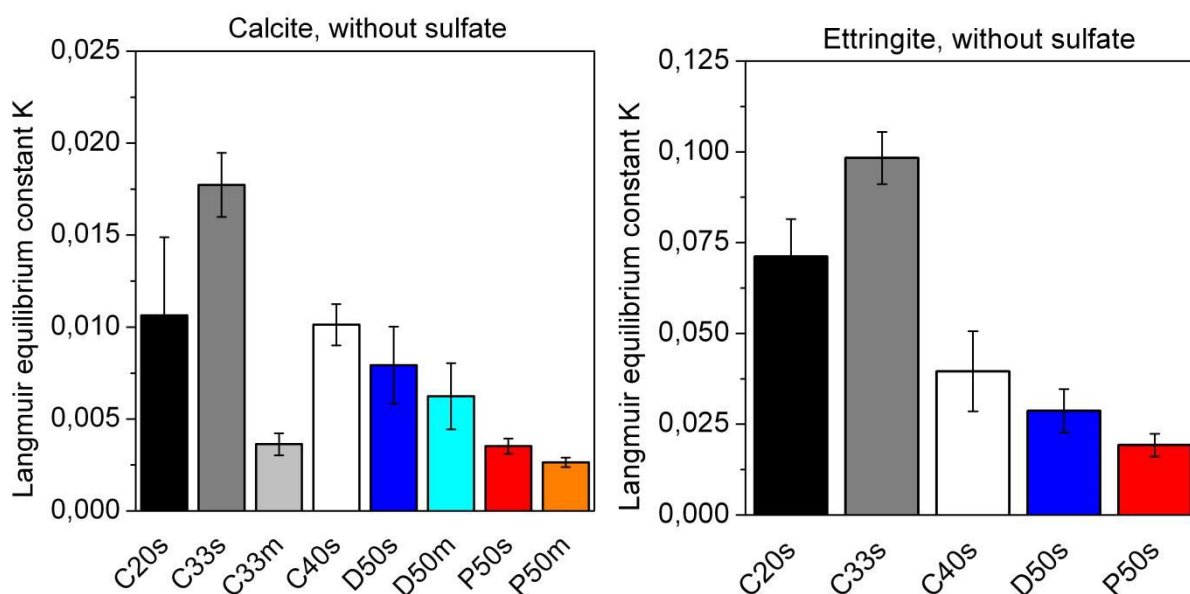


Figure 9 (left): Fitted values of the Langmuir equilibrium constant K (see Eq. (1)) from the experimental data on calcite.

Figure 10 (right): Fitted values of the Langmuir equilibrium constant K (see Eq. (1)) from the experimental data on ettringite.

The impact of the superplasticizer structure on the affinity (related to K) is also almost independent of the surface chemical nature by giving similar trends (Figure 9 and 10). However the affinity is 4 to 7 times higher with ettringite than with calcite as shown by the Langmuir equilibrium constant (Figure 9 and 10). One has to keep in mind the effect of the surface concentration (calcite~2m²/mL and ettringite=0.5m²/mL) on the adsorption. Our preliminary work with calcite suspensions showed a strong increase of K when the surface

concentration decreases: $K_{0,23\text{m}^2/\text{mL}} (=2.7 \times K_{2\text{m}^2/\text{mL}}) > K_{0,7\text{m}^2/\text{mL}} (=1.7 \times K_{2\text{m}^2/\text{mL}}) > K_{2\text{m}^2/\text{mL}}$. From these data we can expect that the constant K determined with calcite would be two times higher if the same surface concentration as ettringite was used. However despite this correction, the affinity of PCE with ettringite remains much higher than with calcite. Without sulfate, the PCE tested have then a good affinity for both the calcite and ettringite surfaces, especially when POE side chains are small. For PCE dosages leading to an adsorption comprised between 0 and $0,75 \times Q_{\text{plateau}}$, we measured that almost all of the PCE macromolecules added ($\sim 80\%$) adsorb on the ettringite or calcite surfaces except for phosphate PCE with calcite.

3.2.2 Effect of sulfate addition on the PCE adsorption

The effect of addition of 60 mM and 75 mM of sulfate in solution on the adsorption of the different PCEs on respectively calcite and ettringite has been studied in the same way as without sulfate. Adsorption isotherms are presented on Figures 11 to 13. It is still possible to fit the experimental isotherms with the Langmuir equation and to extract the Q_{plateau} and the K values. The normalised values of Q_{plateau} , i.e. $Q_{\text{plateau, sulfate}}/Q_{\text{plateau, without sulfate}}$ and K , i.e. $K_{\text{sulfate}}/K_{\text{without sulfate}}$, are presented on Figure 14 (K) and 15 (Q_{plateau}) for calcite and ettringite.

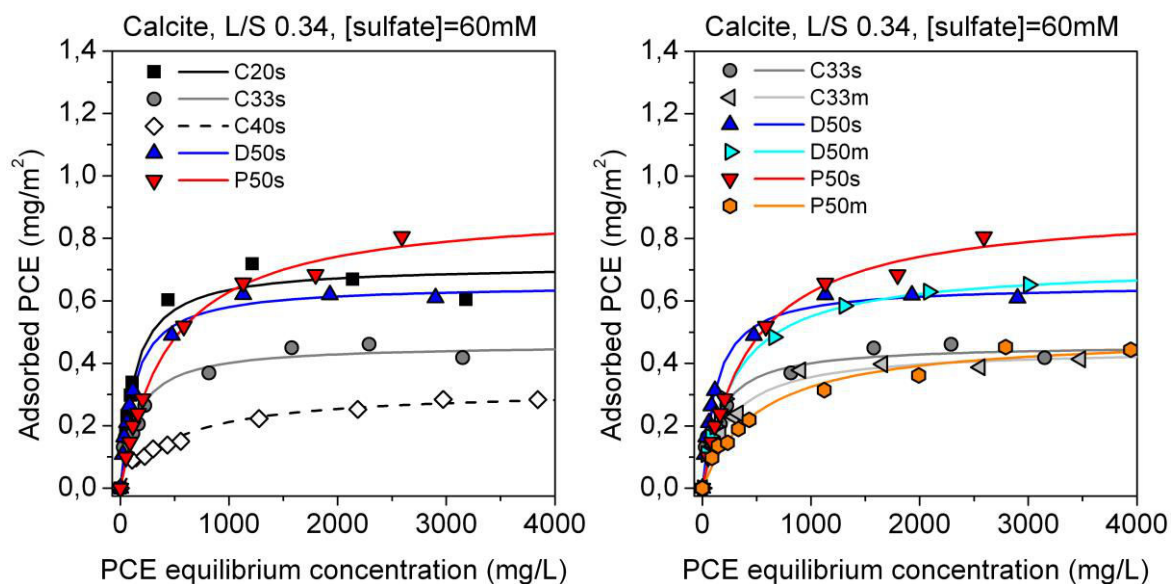


Figure 11 (left): Adsorption isotherm on calcite with 60mmol/L of sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).

Figure 12 (right): Adsorption isotherm on calcite with 60 mmol/L of sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).

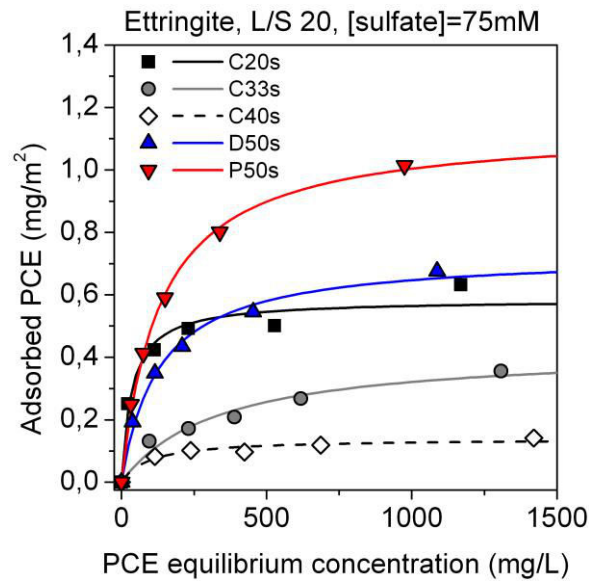
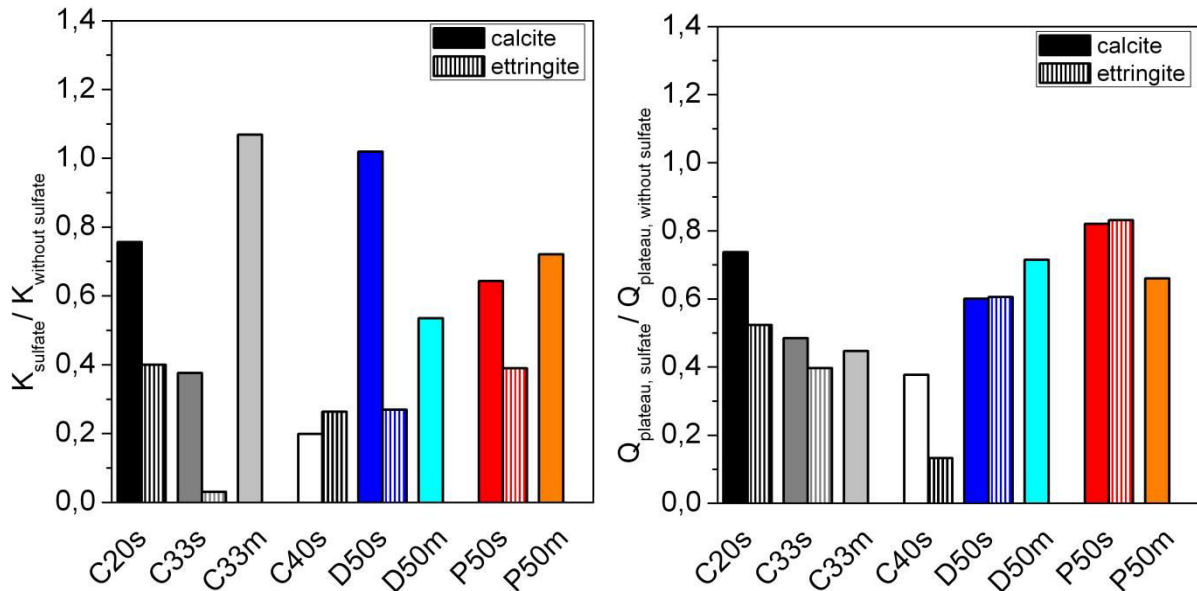


Figure 13: Adsorption isotherm on ettringite with 75mmol/L of sulfate. Lines represents the fits of the Langmuir isotherms (see Eq. (1)).



Figures 14 and 15: Another way to visualize the competitive sulfate effect on the PCE adsorption: affinity (left) and plateau values (right) determined with sulfate (60 or 75mmol/L) are normalized by the values obtained without sulfate. A ratio equal to 1 means there is no sulfate effect.

For the other sulfate concentrations, the full isotherm was not measured; the effect of sulfate was only estimated from the Q_{plateau} value. The evolution of the $Q_{\text{plateau, sulfate}}/Q_{\text{plateau, without sulfate}}$ ratio is presented on Figures 16 and 17 for calcite and ettringite respectively.

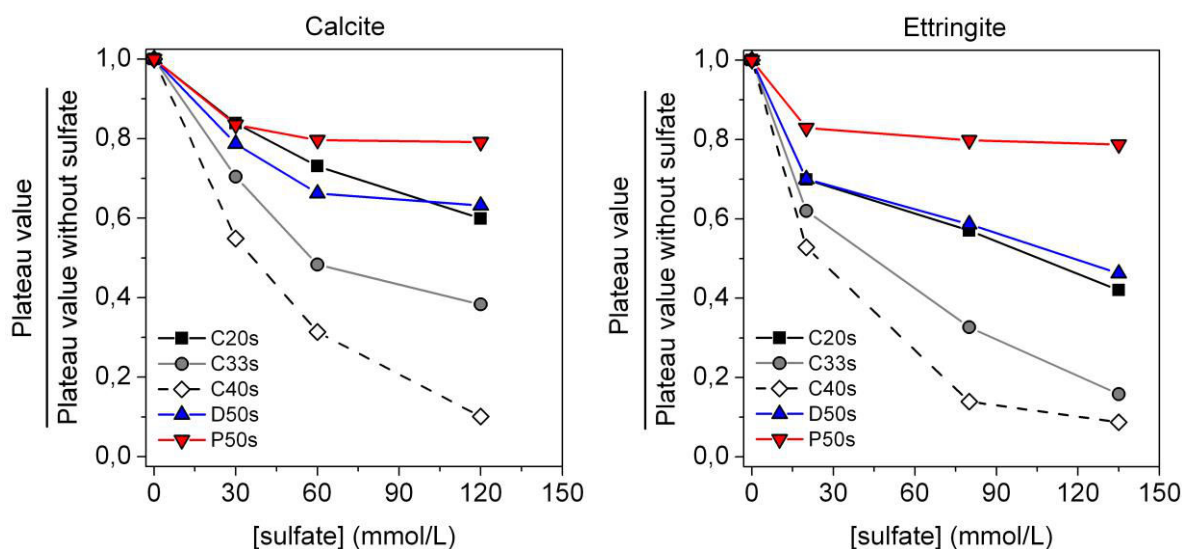


Figure 16 (left): Sulfate sensitivity of the normalized adsorption plateau value on calcite with various sulfate concentrations (water-to-solid ratio 0.34). The initial dosage is 0.125w%/calcite.

Figure 17 (right): Sulfate sensitivity of the normalized adsorption plateau value on ettringite with various sulfate concentrations (water-to-solid ratio 20). The initial dosage is 3w%/ettringite.

Figures 11 to 15 show how the addition of sulfate ions reduces the adsorption plateau. Except for the phosphate polymer P50s, the decrease of the adsorbed amount at the adsorption plateau is more pronounced with ettringite than with calcite. Again a part of this difference could be attributed to the surface area concentration 4 times lower with ettringite as with calcite suspensions. Nevertheless we have also to keep in mind the stronger electrostatic and specific interaction of sulfate ions with ettringite than with calcite. This is highlighted on ettringite by the inversion of its apparent charge [20] in comparison with the sulfate-calcite interactions. Hence sulfate ions should compete more efficiently with carboxylate PCE for the adsorption on ettringite than on calcite.

Polyelectrolyte adsorption on calcite as on ettringite is strongly reduced when adding sulfate ions:

- (i) Both plateau adsorption (Q_{plateau}) and affinity (K) decrease in presence of sulfate.
- (ii) Adsorption on ettringite seems to be more sensitive to sulfate addition.
- (iii) The sensitivity towards sulfate is strongly dependant on the chemical structure of the polyelectrolyte according to $P50s < D50s \sim C20 < C33s < C40s$
- (iv) The sensitivity towards sulfate is well correlated with PCE ability to complex calcium ions: the more able PCE to bind with calcium appears to be more resistant to competitive sulfate adsorption. On contrary PCE adsorption parameters measured without sulfate do not allow predicting sulfate effect on PCE adsorption. Indeed, PCE

sulfate sensitivity is not correlated with the affinity (K) measured for surfaces without sulfate (the P50s case supplies a relevant example).

4. Discussion

4.1 The key role of the PCE chemical structure in the competition with sulphate

For an equivalent charge density, “classical” PCE are much more sensitive to sulfate ions than dicarboxylate PCE, or phosphate PCE that is the PCE the less sensitive to sulfate. This point has to be compared with the specific interaction (also called complexation) binding calcium ions and PCE anionic functions. From the experimental data reported in part 3.1 we concluded that the PCE binding power does not only result from the charge density: the chemical function but also the polymer architecture as the carboxylate neighborhood act on the ability of the carboxylate function to bind with calcium ions. These results well agree with previous experimental or simulation results already published [39-41]. It is then worth noting that the same trends are observed with the PCE adsorption. This shows that the calcium-carboxylate interaction is likely a first order parameter for the calcium mediated PCE adsorption onto negatively charged surface.

As often reported [2, 7, 24, 26] the grafting ratio decrease makes the PCE more resistant to sulfate in the adsorption process in accordance with stronger electrostatic/specific attractive interactions between the PCE and the surface.

This latter effect was particularly studied by Flatt and coworkers [19, 20, 22] who computed a sulfate sensitivity parameter (SSP) of the PCE describing the influence of sulfate on yield stress as a consequence of reducing PCE adsorption. According to this model increasing the grafting ratio leads to have a more sensitive PCE in agreement with our findings. However this model does not allow predicting the effect of a modification of the carboxylate functions distribution along the backbone for a same global grafting ratio [6] or the modification of the chemical function (carboxylate/dicarboxylate/phosphate) as studied here. Regarding the effect of the anionic function, our results on both surfaces are in accordance with literature on cement [42] or inert system (calcite) [43]. Polymers with dicarboxylate were shown to be more efficient and less sensitive to sulfate ions as shown by Habbaba [44]. Pourchet [6] also reveals that the distribution of the COO^- along the backbone is of great importance: for a same global charge, the closer the functions are, the less sensitive to sulfate ions the polymers are. Thus the vicinity of carboxylate functions in the maleate monomer leads to reduce the competitive sulfate adsorption when dicarboxylate D50s is used instead of the “classical”

PCE C33s although they have similar global charge density and the same POE side chains length. Finally regarding the adsorption plateau value phosphate polymer P50s is the best candidate to compete with sulfate ions. In that case the two charges of the phosphate function are again very close from each other, and the P-O group is known to be a better complexing agent inducing specific effect [43]. In this way a diphosphonate polymer synthesized by Fan [29] was found to provide no variation of the adsorption with various sulfate concentrations. Furthermore the longer distance separating the anchoring phosphate function from the backbone could give rise to a flexibility allowing to reach the obstructed surface as shown for PCE superplasticizers [45], even if it also leads to negative entropic contribution once adsorbed.

Another hypothesis could be advanced to explain these results: the proximity of the negative charges for both the dicarboxylate and phosphate polymers could make these PCE backbone more rigid (Figure 2, regime SBW: Stretched Backbone Worm) as a consequence of electrostatic repulsion. Thus, the entropy loss associated to the polymer adsorption in connection with the decrease of conformations when the polymer is adsorbed, could be lower for these polymers enhancing their adsorption.

4.2 Effect of sulfate ions on the PCE affinity for adsorption (K)

In a practical case and to avoid sedimentation at high adsorption, the polymer dosage is often not high enough to reach the saturation and then the PCE affinity (K) for the surface is also an important parameter. As previously said the slope of the first part of isotherm curve allows predicting the dosage to obtain the target adsorption level giving rise to the initial expected fluidity. We saw that at low PCE dosages ($Kc \ll 1$) the slope is related to both the affinity K and Q_{plateau} according to $\text{slope} \approx Q_{\text{plateau}} \cdot K$.

Concerning the effect of sulfate on the PCE affinity for the calcite/ettringite surfaces, we observed the same general trends as reported for the Q_{plateau} :

(i) Again the affinity of the polymer for the ettringite surface is much more sensitive to sulfate addition than for the calcite for the reasons previously evoked (strong electrostatic/specific attractive interaction between sulfate and ettringite). Nevertheless the PCE affinity remains higher for ettringite than for calcite even in presence of sulfate (2-3 times higher than for calcite under experimental conditions). It is worth noting that this is even more pronounced for the phosphate polymer: in that case $K_{\text{ett}} \approx 4.5 \cdot K_{\text{calcite}}$. Hence this can make this polymer more sensitive to the amount of tricalcium aluminate present in cement and more difficult to dose in a concrete formulation.

(ii) The affinity decrease, due to the competitive sulfate adsorption, is reduced either by increasing the number of carboxylate functions and then decreasing the grafting ratio or by replacing carboxylate function by a dicarboxylate or a phosphate function while the charge density remains the same. This behavior can be explained by the same reasons as mentioned in the previous part.

In conclusion the substitution of the anionic functions (mainly by PO_4^{2-} or by two vicinal COO^-) even with a high grafting ratio supplies an improvement toward the sensitivity to sulfate concentrations and consequently to cement variations. It provides a technological solution to solve the “sulfate incompatibility problem” encountered with “classical” polycarboxylate superplasticizers. Nevertheless as a negative point, the phosphate polymer has a low affinity and an upper adsorption on ettringite suggesting a potential selectivity for aluminate phases in comparison with other polymers.

4.3. Fluidizing efficiency of the comb-like superplasticizers

The previous analysis of the adsorption isotherms shows that it is possible to enhance the superplasticizer adsorption by an optimization of comb PCE structure, and particularly its anionic function is a key factor. In order to verify that the adsorption behaviour well allows to predict the required PCE dosage to reach the targeted paste fluidity, a slump-flow test has been performed using a mini-cone (38mm lower and 20mm upper diameters and a height of 55mm) and with the same paste formulation i.e. calcite (liquid-to-calcite ratio 0.34) in a pore solution containing 60mmol/L of sulfate ions and saturated with respect to lime. The Table 3 shows the dosage needed to reach a target-fluidity of 150mm. We focused only on one side chains length of 1100g/mol. Two commercial admixtures, PEG diphosphonate [43] and polynaphthalene sulfonate, have also been tested to be compared with the comb-like superplasticizers.

First the comb-like superplasticizers need a lower dosage to reach the desired fluidity than the required dosage using a commercial PEG diphosphonate or naphthalene sulfonate. This demonstrates their intrinsic efficiency (except for C40s). Second for the carboxylate polymers (C20, C33 and C40), the required dosage depends on the grafting ratio in connection with the adsorption and sulfate sensitivity. The required dosage for C40s is more than two times higher than for C20s or C33s. Third the positive impact of the anionic function modification on its adsorption leads then to enhance the relationship fluidity/dosage: D50s and P50s are as good or better than C20s and C33s. The dicarboxylate polymer permits to reduce the dosage by 25% under experimental conditions nevertheless it is slightly sensitive to sulfate

concentration. The phosphate polymer requires the same dosage as the “best” carboxylate polymers. Indeed as demonstrated before it has a low affinity for the surface explaining why it is just as good as others. But its great advantage lies in its insensitivity to the sulfate concentration variations. It is worth noting that these experiments have been done on an inert system. One can imagine that the conclusions could differ with a real cementitious system. Indeed it was proved that the comb-like polymers impact the hydration, e.g. increase the specific surface area of ettringite formed during the workability period. This effect clearly depends on the PCE grafting ratio: the lower the PCE grafting ratio, the greater the PCE effect is [46]. This increase leads to rise the dosage as evoked by Flatt [2] and may probably depend on the nature of the anionic function in connection with its more or less strong interaction with the surface. From this point of view phosphate PCE might be interesting because of its weakest affinity for surfaces.

Table 3: Dosage to reach a slump of 150mm (mini cone test: 38mm lower and 20mm upper diameter and a height of 55mm) on a calcite paste (water-to-solid ratio 0.34) with 60mmol/L of sulfate ions with PCE and two commercial admixtures.

| Admixture | Dosage to reach a slump of 150mm (w%/calcite) | |
|-------------------|---|---------------|
| PCE | C20s | 0.028 ± 0.002 |
| | C33s | 0.030 ± 0.002 |
| | C40s | 0.070 ± 0.002 |
| | D50s | 0.021 ± 0.002 |
| | P50s | 0.028 ± 0.002 |
| PEG Diphosphonate | 0.033 ± 0.002 | |
| PNS | 0.130 ± 0.002 | |

5. Conclusion

The originality of our experimental study of comb-like polymers adsorption on an inert system with or without sulfate lies in the modification of the classical carboxylate anionic function.

- (i) The modification of the anionic function has a practical interest to optimize the dosage and the adsorption. The comb-like polymers with dicarboxylate or phosphate function are less sensitive or insensitive to the adsorption competition with sulfate ions making possible to use high grafting ratio with these polymers. In connection with their high

- grafting ratio, these polymers could then have a lower interaction with the cement hydration than carboxylate PCE with low grafting ratio.
- (ii) On both surfaces studied (calcite and ettringite) and chosen to be representative of the early age hydrating cement, the plateau adsorption value is very close but the PCE affinity for the ettringite surface is higher than for calcite. This is even more pronounced with phosphate polymer. This could make phosphate polymer dosage more sensible to the cement composition.
 - (iii) PCE adsorption on ettringite is even more sensitive to competitive sulfate adsorption than the PCE adsorption on calcite in connection with the strongest electrostatic and specific sulfate-ettringite attractive interaction.
 - (iv) As a consequence of the weak affinity of the phosphate polymer for both ettringite and calcite, phosphate PCE might less interfere with ettringite precipitation (morphology change), contrary to what is reported with “classical” PCE weakly grafted.
 - (v) The study of the grafting ratio and the length of the side chains gives results in accordance with other experimental or simulation works or predictive models.
 - (vi) Results without sulfate are not always correlated with the observed behaviour in the presence sulfate ions, however more representative of the real case. The PCE ability to adsorb in presence of sulfate seems to be more related to its ability to bind with calcium.

Acknowledgments

The authors are grateful to R. Flatt for his helpful comments and thank D. Perrey for the ICP analyses and her help in TOC measurements.

References

- [1] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cem. Concr. Res.*, 27 (1997) 37-50.
- [2] R.J. Flatt, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 144-208.
- [3] S. Hanehara, K. Yamada, Rheology and early age properties of cement systems, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 175-195.

- [4] H. Lombois-Burger, L. Guillot, C. Haehnel, Interaction between Cements and Superplasticizers, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2006, pp. 357-374.
- [5] J. Hot, N. Roussel, Influence of Adsorbing Polymers on the Macroscopic Viscosity of Concentrated Cement Pastes, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp. 223-233.
- [6] S. Pourchet, S. Liautaud, D. Rinaldi, I. Pochard, Effect of the repartition of the PEG side chains on the adsorption and dispersion behaviors of PCP in presence of sulfate, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 431-439.
- [7] C. Comparet, Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton., PhD thesis, Université de Bourgogne, France (2004).
- [8] J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cem. Concr. Res.*, 37 (2007) 537-542.
- [9] H. Uchikawa, Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, in: Conference in tribute to M. Moranville Regourd, Sherbrooke (Quebec) CANADA, 1994.
- [10] K. Yamada, S. Hanehara, Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics, in: 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, 2003.
- [11] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *J. Colloid Interface Sci.*, 323 (2008) 301-312.
- [12] C. Hirsch, Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation., PhD thesis, Technischen Universität München, Germany (2005).
- [13] L. Ferrari, L. Bernard, F. Deschner, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Characterization of Polycarboxylate-Ether Based Superplasticizer on Cement Clinker Surfaces, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 (2012) 2189-2195.
- [14] N. Mikanovic, C. Jolicoeur, Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 907-919.

- [15] Sakai, E., A. Kawakam, M. Daimon, Dispersion Mechanisms of Comb Type Superplasticizers Containing Grafted Poly(ethylene oxide)Chains, *Macromol. Symp.*, 175 (2001) 367-376.
- [16] N. Mikanovic, K. Khayat, M. Pagé, C. Jolicoeur, Aqueous CaCO₃ dispersions as reference systems for early-age cementitious materials, *Colloids Surf. A*, 291 (2006) 202-211.
- [17] S. Pourchet, I. Pochard, F. Brunel, D.I. Perrey, Chemistry of the calcite/water interface: Influence of sulfate ions and consequences in terms of cohesion forces, *Cem. Concr. Res.*, 52 (2013) 22-30.
- [18] M. Medala, C. Labbez, I. Pochard, A. Nonat, Ettringite surface chemistry: Interplay of electrostatic and ion specificity, *J. Colloid Interface Sci.*, 354 (2011) 765-770.
- [19] D. Marchon, U. Sulser, A. Eberhardt, R.J. Flatt, Molecular design of comb-shaped polycarboxylate dispersants for environmentally friendly concrete, *Soft Matter*, 9 (2013) 10719-10728.
- [20] R.J. Flatt, J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, I. Schober, L. Frunz, C. Plassard, E. Lesniewska, The role of adsorption energy in the sulfate-polycarboxylate competition, in: 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2009, pp. 153-164.
- [21] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase, *Cem. Concr. Res.*, 31 (2001) 375-383.
- [22] J. Zimmermann, C. Hampel, C. Kurz, L. Frunz, R.J. Flatt, Effect of Polymer Structure on the Sulfate-Polycarboxylate Competition, in: 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2009, pp. 165-184.
- [23] G.H. Kirby, J.A. Lewis, Comb Polymer Architecture Effects on the Rheological Property Evolution of Concentrated Cement Suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 (2004) 1643-1652.
- [24] D. Platel, Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment, PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, France (2005).
- [25] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cem. Concr. Compos.*, 29 (2007) 251-262.
- [26] M. Turesson, C. Labbez, A. Nonat, Calcium Mediated Polyelectrolyte Adsorption on Like-Charged Surfaces, *Langmuir*, 27 (2011) 13572-13581.

- [27] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Multi-method approach to study influence of superplasticizers on cement suspensions, *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011) 1058-1066.
- [28] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project), *Cem. Concr. Res.*, 38 (2008) 1197-1209.
- [29] W. Fan, N. Lequeux, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, Synthesis and application of polycarboxylate-based superplasticizers modified by bis-phosphonate groups, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Supplementary Papers, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp. 142-150.
- [30] W. Fan, F. Stoffelbach, J. Rieger, L. Regnaud, A. Vichot, B. Bresson, N. Lequeux, A new class of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizers with low sulfate sensitivity, *Cem. Concr. Res.*, 42 (2012) 166-172.
- [31] v. PHREEQC interactive, A computer program for speciation, 611 batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations. U.S. 612 Geological Survey (<http://water.usgs.gov/software>).
- [32] D. Rinaldi, T. Hamaide, C. Graillat, F. D'Agosto, R. Spitz, S. Georges, M. Mosquet, P. Maitresse, RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 47 (2009) 3045-3055.
- [33] J. Plank, B. Sachsenhauser, Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizers, *J. Adv. Concr. Technol.*, 4 (2006) 233-239.
- [34] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese, Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers, *Cem. Concr. Res.*, 40 (2010) 699-709.
- [35] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 94 (2001) 229-236.
- [36] T. Zuyi, C. Taiwei, On the Applicability of the Langmuir Equation to Estimation of Adsorption Equilibrium Constants on a Powdered Solid from Aqueous Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 231 (2000) 8-12.

- [37] J. de Reese, J. Plank, Adsorption of Polyelectrolytes on Calcium Carbonate – Which Thermodynamic Parameters are Driving this Process?, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 3515-3522.
- [38] M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, Polydispersity effects and the interpretation of polymer adsorption isotherms, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 18 (1980) 559-573.
- [39] U. Aschauer, D. Spagnoli, P. Bowen, S.C. Parker, Growth modification of seeded calcite using carboxylic acids: Atomistic simulations, *J. Colloid Interface Sci.*, 346 (2010) 226-231.
- [40] J. Plank, B. Sachsenhauser, Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution, *Cem. Concr. Res.*, 39 (2009) 1-5.
- [41] F. Molnar, J. Rieger, "Like-Charge Attraction" between Anionic Polyelectrolytes: Molecular Dynamics Simulations, *Langmuir*, 21 (2005) 786-789.
- [42] J. Plank, A. Brandl, N.R. Lummer, Effect of different anchor groups on adsorption behavior and effectiveness of poly(N,N-dimethylacrylamide-co-Ca 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate) as cement fluid loss additive in presence of acetone–formaldehyde–sulfite dispersant, *J. Appl. Polym. Sci.*, 106 (2007) 3889-3894.
- [43] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J.P. Guicquero, P. Le Perchec, Polyoxyethylene di-phosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 2545-2555.
- [44] A. Habbaba, A. Lange, J. Plank, Synthesis and performance of a modified polycarboxylate dispersant for concrete possessing enhanced cement compatibility, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129 (2013) 346-353.
- [45] S. Lv, H. Ju, C. Qiu, Y. Ma, Q. Zhou, Effects of connection mode between carboxyl groups and main chains on polycarboxylate superplasticizer properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128 (2013) 3925-3932.
- [46] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, M. Mosquet, J.P. Korb, Surface area measurement of C3A/CaSO₄/H₂O/superplasticizers system, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., A.C.I., 2012, pp.103-117.

II.2.2. Conclusions principales de l'article 2

La comparaison de l'adsorption des PCP sur les deux surfaces (calcite ou ettringite) a montré que l'effet de structure des polymères était globalement similaire avec les deux systèmes. Le plateau d'adsorption mesuré pour l'ettringite et la calcite est proche mais les PCP ont une plus forte affinité pour la surface de l'ettringite. Dans un ciment, la précipitation d'ettringite au jeune âge est donc une source importante d'adsorption des PCP : l'adsorption sera alors affectée par la variation de la composition minéralogique du ciment. La modification de la fonction ionique présente un intérêt pratique pour optimiser l'adsorption, réduire le dosage du PCP et sa sensibilité aux variations de la concentration en ions sulfate. Ainsi l'utilisation de PCP constitués de groupements fonctionnels dicarboxylate ou de groupements fonctionnels phosphate, ceux-ci ayant un effet encore plus prononcé, permet de réduire voire d'annuler la sensibilité de l'adsorption à la variation de la concentration en ions sulfate. De plus ce résultat est obtenu avec des polymères comparativement moins chargés que leurs homologues PCP-carboxylate donc générant potentiellement des effets secondaires moindres sur l'hydratation.

Références bibliographiques

- [1] C. Giraudeau, J.-B. D'Espinose De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems, *Journal of the American Ceramic Society*, 92 (2009) 2471-2488.
- [2] J. Plank, Z. Dai, N. Zouaoui, D. Vlad, Intercalation of polycarboxylate superplasticizers into C3A hydrate phases, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2006, pp. 201-213.
- [3] R.J. Flatt, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 144-208.
- [4] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1169-1176.

**Chapitre III. Développement d'une
méthodologie pour mesurer l'évolution de
l'aire interfaciale du système**

Comme présenté dans la partie introductive et confirmé dans le chapitre précédent, l'adsorption surfacique est une donnée importante pour comprendre la rhéologie et son évolution pendant la période d'ouvrabilité. L'adsorption surfacique est la quantité adsorbée de superplastifiants par unité de surface réelle. Dans la partie précédente, l'utilisation de systèmes particulaires inertes rendaient l'accès à la surface développée plus aisé. Cependant l'hydratation des phases aluminates pendant la période d'ouvrabilité conduit à une évolution temporelle significative de l'étendue de la surface. L'enjeu sur un système réactif consiste donc à la fois à bien quantifier l'étendue de la surface et aussi à suivre son évolution dans le temps. Dans un premier temps, suite à un examen de la littérature, les méthodes disponibles seront présentées. Deux techniques de mesure ont été choisies afin de pouvoir mesurer les surfaces et comparer les résultats obtenus. La mesure de l'adsorption surfacique pose deux questions majeures auxquelles il convient de répondre afin de confirmer la validité des techniques choisies. La nature chimique de la surface influence-t-elle la mesure de l'aire interfaciale ? Quel est l'impact de la présence d'adjuvants adsorbés sur la mesure de la surface ?

Nous nous centrerons sur la méthode BET par adsorption de N_2 et étudierons l'effet des pré-traitements nécessaires à la préparation des échantillons pour cette mesure. Ensuite la méthode par relaxométrie du proton de l'eau sera exposée par le biais d'un article sur la relaxivité des différentes surfaces d'un système cimentaire. Pour finir des résultats complémentaires sur la corrélation RMN/BET obtenus avec le système réactif $C_3A/CaSO_4/CaCO_3$ et sur l'impact d'adjuvants adsorbés sur la mesure RMN seront mis en avant.

III.1. Les méthodes disponibles pour mesurer la surface spécifique au jeune âge

Il est nécessaire de faire un point sur les différentes techniques pour mesurer la surface spécifique dont les valeurs sont exactes (d'un point de vue métrologique, c'est-à-dire coïncidant avec la valeur vraie) et représentatives de l'évolution au cours du temps. Ces techniques ont fait l'objet d'une revue de Thomas [1] dans le cas de pâtes de ciment durci ou encore d'une comparaison dans la thèse de Jaffel [2] pour suivre l'hydratation du gypse en plâtre : on trouve la sorption de gaz typiquement avec soit de l'eau ou de l'azote, la porosimétrie par intrusion de mercure, la diffusion aux petits angles de rayons X (SAXS) ou

de neutrons (SANS) et la résonance magnétique nucléaire. Chacune de ces techniques donnent des valeurs absolues différentes simplement par le fait qu'elles accèdent à une interface de la microstructure différente. C'est par exemple le cas de la BET azote ou vapeur d'eau : les molécules d'azote (aire transversale=0.162nm²) sont plus grosses que les molécules d'eau (aire transversale=0.105-0.125nm²) et ne peuvent pas entrer dans les pores de faible ouverture. Au contraire les molécules d'eau peuvent pénétrer dans l'interfeuillet de C-S-H si l'échantillon a été préalablement déshydraté. Dans ce cas, l'eau vient se mettre en site cristallin contrairement à l'azote justifiant les différences. Les valeurs absolues de surface spécifique sont ainsi très dépendantes de la technique de mesure comme le montre l'examen de la littérature fait par Jennings [3] dans le cas des C-S-H: de 55m²/g pour la sorption de N₂ jusqu'à 1000m²/g pour la RMN. Il est donc vain d'essayer de sélectionner une technique par rapport aux valeurs absolues alors que celles-ci sont relatives à la technique.

Mais la question sur leur capacité à mesurer la vitesse de création de surface au cours de l'hydratation reste ouverte. Parmi les techniques précitées, la mesure par sorption de gaz est une mesure point par point qui nécessite un stoppage de l'hydratation et une préparation de l'échantillon. Pour une mesure en continu, les techniques de diffusion aux petits angles et de relaxométrie RMN sont bien adaptées et ne nécessitent pas de préparation spécifique.

Le dernier critère ayant permis de finaliser le choix des techniques est leur accessibilité. La mesure par sorption de gaz est une technique très commune et accessible. La source synchrotron rend la diffusion aux petits angles bien moins accessible à opposer à la relaxométrie RMN qui est un appareil accessible et d'un coût relativement faible. Considérant ces différents aspects, nous avons décidé de sélectionner deux techniques afin de confronter les résultats : la mesure par sorption de gaz (BET N₂) et la mesure par relaxométrie RMN.

III.1.1. Sorption de gaz

La technique consiste à adsorber une monocouche de molécules de gaz sur la surface d'un matériau. La surface spécifique est donnée par :

$$S = \frac{N_m \sigma}{m}$$

Où S est la surface spécifique (m²/g), N_m est le nombre de molécules de gaz dans une monocouche, σ est l'aire transversale d'une molécule de gaz et m la masse de l'échantillon. Il est possible d'adsorber des molécules d'eau, de diazote et aussi de krypton. Les définitions, méthodologies et procédures expérimentales pour la détermination de la surface spécifique par physisorption gaz/solide peuvent être trouvées dans la publication de Sing [4]. La plupart

des études sur le ciment ont été faites avec du N_2 ou de l'eau [5]. Cependant comme le montre Odler [6], la valeur absolue dépend de la molécule qui va s'adsorber. Une autre importante caractéristique importante de cette technique est que l'échantillon doit être prétraité pour enlever toutes les molécules de gaz préalablement adsorbées. La plupart des études déjà publiées sont dédiées aux systèmes ayant été hydratés pendant plusieurs mois qui ont donc une vitesse de création de surface plus lente (voire même négligeable). Ces systèmes hydratés à long terme présentent l'avantage aussi d'avoir une faible quantité d'eau et donc une préparation plus facile. Peu d'études ont été faites sur la mesure de l'aire interfaciale au cours de la période d'ouvrabilité [7, 8]. Dans ce cas, cela nécessite de stopper l'hydratation, d'enlever toute l'eau contenue dans l'échantillon et ensuite de désorber toutes les molécules adsorbées à la surface par une étape appelée dégazage. Ainsi ces opérations peuvent détruire ou altérer les structures des hydrates conduisant à mesurer une surface erronée [9, 10]. Cette technique ne se révèle donc pas parfaitement adaptée pour la mesure en continu de l'évolution de l'étendue de la surface pendant la période d'ouvrabilité. Toutefois des stoppages de l'hydratation à échéances ponctuelles permettent de s'affranchir de cet inconvénient. Ainsi compte tenu des nombreuses étapes de préparation, une partie préliminaire à l'étude d'un système réactif a consisté en l'étude de l'effet des prétraitements (stoppage, séchage et dégazage) notamment sur l'ettringite qui sera l'hydrate majeur au jeune âge dans notre système réactif.

III.1.2. Relaxométrie RMN du proton de l'eau

Le principe de la relaxation magnétique nucléaire a été décrit par exemple par Jaffel [2]. Quand un champ magnétique externe est appliqué sur un matériau (ici contenant de l'eau), les spins nucléaires s'alignent dans la direction du champ. Suite à une impulsion radiofréquence externe, la résultante globale des aimantations élémentaires \vec{M} de la population de spins est mise hors d'état d'équilibre thermodynamique. A l'arrêt de cette excitation, le retour à l'état d'équilibre se fait progressivement. On appelle « relaxation magnétique nucléaire » le phénomène d'évolution d'un système de spins nucléaires vers un état d'équilibre thermodynamique avec un temps de relaxation qui va dépendre des interactions du spin avec son environnement. Le mouvement des spins est qualifié de précession libre et relaxation. Il peut être décomposé en deux processus caractérisés par un ou plusieurs temps de relaxation. La relaxation longitudinale (aimantation M_z) correspond au retour à l'équilibre énergétique du système de spins par transfert d'énergie entre les spins et l'environnement. La relaxation

transversale (aimantation M_{xy}) traduit la décroissance de la composante transversale liée au déphasage des aimantations nucléaires entre noyaux voisins. Cette décroissance transversale (T_2) est plus rapide que la composante longitudinale (T_1) et est donc plus adaptée pour notre étude de vitesse d'hydratation au jeune âge. La relaxation de l'eau dans une suspension peut être soit limitée par la diffusion dans le volume ou limitée par l'interaction avec la surface. Il a été montré que, dans le cas des matériaux cimentaires, la relaxation de l'eau est limitée par l'interaction avec la surface [11]. En diminuant la fréquence du champ magnétique (relaxation à champ magnétique variable), la contribution de la relaxation à la surface devient de plus en plus forte par rapport à celle du bulk. L'étude sera réalisée à l'aide d'un spectromètre bas champ (0.55 Tesla) Maran Ultra fonctionnant à la fréquence de 23MHz. Dans ce cas, l'origine de la relaxation est principalement liée à l'interaction entre les protons de la molécule d'eau et les impuretés paramagnétiques à la surface des phases anhydres ou hydratées (Fig. 1). Ces aspects seront particulièrement détaillés dans l'article contenu dans cette partie. Quelques résultats supplémentaires sur le système réactif $C_3A/CaSO_4/CaCO_3$ combinant BET et RMN mettront en lumière l'importance de la connaissance de la relaxivité de surface sur l'interprétation des données RMN.

La relaxométrie proton n'est ni invasive ni destructrice car elle utilise la réponse de l'eau de gâchage elle-même sans avoir à extraire le solide de la solution interstitielle. Aucune intrusion de liquide ou de gaz, aucun séchage et ou autres modifications de la pression et de la température pouvant perturber la microstructure et les hydrates ne sont requises. La mesure est aussi suffisamment rapide pour être appliquée en continu pendant l'hydratation progressive et la prise de ce matériau. On note un intérêt croissant pour cette puissante technique comme reflété par les deux revues récentes sur les applications aux matériaux cimentaires [12] et aux C-S-H [13]. Faure [14] a mis en avant l'intérêt de la RMN qui permet d'étudier toutes les étapes de l'hydratation dès les premiers instants. L'utilisation de cette technique pour suivre la surface spécifique au cours de l'hydratation d'un ciment a été mise en avant par Barberon [15] et Zajac au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S [16]. Les publications concernant l'étude de la période d'ouvrabilité sont encore peu nombreuses [17-21]. Mais aucune étude n'est dédiée à l'évolution de la surface pendant la période d'ouvrabilité et des conséquences de l'ajout de fluidifiants. Holly [22] a étudié l'hydratation d'un mélange C_3A /gypse par mesure du T_2 et a montré qu'il pouvait séparer les différentes populations d'eau. Quelques études sur des systèmes adjuvantés conduites par Patural [23-25] et par Pop [26] ont prouvé l'intérêt de la technique pour ce type de système et d'application.

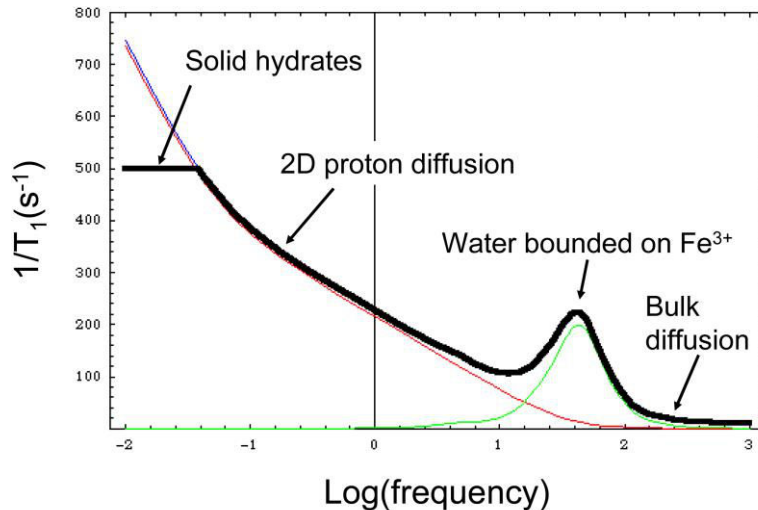


Figure 8: Dépendance de la vitesse de relaxation en fonction de la fréquence (expérience de relaxométrie en champ cyclé) permettant de montrer les différentes contributions et notamment la relaxation de l'eau sur les impuretés paramagnétiques (ici Fe^{3+}) à 23MHz (reproduit de [12])

III.2. Analyse BET et traitements préalables

Comme rappelé précédemment, la méthode BET nécessite de préparer l'échantillon avant son analyse. Un des problèmes que posent l'étude de la période d'ouvrabilité (2-3 premières heures) est que les échantillons sont encore sous forme de suspension. Le système évolutif modèle choisi et étudié au cours de son hydratation est une pâte contenant un mélange de C_3A , de calcite, de gypse/hémihydrate et d'ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$). La principale difficulté expérimentale consiste à stopper l'hydratation du système, très réactif dans la première heure par l'hydratation des phases aluminates, et à retirer toute l'eau liquide de l'échantillon. Puis avant analyse BET, l'échantillon doit être prétraité pour enlever toute l'eau contenue et toutes les molécules adsorbées (dégazage). La mesure BET est la dernière étape dans l'évaluation de la surface spécifique. Les précautions à prendre et les conditions expérimentales pour ces différentes étapes vont être détaillées.

III.2.1. Arrêt de l'hydratation et séchage

Les étapes de stoppage et de séchage sont souvent menées conjointement. Zhang a publié en 2011 une revue sur les différentes méthodes d'arrêt suivi d'un séchage pour l'hydratation d'un ciment [27]. Deux méthodes principales existent pour arrêter l'hydratation et enlever l'eau : le séchage direct (qui consiste à évaporer ou sublimer l'eau) et l'échange de solvant. Ces deux méthodes ont l'inconvénient d'endommager la microstructure ou de déshydrater les hydrates. L'échange de solvant a peu de conséquences sur la structure des pores et permet un

stoppage efficace de l'hydratation. Les solvants peuvent partiellement déshydrater les C-S-H et l'ettringite. Ils peuvent interagir avec le ciment et être ab- ou adsorbés par les phases du ciment sans que la désorption ne puisse se faire sans dommage sur la microstructure. Certains auteurs préconisent l'utilisation d'isopropanol comme étant le fluide de stoppage le plus efficace même si il n'est pas exempt d'effet sur l'ettringite [28].

La méthode de stoppage/séchage retenue est l'échange de solvant comme ayant le moins de conséquences sur les hydrates et la microstructure. Un premier objectif de l'étude a consisté à vérifier l'influence du fluide de stoppage sur une pâte C_3A /calcite/gypse après 60 minutes d'hydratation (qui contient donc aussi de l'ettringite) et sur un mélange contenant des quantités connues de calcite et d'ettringite. Les solvants retenus étaient les suivants : acétone, éthanol et isopropanol. Les trois solvants permettent bien d'arrêter l'hydratation. Les pertes de masse relatives à la présence de l'ettringite ont été mesurées par analyse thermogravimétrique et comparées aux pertes de masse théoriques et expérimentales de l'ettringite n'ayant pas subi de contact avec les fluides de stoppage. Nous n'avons pas observé de différences significatives avec les trois fluides de stoppage.

Comme le précisent Feldman et Beaudoin [29], la méthode d'évacuation du solvant après le stoppage/séchage par échange de solvant a une faible influence sur la distribution de taille de pores. Cependant la méthode d'évacuation du solvant pose plutôt le problème de préserver la microstructure et de ne pas modifier les hydrates formés. Les températures d'ébullition de l'acétone, de l'éthanol et de l'isopropanol sont respectivement 56.6, 78.4 et 82.0°C à pression atmosphérique. L'évacuation doit permettre d'évaporer le solvant restant tout en préservant les hydrates. Compte tenu des résultats expérimentaux, nous avons décidé d'utiliser l'acétone pour notre étude, qui a le point d'ébullition le plus bas. En effet une attention particulière doit être portée sur la température et la durée de ce séchage notamment par rapport à l'ettringite qui est très sensible à la température. Selon Yamada [10], il est important de ne pas chauffer au-delà de 60°C, auquel cas l'ettringite peut se décomposer conduisant à une forte augmentation de surface spécifique.

III.2.2. Influence de l'étape de dégazage

Une première étude sur le système réactif nous a permis de montrer que c'est l'ettringite qui est majoritairement affectée par l'étape de dégazage. L'ensemble des résultats suivants seront donc présentés sur une ettringite de synthèse obtenue à partir d'un mélange de chaux et de sulfate d'aluminium comme décrit dans le protocole de l'article 1 du chapitre II. Pour assurer

ce dégazage, il est possible de contrôler divers paramètres comme la durée, la température et la méthode (sous vide ou sous flux de gaz vecteur) qui dépendent de la nature de l'adsorbant.

III.2.2.1. Effet de la température de dégazage

L'étape de dégazage préalable à la mesure BET a pour but de fournir une surface qui permette la bonne adsorption du N_2 , qui soit représentative de l'adsorbant et qui soit aussi reproductible que possible. Préalablement à la détermination d'une isotherme d'adsorption, la plupart des espèces physisorbées doivent être enlevées de la surface de l'adsorbant. Ceci peut être réalisé par dégazage sous vide, c'est-à-dire habituellement une exposition de la surface à un niveau de vide élevé à haute température. Les conditions de dégazage (programme de température, changement de pression et pression résiduelle) requises pour atteindre des isothermes reproductibles doivent être contrôlées et sont dépendantes de l'adsorbant. La désorption des espèces de surface peut s'effectuer par balayage/flux avec un gaz inerte (qui peut être l'adsorbant) sur l'adsorbant à température élevée : elle est appelée dégazage sous flux.

Dans les deux cas, la vitesse de désorption est fortement dépendante de la température et est donc accélérée par une augmentation de la température entraînant une minimisation du temps de dégazage. Pour surveiller l'évolution du dégazage, il est conseillé de suivre le changement de pression de gaz ou bien la masse de l'adsorbant. Ainsi la température peut être choisie grâce à une analyse thermogravimétrique réalisée dans les mêmes conditions que celles du dégazage. La température idéale est située au sein de la plage pour laquelle la courbe d'analyse thermogravimétrique présente une pente minimale.

Plusieurs études concluent sur l'importance du traitement de dégazage efficace [30]. Dégazer à trop faible température sur des matériaux thermiquement stables conduit à un nettoyage partiel de la surface et les isothermes d'adsorption sous-estiment l'adsorption. Au contraire dégazer à trop haute température des matériaux sensibles à la température provoque des changements irréversibles de la composition et la structure de l'adsorbant. Clausen [31] a étudié le dégazage de différents minéraux naturels (quartz, calcite, alumine et kaolinite) ou de synthèse (ferrihydrite, goethite ou lepidocrocite). L'auteur montre que la première famille est peu sensible à l'augmentation de température lors d'un dégazage sous flux d'azote donnant ainsi une surface BET constante. Au contraire pour la seconde famille (oxydes de fer qui contiennent de l'eau dans la structure comme la ferrihydrite), l'augmentation de température conduit à une augmentation de surface spécifique par un changement de phases observé aussi en ATG. Pour pallier ce changement de phase lors du dégazage, l'auteur préconise un dégazage plus long à température ambiante. Dans notre système réactif, les phases hydratées

sont l'ettringite et le gypse. Mantellato a montré sur un effet important du dégazage sur le gypse[9]. La surface spécifique augmente fortement quand la température augmente c'est-à-dire quand le gypse se décompose en hémihydrate.

III.2.2.2. Décomposition thermique de l'ettringite

Le choix de la température optimale pour le dégazage d'un échantillon contenant de l'ettringite doit se faire en tenant compte de la décomposition thermique de celle-ci qui a été étudiée par plusieurs auteurs [32-37]. La décomposition d'un hydrate est fonction de son diagramme pression de vapeur d'eau-température comme reporté en figure 9 pour l'ettringite qui montre typiquement que plus la pression de vapeur d'eau est faible et plus la décomposition de l'ettringite a lieu à basse température.

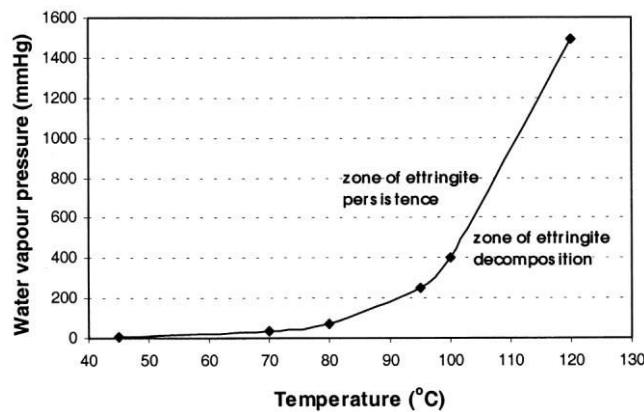


Figure 9: Influence du couple (pression de vapeur d'eau, température) à une pression totale de 1 bar sur la décomposition de l'ettringite (extrait de [36]).

La décomposition de l'ettringite se fait en plusieurs étapes [35]:

- Perte de l'eau zéolitique (la quantité d'eau diminue de $31-32\text{H}_2\text{O}$ à $\sim 30\text{H}_2\text{O}$ par unité formulaire): deux molécules d'eau peuvent être perdues ou gagnées en fonction de l'humidité relative sans changement sur le paramètre de maille ou la cristallinité.
- Perte de l'eau liée/coordonnée aux six atomes de calcium en deux étapes : 12 molécules ($30 \rightarrow 18\text{H}_2\text{O}$) sans contraction de la maille et de 6 à 12 autres molécules d'eau ($18 \rightarrow 12/6\text{H}_2\text{O}$) avec contraction de la maille et perte de la cristallinité observée en diffraction de rayons X.
- Perte de 6 à 12 molécules d'eau coordonnées aux atomes d'aluminium et de calcium ($12/6 \rightarrow 0\text{H}_2\text{O}$).

La dernière perte est moins souvent observée étant donné les conditions et il est souvent mis en avant l'existence d'une phase solide appelée metaettringite [37] qui contient de 10 à 13

molécules d'eau. Cette transformation ettringite→métaettringite est topotactique c'est-à-dire que la structure du cristal en 3D est maintenue bien qu'il y ait perte de certains constituants. La perte de l'eau intercolonnaire et apicale conduit à une dilatation de la maille dans la direction a c'est-à-dire intercolonnaire conduisant à un éloignement des colonnes. Il a été aussi noté une légère diminution du paramètre c qui décrit la hauteur des colonnes $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ qui ne contiennent pas d'eau. La dilatation intercolonnaire peut conduire à améliorer l'accessibilité de l'azote à cette nouvelle interface et ainsi augmenter la surface spécifique. Ceci a été mesuré par Zhou avec une augmentation d'environ 10%. Selon les auteurs cette surface additionnelle vient de la nature plus défectueuse (« qui contient plus de défauts, moins bien cristallisés ») par création de surface additionnelle vis-à-vis de l'adsorption de N_2 lors de la décomposition.

La durée de maintien dans une certaine condition de pression de vapeur d'eau et de température a une influence sur la quantité de métaettringite qui se forme. Le degré de conversion d'ettringite en métaettringite suit une loi d'Arrhénius comme démontré par Pourchez [34]. Dans son étude, il travaille à faible pression de vapeur d'eau et reporte des conversions proches de 90% à une température de 50°C pour une durée de 1000 minutes. Pour se rapprocher de notre cas expérimental de dégazage, la pression partielle de vapeur d'eau va être très faible pour la méthode sous flux d'azote (compte tenu de la pureté du gaz) ou sous vide (0.05mbar). En tenant compte de cette première analyse bibliographique, la décomposition de l'ettringite lors du prétraitement de dégazage semble inéluctable. Afin de limiter cet effet, nous avons décidé de fixer la température de dégazage à 40°C et de nous intéresser principalement à la durée et à la méthode de dégazage. L'effet induit de la modification de la surface spécifique par la décomposition est donc principalement lié à la diminution de la pression partielle de vapeur d'eau et non à la température comme Yamada le précise [10]. L'enjeu a été donc de trouver le meilleur protocole pour avoir un dégazage et une surface reproductible.

III.2.2.3. Influence de l'atmosphère de dégazage

Nous avons étudié par ATG l'évolution de la masse d'ettringite en condition isotherme à différentes températures et en présence de différents gaz. Les résultats sont présentés sur la figure 10 (gauche) sous flux d'azote à différentes températures et sous différents gaz en figure 10 (droite).

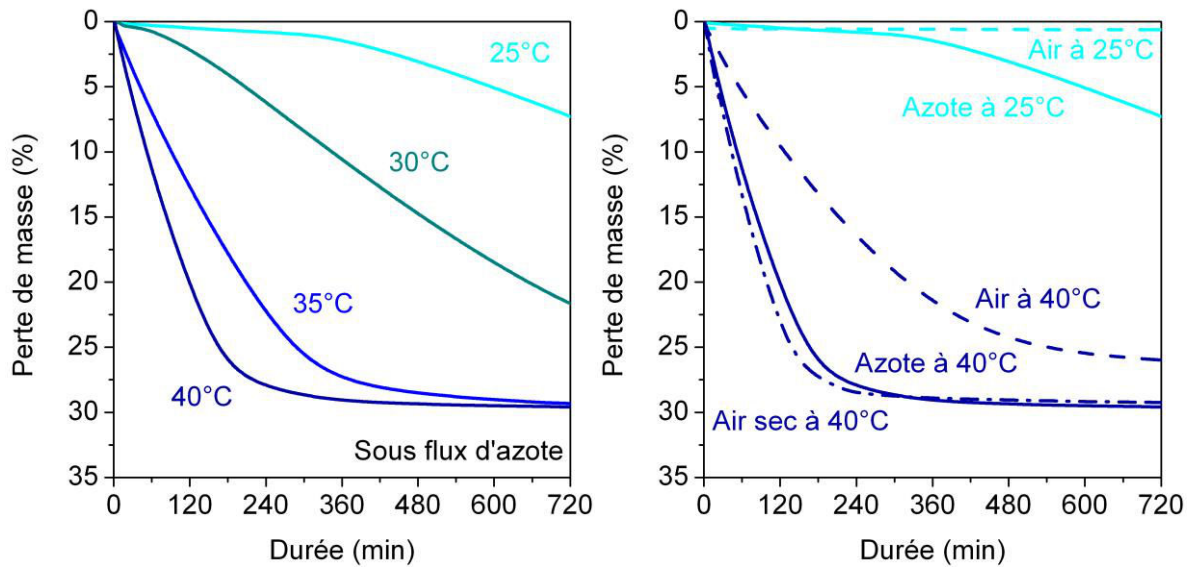


Figure 10: (gauche) Perte de masse de l'ettringite de synthèse en palier isotherme sous flux d'azote à différentes températures ; (droite) Perte de masse de l'ettringite de synthèse en palier isotherme sous différents gaz

Conformément aux résultats publiés, les paliers isothermes sous flux d'azote (pour simuler le dégazage sous flux d'azote) conduisent tous à une perte de masse dans le temps imposé de 720 minutes. La perte de masse est de plus en plus importante quand la température augmente pour atteindre une perte de masse d'environ 30% correspondant à une perte d'environ 19 molécules d'eau et décomposition en métaettringite ($11-13\text{H}_2\text{O}$). La vitesse de décomposition est un processus gouverné par la température (Figure 10 (gauche)) et la pression partielle de vapeur d'eau (lié à l'humidité résiduelle du gaz : Figure 10 (droite)). Par exemple à 40°C, l'azote et l'air sec conduisent à une perte de masse plus rapide que l'air ambiant qui contient un taux d'humidité plus élevé. L'analyse thermogravimétrique est souvent recommandée pour l'étude du dégazage. Mais dans notre cas la perte de masse liée à la désorption des espèces en surface se combinent avec la perte de masse de décomposition thermique de l'ettringite n'autorisant ainsi pas le choix des meilleures conditions de dégazage. De plus l'équipement ATG disponible ne nous permet pas de simuler les dégazages sous vide.

III.2.2.4. Dégazage sous vide ou sous flux d'azote

Etant donné qu'il est impossible d'éviter la décomposition de l'ettringite, le choix du dégazage se portera sur le protocole qui permettra la conversion la plus rapide tout en conduisant à un état de surface reproductible. Pour cela nous avons comparé, sur une ettringite de synthèse, un dégazage sous vide (pression atteinte 0.04mbar) ou sous flux d'azote à 40°C (50mL/min) effectué pendant 20h (1200min). Le nombre de molécules d'eau restant dans la structure et calculé à partir de mesure ATG, les mesures BET ainsi que

l'analyse par DRX de l'ettringite ayant subi les différents traitements sont présentés dans le tableau 2 et en figure 11.

Tableau 2: Influence de la méthode de dégazage (flux d'azote ou vide) sur l'ettringite

| Type de dégazage | Surface spécifique BET (m ² /g) | Nombre de molécules d'eau restant mesurée par ATG (%) |
|--|--|---|
| Sous vide (0.05mbar) | 12.7 ± 0.2 | 13 ± 1 |
| Sous flux de N ₂ (50mL/min) | 9.5 ± 0.2 | 24 ± 1 |

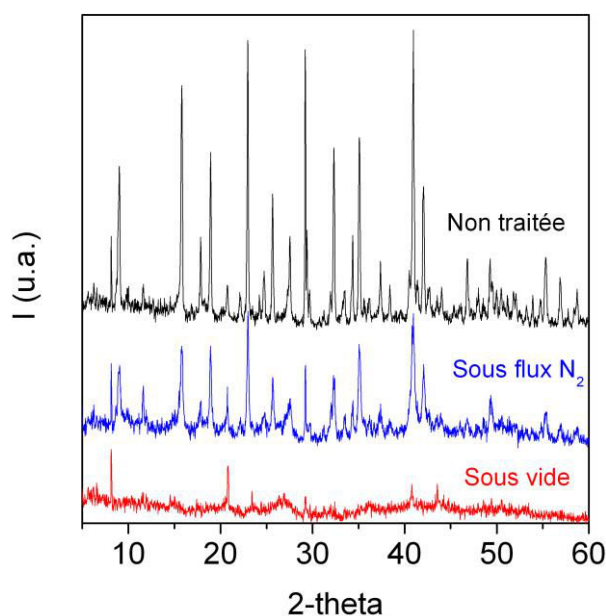


Figure 11: Diffractogrammes d'une ettringite de synthèse n'ayant subi aucun traitement ou un dégazage sous vide ou sous flux d'azote

Le choix de la méthode de dégazage a un impact sur la vitesse de décomposition de l'ettringite. Dans le cas de la méthode sous flux d'azote, le nombre moyen de molécules d'eau restant dans la structure est plus élevé. Des pics de diffraction reflètent la présence d'une phase cristalline : la totalité de l'ettringite n'a pas été convertie en métaettringite durant les 20 heures de dégazage. Dans le cas de la méthode sous vide, le nombre de molécules d'eau restant dans la structure correspond à celui de la métaettringite (10-13H₂O) et la perte de cristallinité est totale. La conversion de l'ettringite en métaettringite est totale. La vitesse de

conversion en métaettringite est bien dépendante de la méthode de dégazage. A température identique, elle se fait plus rapidement sous vide car la pression partielle de vapeur d'eau est vraisemblablement plus faible encore que sous flux d'azote.

Le dégazage sous vide donne une surface spécifique supérieure de plus de 30% par rapport au flux d'azote. Cependant il est difficile de conclure sur les raisons de cette augmentation de surface car aucune mesure ne peut confirmer le bon dégazage des surfaces c'est-à-dire la désorption des espèces en surface. La plus faible surface sous flux d'azote peut provenir d'un dégazage de mauvaise qualité et/ou de la conversion partielle de l'ettringite. L'augmentation de la surface sous vide semble elle provenir de la conversion totale en métaettringite. En effet Zhou [37] a montré que la métaettringite a une surface spécifique supérieure à cause de la nature « plus défectueuse » ou de l'augmentation de la distance intercolonnaire. Yamada [10] évoque aussi une augmentation de la surface spécifique à cause de la fragmentation de l'ettringite suivant les conditions de dégazage.

III.2.2.5. Optimisation du temps de dégazage sous vide

Nous avons cherché à optimiser le dégazage sous vide c'est-à-dire réduire le temps de dégazage tout en ayant une conversion totale de l'ettringite et un état de surface reproductible. Un même lot d'ettringite (partagé en 6 échantillons) a été mis à dégazer à 40°C sous vide. Des échantillons ont été prélevés à différentes échéances : 1, 3, 6, 14, 22 et 38 heures. La figure 12 (gauche) présente les diffractogrammes de ces prélèvements et montre la perte progressive de la cristallinité. A partir de 14h de dégazage, le structure commence à être totalement amorphe (les pics cristallins restant correspondent à des impuretés liées à la synthèse). Ce résultat est confirmé par des analyses ATG présentées sur la figure 12 (droite) : le taux de conversion de l'ettringite en métaettringite est quasi-total (>99%) après 14h. Toutefois la pression atteinte dans la cellule de dégazage (pression de l'air et pression liée à l'eau évacuée) diminue encore légèrement après 14h témoignant d'un dégazage qui n'est pas encore complet.

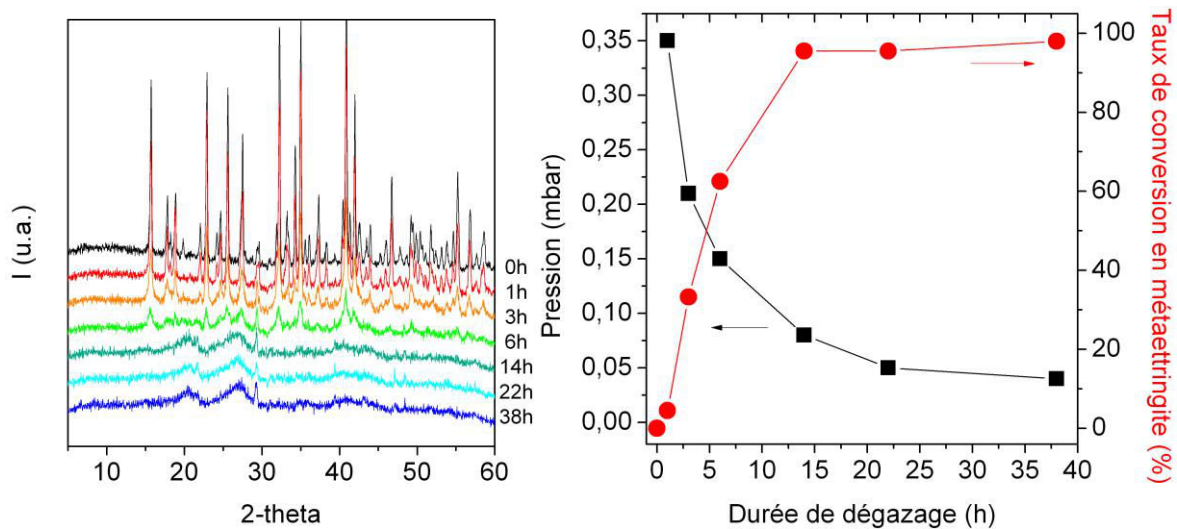


Figure 12: (gauche) diffractogrammes d'une ettringite de synthèse dégazée sous vide à 40°C pendant une durée croissante ; (droite) Pression atteinte dans la cellule de dégazage et taux de conversion de l'ettringite en métaettringite (calculé par analyse ATG) lors du dégazage sous vide à 40°C

La surface spécifique résultant de ces différents temps de dégazage a été mesurée et est présentée en figure 13. De façon cohérente avec la figure 12 (droite) représentant le taux de conversion de l'ettringite, la surface spécifique de l'ettringite augmente avec l'allongement de la durée de dégazage suivant deux régimes : dans un premier temps elle résulte de la conversion en métaettringite et dans un second temps d'un meilleur dégazage des surfaces. L'évolution de la surface spécifique est conséquente et rapide lors de la conversion en métaettringite puis elle croît plus lentement après 12h de traitement, là commence le véritable dégazage.

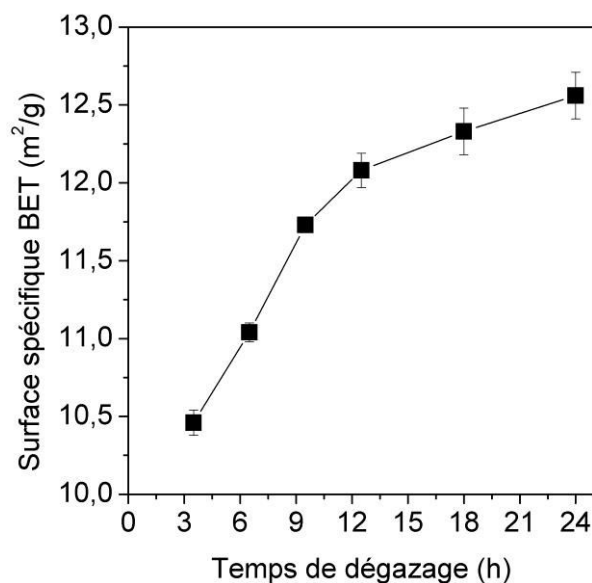


Figure 13: effet de la durée de dégazage sur un échantillon d'ettringite de synthèse ayant subi un dégazage sous vide à 40°C

Pour conclure nous avons travaillé ici sur des échantillons d'ettringite mais le système réactif dont nous allons étudier l'augmentation de surface au cours de l'hydratation contient principalement de la calcite et seulement quelques pourcents d'ettringite. Il faut ainsi que les conditions retenues permettent de dégazer les autres surfaces comme la calcite qui est un solide peu sensible à la température. Comme montré par Clausen [31], pour ce type de solide, si la température est réduite, il faut allonger le temps de dégazage. Le temps choisi de 20 heures est donc largement suffisant pour assurer une conversion totale de l'ettringite et permettre une mesure reproductible de la surface. Cette reproductibilité a été vérifiée en analysant cinq prélèvements différents parmi un même échantillon issu d'un stoppage de l'hydratation du système réactif après un dégazage d'une durée de 20 heures. La valeur absolue mesurée moyenne est de $1.499\text{m}^2/\text{g}$ et l'écart type obtenue est de $0.044\text{m}^2/\text{g}$: l'incertitude absolue retenue a été majorée à $0.1\text{m}^2/\text{g}$ de solide. Le temps de dégazage est donc optimal pour assurer une bonne préparation de la surface d'ettringite et de calcite en vue de l'analyse BET. Les différentes étapes et les paramètres choisis pour ces étapes préalables à l'analyse BET sont ainsi rappelés en figure 14.

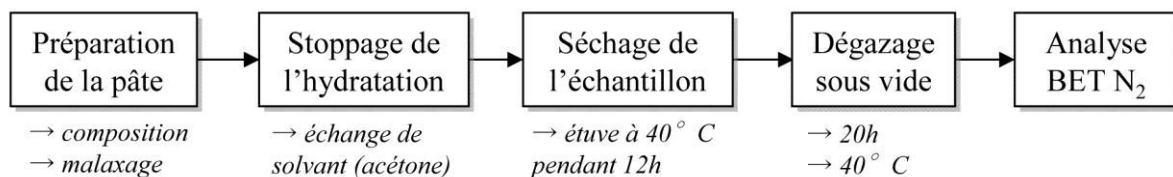


Figure 14: résumé des différentes étapes antérieures à l'analyse BET

III.3. Relaxométrie du proton de l'eau

La relaxométrie du proton de l'eau est une technique puissante pour suivre l'hydratation d'un système cimentaire et pour caractériser sa porosité. Cependant son utilisation dans la période d'ouvrabilité (système multiphasique) en présence d'adjuvants soulève deux questions auxquelles nous avons tenté de répondre :

- Existe-t-il un impact de la nature des phases présentes dans le système sur la mesure par relaxométrie ?
- La présence d'adjuvants adsorbés sur les surfaces entraîne-t-elle une modification du signal mesuré par relaxométrie ?

III.3.1. Impact de la nature des phases présentes sur la relaxométrie

III.3.1.1. Article 3

Informations bibliographiques

Surface Relaxivity of Cement Hydrates

Florent Dalas, Jean-Pierre Korb, Sylvie Pourchet, André Nonat, David Rinaldi, Martin Mosquet

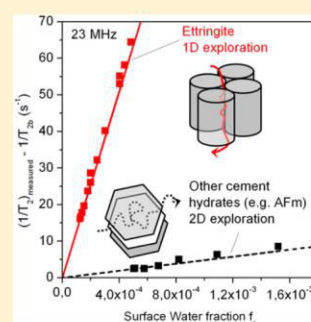
Publié dans Journal of Physical Chemistry C, Avril 2014, Volume 118 (16), Pages 8387-8396

[dx.doi.org/10.1021/jp500055p](https://doi.org/10.1021/jp500055p)

Surface Relaxivity of Cement Hydrates

Florent Dalas,^{†,‡} Jean-Pierre Korb,^{*,§} Sylvie Pourchet,[†] André Nonat,[†] David Rinaldi,[‡] and Martin Mosquet[‡][†]Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Physico-chimie des milieux cimentaires et colloïdaux, UMR 6303 (CNRS-Université de Bourgogne), 21178 Dijon Cedex, France[‡]Lafarge, Centre de Recherche, 95 rue Montmurier, 38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex, France[§]Physique de la Matière Condensée, École Polytechnique-CNRS, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France

ABSTRACT: Numerous aspects of the physical chemistry of colloidal systems are conditioned by the solid–liquid interface, and this is also the case for hydrated cement systems. Estimating the surface area is thus essential for studying the kinetics of cement hydration and admixture adsorption. Proton nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation techniques have already proven useful for this objective, but, for hydrating cements at early ages, it is necessary to know the surface relaxivities of all of the individual phases present to correctly interpret the relaxation data. This paper reports the results of a comparison of NMR relaxometry and Brunauer–Emmett–Teller gas adsorption measurements on various synthetic cement hydrates with the aim of evaluating their individual surface relaxivities. We observe that all of the tested phases (anhydrous and hydrated) except for ettringite have surface relaxivities typical of common natural rocks. We also find that the amount of paramagnetic species as measured by electron spin resonance is not a first-order parameter in determining surface relaxivity. The strong relaxivity of ettringite can be explained by the influence of the dimensionality of diffusive exploration on the relaxation rate. The structure of ettringite essentially provides only 1D access to the paramagnetic species, so the water protons only explore a reduced volume and stay in close proximity to paramagnetic ions, maintaining the dipolar pair correlation for a much longer time compared with that observed for the 2D diffusion, which is typical of the other cement hydrates studied.



1. INTRODUCTION

Concrete is the most widely used construction material in the world because it can be made almost anywhere from locally available raw materials: graded stones (crushed rock, gravels, sands) bound together by cement paste. The cement paste itself sets and hardens due to hydration reactions between Portland cement (a generic powdered product comprising basic calcium silicates and aluminates) and water. Although many mechanistic studies have been conducted on this complex system, the accurate measurement of the solid–liquid interfacial area and its temporal evolution remains a major difficulty. This interface affects many physicochemical phenomena:¹ dissolution, growth, nucleation, crystallization, agglomeration, dispersion, adsorption, and so on, and these in turn influence important early age performance properties, such as the workability of the fresh concrete, its setting time, and the admixture requirements for a given rheological behavior. The various methods used to evaluate the specific surface area of hardened cement paste were reviewed by Thomas et al.:² gas sorption, small-angle scattering of neutrons or X-rays, proton nuclear magnetic relaxometry, and mercury intrusion porosimetry. However, only a few studies have been dedicated to the surface area in the first 3 h of hydration, in what can be called the “workability period.” Here we focus on proton nuclear magnetic relaxometry because of numerous advantages, as proven by the growing number of studies using this technique, particularly in cement materials^{3,4}

and particularly during the workability period.^{5,6} No drying or damaging preparation of the sample is required. The measurement is sufficiently fast to be applied continuously during the setting and hardening of the cement paste. After long hydration times, the major hydrated phase in cement paste is calcium silicate hydrate (C–S–H). The other phases (i.e., calcium aluminate hydrates, portlandite) are in lower amounts than C–S–H. But at early ages, the composition is more complex, with several phases (e.g., calcium trisulfoaluminate (ettringite); calcium monosulfoaluminate; portlandite) present in similar amounts to C–S–H.⁷ The polyphasic character of the early age paste raises questions about the contribution and specificity of these different hydrates to the global proton NMR relaxation signal. We highlight the promising and powerful character of this technique, even though it still requires more in-depth comprehension of a simple model system before studying a real cement system at early ages.

It is well known that the NMR relaxometry signal is mainly influenced by the water protons at the increasing solid–liquid interface. This work focuses on the transversal relaxation, with characteristic times called T_2 , but the same conclusion could be drawn on the longitudinal relaxation T_1 . The interpretation of

Received: January 3, 2014

Revised: March 31, 2014

Published: April 1, 2014

the relaxation data is based on the general biphasic fast-exchange model between the protons' spins belonging transiently to the surface and the bulk water. This model assumes that the molecular exchange between these two transient phases is faster than the shortest proton relaxation time. It was successfully tested by Halperin et al.⁸ for cement paste. According to this model, the measured relaxation rate ($1/T_2$) is a weighted average of the bulk water rate ($1/T_{2b}$) and the surface water rate ($1/T_{2s}$) for water interacting with the surface. Hence, accurate values are required of the bulk phase and surface relaxivity to measure the specific surface area or the pore size distribution. The bulk rate $1/T_{2b}$ is easy to measure and has little impact on the specific surface area, but the measurement of the surface relaxivity $1/T_{2s}$ is more difficult and can lead to misinterpretation of data. The surface relaxivity can be estimated by measurements of systems that were partially dried until obtaining a monolayer of water. Moreover, various methods have been described in literature that combine the measurement of the surface relaxivity by NMR relaxometry^{3,5,6} and the surface-to-volume ratio or the surface area. Certain publications can be found in the related domain of porous media,^{9,10} such as petrography^{11–14} or ceramics.¹⁵ Surprisingly, few studies are dedicated to the evaluation of this fundamental parameter in the cement field.^{4,5,16–19} In view of measuring the specific surface area in the early age, aluminate phases are of major importance because they precipitate very fast compared with silicate phases. However, literature only reports the relaxivity of hardened cement (mainly C–S–H) or synthetic C–S–H^{17,19} and not the aluminate phases. We aim to evaluate the surface relaxivity of the anhydrous phases and cement hydrates by T_2 relaxometry and Brunauer–Emmett–Teller (BET) measurements. The pure hydrated phases (C–S–H and aluminate phases as ettringite and monocarboaluminate) were synthesized and characterized separately to avoid the polyphasic composition of cement. The relaxivities of the different phases were compared and discussed in light of theoretical dipolar relaxation models involving 1D and 2D translational water diffusion in the presence of a surface density of paramagnetic species. We highlighted singular behavior for the ettringite, which has not been previously reported in literature relative to the dimensionality of the local environment of relaxing water protons. Finally, good correlation between the NMR and BET surface measurements confirmed the potential for NMR in the cement field and also at early ages of hydration.

2. THEORY OF NMR HETERONUCLEAR DIPOLAR RELAXATION IN A LOW-DIMENSIONAL ENVIRONMENT (1D AND 2D)

The biphasic fast exchange model for relaxation assumes the existence of two regions in the liquid saturating a solid sample (in light gray): the bulk-like region (in white) and the surface layer of surface A and thickness λ (in dark gray) as depicted in Figure 1.

The thickness of the water layer in strong interaction with the surface is generally considered to be on the order of molecular sizes²⁰ set around 1 nm. The proton spins belong transiently to the surface and the bulk phase. The exchange rate between molecules in the bulk liquid and at the surface is higher than the highest measured relaxation rate. A unique relaxation rate ($1/T_2$) is observed despite the presence of two phases (bulk water and surface water). It has been successfully tested by Halperin et al.⁸ in the case of cement paste. For a

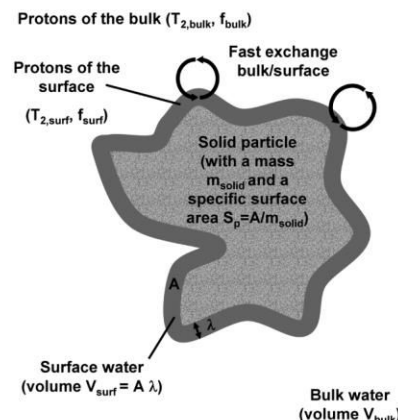


Figure 1. Schematic description of the theoretical system within the framework of the biphasic bulk/surface fast-exchange model. The particle is light gray, whereas the known volume of water is shared between a bulk water in white and a surface water in dark gray.

given particle in known volume of pore solution, the overall proton transverse relaxation rate, which is measured, can be written as

$$\frac{1}{T_2} = \frac{f_b}{T_{2b}} + \frac{f_s}{T_{2s}} \text{ with } f_b + f_s = 1 \quad (1)$$

where $1/T_{2b}$ and $1/T_{2s}$ are the transverse proton relaxation rates and T_{2b} and T_{2s} are the transverse proton relaxation times in the bulk liquid and at the surface with a volume water fraction f_b and f_s , respectively. In the following, the indices s and b refer, respectively, to the surface and the bulk phase contributions. The volume fraction of the surface water can be developed in function of their respective volumes $V_{s,b}$ as

$$f_s = \frac{V_s}{V_b + V_s} \text{ where } V_b + V_s = V_{\text{liquid}} \quad (2)$$

Considering the specified notation of Figure 1, f_s is evaluated with the specific surface area $S_p = A/m_{\text{solid}}$ as

$$f_s = \frac{\lambda A}{V_{\text{liquid}}} = \lambda S_p \frac{m_{\text{solid}}}{m_{\text{liquid}}} \rho_{\text{water}} \quad (3)$$

where ρ_{water} is the volumic mass of water. With an inert mineral of a known BET specific surface area, it is possible to measure $1/T_{2s}$ by changing the ratio of solid mass to liquid mass (by weighting), according to the following relation

$$\frac{1}{T_2} - \frac{f_b}{T_{2b}} = \frac{1}{T_{2s}} \times f_s \quad (4)$$

Basically, we aim at studying the variation of $1/T_2 - f_b/T_{2b}$ as a function of f_s and obtain a linear relationship with a slope equal to $1/T_{2s}$. The surface relaxivity ρ_2 that characterizes the efficiency of the surface relaxation process is defined as

$$\rho_2 = \frac{\lambda}{T_{2s}} \quad (5)$$

It is possible to measure the specific surface area of a system of i phases with a known surface relaxivity ρ_{2i} . Then, it is possible to transform eq 4 as

$$\frac{1}{T_2} - \frac{f_b}{T_{2b}} = \frac{\rho_{\text{water}}}{m_{\text{liquid}}} \sum_i m_{\text{solid } i} \rho_{2i} S_{pi} \quad (6)$$

We consider the presence of a very small quantity of fixed paramagnetic species (Fe^{3+} or Mn^{2+}) of spins, S , uniformly distributed on these surfaces with a surface density, σ_s . Because the magnetic moment of the paramagnetic species is large compared with proton species I ($\gamma_S = 658.21\gamma_I$), there is no ambiguity about the relaxation mechanism of the diffusing proton spins, I , which is the intermolecular dipolar relaxation process induced by fixed spins, S , and modulated by the translational diffusion of the mobile spins, I , in close proximity to these surfaces.²¹ Basically, the surface relaxation rate (f_s/T_{2s}) of the diffusing spins I , in proximity to the S spins, depends critically on the local and low dimensionality of exploration of I spins in the proximity of the S spins.^{21,22} We have shown that such a low dimensionality drastically affects the time dependence of the conditional probability of surface diffusion that maintains at long times the pairwise dipolar correlation functions between the moving I and fixed S spins.^{21,22} At long times, the dipolar correlation function decays very slowly as $\propto 1/\sqrt{t}$ or $\propto 1/t$ and for a 1D or 2D dimensionality, respectively. It results in an inverse square root or logarithmic frequency divergence of the spectral density function at low frequency for a 1D and 2D dimensionality, respectively.^{21,22} From a physical point of view, we have also interpreted these dimensionality effects on the basis of the time dependence of the reencounter probability between I and S spins that maintains the correlated I and S spins for a very long time.²³ On the basis of our calculations^{21–23} for a 1D and 2D surface exploration of water proton species in the proximity of paramagnetic species at the surface of a 1D and 2D pore geometries, we have proposed the following expressions of the surface relaxation rates f_s/T_{2s}

$$\frac{f_s}{T_{2s,2D}(\omega)} = \frac{\pi}{30} f_s (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{\sigma_s}{\delta_{2D}^4} \left[\tau_m \left[\ln \left(\left(\frac{\tau_s}{\tau_m} \right)^2 \right) \right] + \frac{3}{4} \ln \left(\frac{1 + \omega_1^2 \tau_m^2}{\left(\frac{\tau_m}{\tau_s} \right)^2 + \omega_1^2 \tau_m^2} \right) + \frac{13}{4} \ln \left(\frac{1 + \omega_s^2 \tau_m^2}{\left(\frac{\tau_m}{\tau_s} \right)^2 + \omega_s^2 \tau_m^2} \right) \right] \quad (7a)$$

$$\frac{f_s}{T_{2s,1D}(\omega)} = \frac{2\sqrt{2}}{15\pi} f_s (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{\sigma_s}{R\delta_{1D}^2\delta_w} \left[\sqrt{\tau_m\tau_s} \left[1 + \frac{3\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_1^2\tau_s^2}}}{\sqrt{1 + \omega_1^2\tau_s^2}} \right] + \frac{13\sqrt{2}}{8} \frac{\sqrt{1 + \sqrt{1 + \omega_s^2\tau_s^2}}}{\sqrt{1 + \omega_s^2\tau_s^2}} \right] \quad (7b)$$

In eqs 7a and 7b, $\omega_s = 658.21\omega_1$ and $S = 5/2$ for Fe^{3+} or Mn^{2+} paramagnetic ions with a surface concentration σ_s , δ_{1D} and δ_{2D} are the distances of minimal approach between I and S spins at

the pore surfaces in 1D and 2D pore geometries, respectively. δ_w is the radius of a water molecule and R is the radius of the cylindrical pore for the 1D case. Equations 7a and 7b also contain two correlation times. The translational correlation time, τ_m , is associated with the individual water molecular jumps in proximity to the surface. The surface residence time, τ_s ($\gg \tau_m$), is limited by the molecular desorption from the thin surface layer λ . τ_s controls how long the proton species I and the Fe^{3+} or Mn^{2+} paramagnetic spins S stay correlated. It depends on both the strength of the chemical bonds and the occurrence of first neighbor reencounter between I and S spins induced by the fluid confinement. We have displayed in Section 5.3 the frequency dependencies of $f_s/T_{2s,1D}$ and $f_s/T_{2s,2D}$ for the same parameters, revealing a drastic enhancement of the respective $1/T_{2s}$ by a factor 26.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Minerals. **3.1.1. Anhydrous Phases.** As reference sample for electron spin resonance (ESR) measurement, we chose a white cement CEM I 52.5 N (Le Teil plant from Lafarge). Cubic tricalcium aluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) was prepared by mixing in stoichiometric ratio pure reagent grade Al_2O_3 and CaCO_3 . The mixture was heated 1 h in air at 800 °C and 6 h at 1450 °C and then crushed. It was finally mixed with 10 wt % of gypsum and 10 wt % of hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and crushed to a BET specific surface area of 0.96 m²/g. This mix tricalcium aluminate/gypsum/hemihydrate has been chosen to prepare ettringite and also by mixing it with calcite to mimic early age properties of cement.²⁴ We used a crushed calcite from a limestone quarry (calcite Betocarb HP-OG from Omya France) with BET specific surface area of 0.70 m²/g. This natural calcite has been compared with a synthetic calcite (Socal31 from Solvay Chemicals International) obtained by precipitation, which has a higher purity and a BET specific surface area of 21.1 m²/g.

3.1.2. Hydrated Phases Suspensions. To study the relaxivity of cement phases, we chose several hydrated phases. Calcium silicate hydrate ($\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ or $\text{C}-\text{S}-\text{H}$) is the principal bonding material in Portland cement. The $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ suspension was synthesized by mixing CaO , SiO_2 (Aerosil 300 Degussa), and water in proper proportions to get a CaO/SiO_2 ratio = 1.42 in the solid. The liquid to solid (L/S) ratio was 50. The suspension was continuously stirred on a shaking table for 3 months at 23 °C. We also studied hydrates that are found in the early age of a cement: ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$), monocarboaluminate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), and gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Two ways of synthesis have been selected for ettringite. First, ettringite was obtained by precipitation from solutions containing stoichiometric contents of burned CaO (for 12 h at 1000 °C) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ in excess of deionized water (L/S = 10). The suspension was continuously stirred for 3 days at 23 °C. Three syntheses have been done to check the reproducibility of our protocol and results referred as ettringite nos. 1, 2, and 3. The two last ettringite syntheses (ettringite nos. 4 and 5) were done in the presence of polycarboxylate superplasticizer to change the morphology of this hydrated phase.²⁴ Second ettringite, referred to as $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ettringite, was obtained by precipitation from solutions containing stoichiometric quantities of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, gypsum, and hemihydrate (see Anhydrous Phases section) in excess of deionized water (L/S = 10). The suspension was continuously stirred for 3 weeks at 23 °C. Monocarboaluminate was obtained by precipitation from

Table 1. Details of the Studied Phases (Anhydrous and Hydrated) With the Specific Surface Area Determined by BET N_2 , the Surface Relaxivity ρ_2 , and the Surface Species Density σ_s Calculated with ESR Data

| phase | formula | BET specific surface area (m ² /g) | ρ_2 ($\mu\text{m/s}$) | surface species density σ_s (ions/m ²) |
|--|--|---|------------------------------|---|
| crushed calcite | CaCO ₃ | 0.70 | 5.04 | 2.2×10^{17} |
| synthetic calcite | CaCO ₃ | 21.1 | 2.74 | 1.5×10^{15} |
| C–S–H | (CaO) _{1.42x} SiO _{2y} (H ₂ O) _z | 101 | 5.51 | 1.9×10^{12} |
| ettringite no. 1 | Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O | 13.6 | 39.5 | 2.3×10^{14} |
| ettringite no. 2 | | 10.8 | 44.6 | 2.5×10^{14} |
| ettringite no. 3 | | 11.2 | 44.7 | 1.4×10^{14} |
| ettringite no. 4 | | 15.4 | 43.3 | 0.9×10^{14} |
| ettringite no. 5 | | 17.3 | 43.0 | 1.2×10^{14} |
| 3CaO·Al ₂ O ₃ ettringite | | 13.2 | 39.7 | 5.0×10^{14} |
| gypsum | CaSO ₄ ·2H ₂ O | 0.22 | 6.2 | |
| monocarboaluminate | Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ ·11H ₂ O | 26.5 | 1.65 | 7.4×10^{14} |

solutions containing stoichiometric contents of burned CaO (for 12 h at 1000 °C), NaAlO₂, and NaHCO₃ in excess of deionized water (L/S = 5). The suspension was continuously stirred for 3 days at 23 °C. The gypsum was supplied by ProLabo. Each synthesis was done under an inert atmosphere to avoid the carbonation. The specific surface area of all phases determined from nitrogen adsorption using the BET equations can be found in Table 1. X-ray diffraction analysis confirmed the purity of the synthesized phases.

3.2. BET Method Using N₂. When the defined synthesis duration is reached, a part of the suspension was washed and filtered and rinsed three times with acetone. The filtrate was then dried at 40 °C in a ventilated oven to a constant weight. This low-temperature drying method permits us to avoid the thermal decomposition of hydrates.^{25,26} The specific surface area was measured by the BET method using nitrogen (Micromeritics Tristar II 3020). Prior to the measurement, samples were degassed under vacuum during 20 h at 40 °C to remove all molecules adsorbed on the surface. Surface area was calculated using the BET method of analysis over a relative pressure range of 0.05 to 0.25 on the adsorption isotherm. The accuracy was estimated at ± 0.1 m²/g of dried solid. The outgassing under vacuum has ineluctable effect on ettringite that is converted to metaettringite (a product containing 11–13 H₂O per mole instead of 30–32 H₂O). Zhou et al.²⁷ showed a slight effect of the decomposition by an increase inferior to 10% of the specific surface area.

3.3. Electron Spin Resonance. The nature and relative amount of paramagnetic ions were evaluated through an ESR Bruker spectrometer at room temperature on anhydrous phases and dried hydrated phases. The experiments were performed at 9.87 GHz (X-band) in a high sensibility resonator. Each spectrum has been acquired under the same conditions by an accumulation of five scans. The magnetic field varies from 500 to 4500 G (2048 points). The power is set to 6.33 mW. The receiver gain was adjusted from 35 to 65 dB depending on samples.

It was not possible to calibrate the surface area of all ESR spectra with the usual method by adding a very small crystal of CuSO₄ of known weight in the sample or diluted in an inert KBr powder to estimate the density in volume of paramagnetic species in the various samples. The main reason was due to the weighting errors in the $g = 2$ region, which were on the order of magnitude of the quantity of paramagnetic ions to measure in our samples. So, we compare our ESR surface area with the one of a reference sample: a white cement (Le Teil plant from Lafarge) with a mineral composition close to Ketton white

cement,²³ which contains 4.46×10^{18} Fe³⁺ ions/g. Raw ESR data were simply integrated, then the baseline was corrected by fitting a polynomial of degree 8 on the integrated signal and by subtracting it to the integrated signal. Then, the corrected signal was integrated a second time to estimate the relative quantity of paramagnetic species. In the last step, the value of this second integration was compared with the value for reference sample for obtaining the absolute amount of paramagnetic ions per gram of dry solid. Assuming a uniform volume distribution, this amount has been divided by the BET specific surface area to obtain the paramagnetic ion surface density (in ions per m²) reported in Table 1.

3.4. NMR Sample Preparation. **3.4.1. Experiments on Single Phase.** As previously described, the relaxation measurement requires varying the proportion of bulk/surface water in the NMR sample. We thus prepared samples with various surface concentrations of anhydrous or hydrated phases. First, the initial hydrates suspensions are filtered and then rediluted with a synthetic solution to achieve a known surface fraction. This solution used is saturated with respect to calcium hydroxide and contained 60 mmol/L of sodium sulfate. The atomic concentrations were then determined by atomic emission spectroscopy: [Ca] = 15 ± 1 mmol/L, [S] = 60 ± 2 mmol/L, and [Na] = 152 ± 5 mmol/L. The amount of water in the filtrate was taken into account for the calculation of the surface water concentration. In the case of crushed and synthetic calcite, the dry powders are directly mixed with the synthetic solution. The surface water concentration range is adjusted to have a stable paste (no segregation) during the NMR experiment depending on the particle size distribution of phases.

3.4.2. Experiments on Binary Mix. We tried to check the validity of eq 6 in the case of a binary mix as a model system of the cement at early age. To simulate an evolution of the specific surface area in the early age, we prepared a paste based on crushed calcite that mimics the anhydrous cement because of its similar particle size distribution and also of its low surface area ($S_{\text{BET}} = 0.8$ m²/g). We substituted up to 15 wt % of the crushed calcite by a synthetic ettringite as a major hydrated phase that can be found in the first period of cement hydration. The synthesis protocol of ettringite is described in the previous section. The specific surface area of the mix is a linear combination of both solids surface areas as shown by eq 8

$$S_{\text{p,mix}} = \frac{S_{\text{p,ett}} \times m_{\text{ett}} + S_{\text{p,cal}} \times m_{\text{cal}}}{m_{\text{ett}} + m_{\text{cal}}} \quad (8)$$

S_p and m are, respectively, the specific surface area and the mass of the phase indexed cal for calcite and ett for ettringite. The synthetic solution used is saturated with respect to calcium hydroxide and contained 60 mM of sulfate ions. The liquid-to-solid ratio was fixed at 0.34. To achieve a high replacement ratio of calcite by ettringite and facilitate the mix of both constituents, a dispersant (a polycarboxylate superplasticizer) has been added at a constant dosage of 0.4 wt % according to the solid (calcite and ettringite). The four components (calcite, ettringite, synthetic solution, and dispersant) were mixed together by hand for 2 min. A known weight of this paste was then introduced in the NMR device.

3.5. Transverse NMR Relaxation. A ^1H NMR transverse relaxation technique is used to measure the relaxation rate R_2 . Proton transversal relaxation consists of measuring the decay of the transverse magnetization M_{xy} with one or more relaxation times after a multipulse spin echo excitation on the transverse plane. There is a loss of the phase coherence of spins after stopping the radiofrequency excitation. ^1H (NMR) relaxometry experiments were performed using a low-field spectrometer Maran-Ultra (0.55T) from Oxford Instruments Molecular Biotoools (England), operating at the proton Larmor frequency of 23 MHz. The sample temperature was maintained at 24 °C. The transverse relaxation decays were measured by the well-known Carr–Purcell–Meiboom–Gill (CPMG) sequence used to avoid the phase shifts due to local inhomogeneities of the magnetic field. This sequence consists of a 90°_x pulse followed, after a delay τ , by a train of 180°_y pulses of duration 12 μs separated by a time scale of 2τ . Depending on the phase that is analyzed, the echo time spacing is $2\tau = 80\text{--}150\ \mu\text{s}$ and the number of pulses in the echo train is 2048–4096. The CPMG sequence is accumulated 32 or 64 times with a delay of 3 s to have a good signal-to-noise ratio. Under these conditions, we cannot detect the solid protons within the gypsum or ettringite crystals and those chemically bound to the surface. Their relaxation times are much shorter than a few milliseconds and cannot contribute to the observed NMR signal.²⁸

To find the relaxation rate $1/T_2$ from the CPMG decay, we used the inverse Laplace transform to get the T_2 distribution, which appears to be monomodal in each case (single phase or mix of two phases). We also fitted the CPMG decay (normalized by the number of accumulations) by a monoexponential decay

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right) + c \quad (9)$$

Here the parameter c was used to take into account the very small asymptotic normalized transverse magnetization, which is $\sim 10^{-3}$. Not surprisingly, we found a very good correlation between the monoexponential T_2 and the value at the maximum of the peak of the T_2 distribution with inverse Laplace transform for each surface concentration of the different phases.

4. RESULTS

4.1. Determination of the Paramagnetic Ions Concentrations. Figures 2 and 3 show integrated ESR spectra recorded at room temperature. The surface area of spectra (double integration of the primary ESR signal) is proportional to the volume concentration of paramagnetic ions in the solid. It confirms the presence of both paramagnetic species: Fe^{3+} and Mn^{2+} . The spectra of Fe^{3+} give a highly nonresolved peak

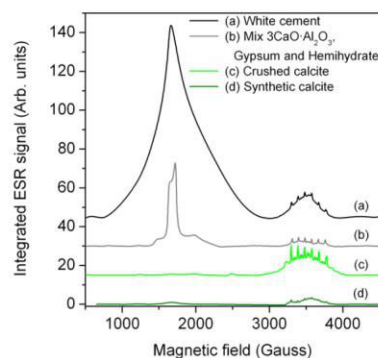


Figure 2. Integrated electron spin resonance spectra of dry powders. It shows the importance of the contribution coming from the Fe^{3+} (peak centered at 1760 G) in comparison with Mn^{2+} ions (six-peak hyperfine at 3300–3600 G).

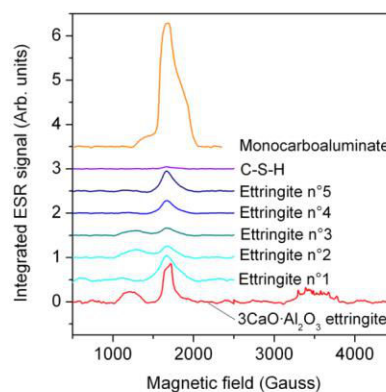


Figure 3. Integrated electron spin resonance spectra of hydrated phases. All phases contain only iron except for ettringite synthesized from $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, which has also Mn^{2+} ions.

centered at 1760 G ($g = 4$). The large signal indicates a strong dispersion of the environment for spins $S = 5/2$ of Fe^{3+} . The contribution of spins $S = 5/2$ of Mn^{2+} is a well-resolved six-peak hyperfine structure between 3300 and 3600 G centered at $g = 2$. One notes a well-defined powder-pattern of hyperfine multiplets when the g factor and hyperfine tensors have the same axis of symmetry for the Fe^{3+} in the mix: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ /gypsum/hemihydrate. The other ESR lineshapes of ettringite are not so well-resolved.

Figure 2 presents spectra for anhydrous phases with white cement as a reference for comparison. The white cement spectrum shows both paramagnetic species Fe^{3+} and Mn^{2+} in respective proportions of 95 and 5%. Percentages indicated hereafter refer to the volume concentration compared with the volume concentration in a white cement: for each ion Fe^{3+} and Mn^{2+} , the peak area of the ion in the phase is divided by the peak area of the ion in the white cement. As a white cement, the mix $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ /gypsum/hemihydrate contains Fe^{3+} and Mn^{2+} but in a lower concentration, respectively, 10 and 25%. For both calcites, the major contribution comes from Mn^{2+} species (a small amount of Fe^{3+} is detected in synthetic calcite), as mentioned by Korb.²⁹ In the natural crushed calcite from carrier, the quantity is higher to white cement (150%), but in a case of a synthetic calcite with more pure reagents, the

concentration of Mn^{2+} is $\sim 25\%$. Figure 3 presents spectra for hydrated phases precipitated mainly with pure laboratory reagents (monocarboaluminate, C–S–H, and ettringite nos. 1–5) and the spectrum for $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ettringite, which is prepared with the mix $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3/\text{gypsum}/\text{hemihydrate}$. (This mix was previously analyzed on Figure 2.) A small concentration of paramagnetic Fe^{3+} has been detected in all samples apart from C–S–H (just above the detection limit). The five different syntheses of ettringite give a variable volume concentration of Fe^{3+} between 0.1 and 0.2%. The ettringite prepared from $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ contains both paramagnetic species Fe^{3+} and Mn^{2+} (as the initial $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ reagent), respectively, 0.3 and 2.3%. Through suspension synthesis, all paramagnetic Fe^{3+} and Mn^{2+} ions detected in $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ are not incorporated in the volume of the ettringite. The monocarboaluminate has a higher value of 1.2%.

4.2. T_2 Relaxation. **4.2.1. Single Phase.** As demonstrated by eq 4 and plotted in Figure 4, the relaxivity is determined by

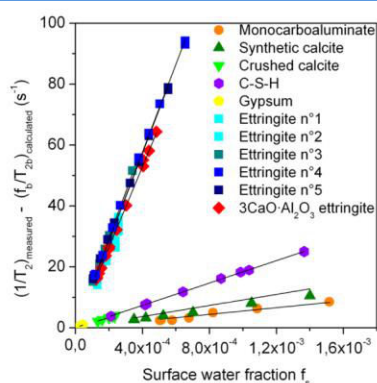


Figure 4. Transverse relaxation rate $1/T_2$ corrected from the bulk relaxation rate as a function of the surface water fraction f_s calculated with BET measurement and eq 3. The linear relationships confirm the validity of the biphasic fast exchange model. The slope $1/T_{2s}$ is the surface relaxation rate and is used to calculate the relaxivity ρ_2 reported in Table 1

plotting $1/T_2 - f_b/T_{2b}$ versus the surface water fraction f_s . For each point in Figure 4, the surface water fraction is evaluated through the BET measurements and the weight of mineral phase and synthetic solution introduced in the mix.

As shown in Figure 4, we obtain a linear relationship passing through the origin for each phase. This straight line confirms the validity of the biphasic fast exchange model and that the relaxation is well limited by the interaction with the surface and not by the volume diffusion. The slope of the linear relationship (i.e., the surface relaxivity) is reported in Table 1 for the different phases (anhydrous or hydrated).

In particular, the ettringite has a higher relaxivity (39–45 $\mu\text{m}/\text{s}$) than the other tested phases (1.6–6 $\mu\text{m}/\text{s}$). The result on the ettringite is reproducible by comparing the different syntheses indexed ettringite nos. 1 to 5 and those done by the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ synthesis. The surface relaxivity on the other hydrates (gypsum, C–S–H, and monocarboaluminate) and also on both calcites is lower than that on the ettringite.

4.2.2. Binary Mix. One still observes a monoexponential transverse magnetization decay for a mix system (calcite/ettringite). Moreover, there is a linear relationship between the relaxation rate $1/T_2$ and the BET surface area of the mix

highlighting the ability of the relaxometry to study the surface area. For instance, Figure 5 shows the relaxation rate measured

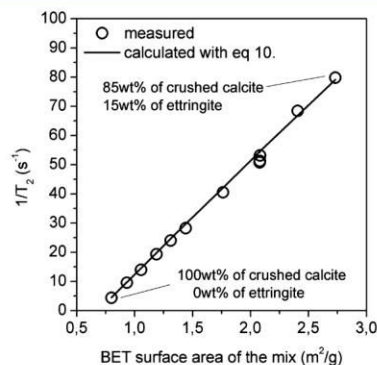


Figure 5. Transverse relaxation rate $1/T_2$ as a function of the BET surface area of the mix calcite/ettringite calculated with BET measurement and eq 8. The origin of the increase in mix surface area is the substitution of calcite by ettringite, which has a higher surface area. There is a good correlation between the relaxation rate and the BET surface area and also with the relaxation rate calculated with eq 10.

on the binary mix of calcite and ettringite as a function of the specific surface area calculated with eq 8. This relation proves that water has enough time to exchange between the bulk water and the surface of the two environments during the time of a CPMG experiment rather than in between ettringite and calcite size domains.

As shown by Figure 4, the relaxation rate increases strongly when the ettringite is substituted to the calcite because of the high relaxivity of ettringite. (See Table 1.) Second, eq 6 has been applied to our system

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\rho_{\text{water}}}{m_{\text{liquid}}} (m_{\text{ett}} \cdot \rho_{2,\text{ett}} \cdot S_{p,\text{ett}} + m_{\text{cal}} \cdot \rho_{2,\text{cal}} \cdot S_{p,\text{cal}}) \quad (10)$$

The relaxivity values for crushed calcite and ettringite have been determined during experiments on single phase. Thus, we calculated the relaxation rate for each composition of the mix calcite/ettringite. Hence the biphasic fast-exchange model applied to two solids (with various amount of paramagnetic specie and relaxivity) fits perfectly experimental data. Through the measurement on single phase, it is possible to know the contribution of each phase (anhydrous or hydrated) to the global relaxation rate measured by ^1H NMR relaxometry.

5. DISCUSSION

The key point in the results is the important difference in terms of surface relaxivities of ettringite compared with other phases. The values of ρ_2 are close (between 0.5 and 10 $\mu\text{m}/\text{s}$) to those for natural rocks⁹ or various materials.¹³ For a cement after a long hydration time, Valckenborg et al.¹⁸ estimated ρ_2 between 3 and 4.3 $\mu\text{m}/\text{s}$. More recently, Muller et al.¹⁷ found 3.73 $\mu\text{m}/\text{s}$ for the relaxivity of synthetic C–S–H at 20 MHz. The most surprising result is for ettringite, which is 10 times greater. In the following discussion, various hypotheses have been analyzed to explain this astonishing result.

5.1. Impact of the Surface Density of Paramagnetic Species. As previously mentioned, a large number of protons (I) in spin-bearing water molecules diffuse and relax at surfaces

in the presence of a surface density σ_s of fixed paramagnetic species. Thus, at 23 MHz, the nuclear paramagnetic relaxation controls the proton relaxation.^{3,5,6} As shown by eqs 7a and 7b, the transverse surface relaxation rates are directly proportional to the surface density of paramagnetic species σ_s . Table 1 summarizes the results obtained for the various phases. No clear evidence proves the relation by comparing the different phases. The conclusion is similar by taking a unique phase such as either calcite or ettringite with both synthesis protocols. Despite the high gyromagnetic ratio favoring the interaction of protons with paramagnetic species, the number of relaxation sites σ_s seems to be a second-order parameter in the relaxation process. In our study, the amount of paramagnetic ions is very low as compared with that can be found on gray or white cement. At the origin of the relaxation process of protons, the number of paramagnetic ions on the surface does not play a major role in this range of concentration. In the calculation of the surface density of paramagnetic species from ESR measurements, no distinction is done between a Mn^{2+} or Fe^{3+} ion. Several authors showed an effect of the chemical nature of the species on the relaxation process. By doping with controlled amounts of Mn or Fe, Kenyon et al.¹² demonstrated a stronger increase in surface relaxivity with Mn on calcite. On a different substrate (pseudowollastonite $CaSiO_3$), Foley et al.¹¹ mentioned a higher contribution of Fe than Mn. These studies highlight the difficulty of comparing the surface relaxation of phase containing both kinds of species. In our studied phases, the most abundant paramagnetic ions are iron. In the case of ettringite, both species are found depending on the starting materials (synthetic or $3CaO \cdot Al_2O_3$), but there is no difference in relaxivity between these ettringites. As the surface species density, the variable nature of paramagnetic ions is a second-order factor. Another question remains open on the species distribution. Most of the studies used a technique, such as ESR, atomic absorption, or inductively coupled plasma spectroscopy, able to determine the amount of the paramagnetic species in the volume of the sample and not specifically in the surface. So the relaxivity is compared with the amount of paramagnetic ions in the volume or in the surface by assuming a homogeneous repartition of the ions in the bulk of the sample. The hypothesis of a homogeneous distribution in volume is consistent for natural rocks sample or doped samples. The hydrates synthesis through solution used for this study does not incorporate the totality of the paramagnetic species, as mentioned for $3CaO \cdot Al_2O_3$ and ettringite $3CaO \cdot Al_2O_3$. There is no reason for promoting the presence of species onto the surface instead of in the volume of ettringite. Moreover, ettringite belongs to AFt phases where the general formula can be written $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 3CaX_2 \cdot nH_2O$, where X is one monovalent anion or the half of one divalent anion. Thus, the Fe^{3+} ions can be found in the entire volume and not specifically on the surface. We can assume that the calculation of surface species density through ESR and the hypothesis of homogeneous distribution cannot explain the relaxation behavior of ettringite.

5.2. Validity of the BET Specific Surface Area Determination. To calculate the surface water fraction, the measurement of the surface area is inevitable. Also, this measurement has to be done by another technique than the NMR relaxometry. The BET surface area measurement with nitrogen adsorption is one of the most widespread technique used in the previous relaxivity studies.^{10–12} Several studies checked the validity of the results by mercury intrusion

porosimetry¹³ or by laser particle size analyzer. The BET is a well-suited technique for these works because of the inert material studied: there is no effect of the sample preparation such as heating or outgassing under vacuum. In our case, the estimation of the surface area is easy and accurate for anhydrous phases (synthetic and crushed calcite), but it is more difficult for hydrated phases. This is why we used a careful protocol for preparing and outgassing the dried samples. To check our surface area results, the examination of the powders in a scanning electron microscope revealed a good coherence with BET measurements, as shown in Figures 6 and 7. The

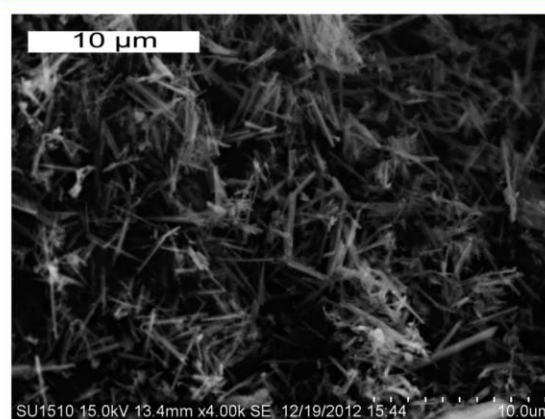


Figure 6. SEM micrograph of synthetic ettringite no. 1 showing the acicular morphology (needles length: 2–5 μm). The length scale bar is 10 μm .

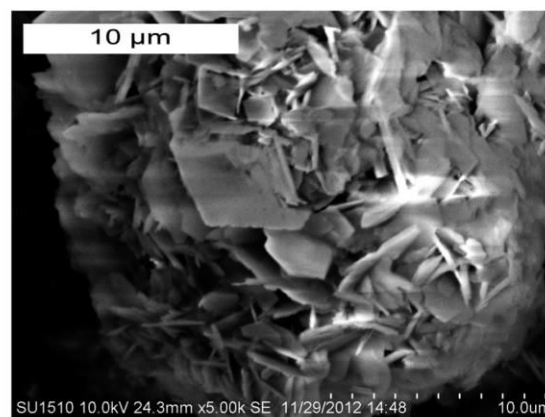


Figure 7. SEM micrograph of synthetic monocarboaluminate showing hexagonal flat crystals (diameter: 2–6 μm). The length scale bar is 10 μm .

morphology of ettringite (Figure 6) crystal is needle-like prisms with lengths between 2 and 5 μm giving a specific surface area, calculated from the SEM micrographs, between 10 and 20 m^2/g . SEM micrographs (Figure 7) of the monocarboaluminate show well-crystallized hexagonal, platy crystals with diameters between 2 and 6 μm assuming a specific surface area, calculated from the SEM micrographs, of 12–35 m^2/g .

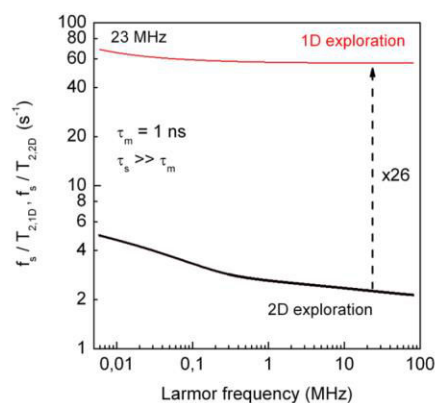
Besides the sample preparation, this technique requires probing the same surface as the proton of water in NMR

Table 2. Surface Relaxivity ρ_2 of Hydrated Phases Recalculated by Assuming a High Variable Range in the Specific Surface Area of Phases

| phase | formula | specific surface area (m ² /g) | ρ_2 ($\mu\text{m/s}$) |
|--|--|---|------------------------------|
| crushed calcite | CaCO ₃ | 0.70 | 5.04 |
| synthetic calcite | CaCO ₃ | 21.1 | 2.74 |
| C–S–H | (CaO) _{1.42} , SiO ₂ , (H ₂ O) _y | 100–250 | 2.2–6.9 |
| ettringite | Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O | 10–20 | 26–52 |
| 3CaO·Al ₂ O ₃ ettringite | | 10–20 | 26–52 |
| monocarboaluminate | Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ ·11H ₂ O | 12–35 | 1.2–3.6 |

relaxometry can do. Odler³⁰ addressed this problem on cement materials. In hydrated cementitious materials, the BET N₂-specific surface area is consistently lower than BET H₂O. This is due to the biggest molecular size of N₂ compared with H₂O preventing the N₂ intrusion in the smallest porosity. The specific surface area of C–S–H is at least doubled by using H₂O instead of N₂. No study reports values of ettringite or monocarboaluminate with BET H₂O. Assuming large variations in terms of specific surface area, we recalculated the relaxivity of hydrated phases (Table 2). The values of ρ_2 are always close to those found in the literature except for ettringite. A wrong estimation of the specific surface area thus cannot be at the origin of the high relaxivity of ettringite.

5.3. Influence of the Dimensionality of Diffusive Exploration. We focus now on both hydrates ettringite and monocarboaluminate, which contain a low amount of paramagnetic species, a high content of formular water, and a similar specific surface area. However, the morphology is unambiguously lamellar for monocarboaluminate (Figure 7), while it is acicular or column-like for ettringite (Figure 6). Exchangeable water is found between two planes in the case of monocarboaluminate or between columns in the case of ettringite. The relaxation is dominated by translational motions at the interface of the phase to the vicinity of paramagnetic ions. The relaxation rate is very sensitive to the dimensionality of the diffusion process. The interlayer water diffuses on a planar surface (2D exploration), whereas the intercolumnar water diffuses in restricted local geometry that can be considered as 1D exploration. The drastic effect of the dimensionality, close to the relaxation source, at the origin of eqs 7a and 7b, can be understood by analyzing the re-encounter probability P between the proton of water and the paramagnetic ions (Fe³⁺ or Mn²⁺). At long time (low frequency), the time dependence of such a probability P is directly proportional to the relaxivity $1/T_{2s}$. For a diffusive process, the time dependence of the re-encounter probability is mainly proportional to $t^{-d/2}$, where d is the Euclidean dimensionality and t is time. For a diffusive process, the time dependence of such a probability behaves, at long time, as the inverse of the volume explored or $1/(Dt)^{d/2}$, where D is the translational diffusion coefficient. In consequence, for $d = 1$ (1D exploration), the re-encounter probability is superior to the probability for $d = 2$ (2D exploration) because $1/(Dt)^{1/2}$ decreases more slowly than $1/(Dt)$ at long time. It results a power law (1D) and a logarithmic frequency dependencies (2D) of $1/T_{2s}$ for a 1D or 2D water exploration, respectively, eqs 7a and 7a. We have displayed in Figure 8 the theoretical variations of $1/T_{2s,2D}$ and $1/T_{2s,1D}$ calculated with eqs 7a and 7a respectively. We found a ratio $1/T_{2s,1D}(\omega_1)/1/T_{2s,2D}(\omega_1) \approx 26$ at 23 MHz with the same relaxation parameters: $\sigma_s \approx 6 \times 10^{10}$ spins S/cm² (last rows of Table 1), $R = 2.5 \text{ \AA}$, $\delta_{1D} = 0.85 \text{ \AA}$, $\delta_{2D} = 2.7 \text{ \AA}$, $\delta_w = 1.5 \text{ \AA}$, $\tau_m = 1 \text{ ns}$, and $\tau_s \gg \tau_m$. The values of τ_m and $\tau_s \approx 1 \mu\text{s}$ ($\gg \tau_m$)

**Figure 8.** Calculated variations of the transverse surface relaxation rates for a 1D and 2D diffusive water explorations (eqs 7a and 7b).

correspond to what have been found for all the cement-based materials.^{3,5} We see on Figure 8 that this ratio is almost constant over the entire usual frequency range. Such a high ratio makes sense because protons of water between the columns of ettringite have a higher probability to re-encounter a paramagnetic species because the volume explored is smaller than that for 2D exploration on monocarboaluminate. The thicknesses of the ettringite needle are about 200–300 nm, while their lengths are much larger by about 2–5 μm . The 1D channel pore sizes are about a few nanometers, which is about the order of the water molecule size justifying the quasi-1D diffusion and relaxation model at the origin of eq 7b.

Finally, we have successfully compared, in Figure 9, the calculated variations of the transverse surface relaxation rates with the surface fractions of ettringite and monocarboaluminate reported in Table 1. This Figure 9 proves that this dimensionality effect is satisfactory for explaining the important ettringite relaxivity compared with other phases. We have displayed in the inset of Figure 9 the two schematic diagrams showing the 1D or 2D water excursion in ettringite and monocarboaluminate, respectively. In fact, the other phases studied can also be considered as in the frame of a 2D exploration. Regarding their crystallographic structure, there is no preferential diffusion direction. The surface density of paramagnetic species becomes a parameter that is less important compared with the access and reencounter probability of water protons with these paramagnetic ions. It thus appears that the dimensionality of the local environment of relaxing proton is an essential parameter that cannot be neglected for the study of a cement material.

In the early age (2 to 3 first hours after the beginning of the hydration), the ettringite is one of the major hydrated phases of cement. A cement model system at the early age has been

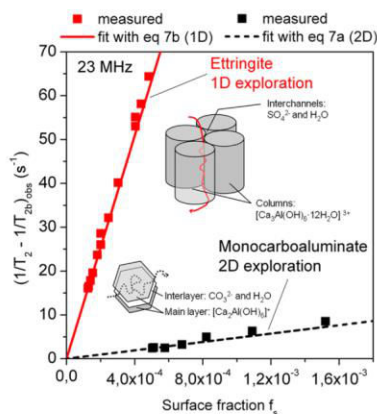


Figure 9. Comparison between theory and experiments of the variations of the transverse surface relaxation rates with the surface fractions of ettringite and monocarboaluminate for a 1D and 2D diffusive water explorations, respectively (eqs 7a and 7b).

created by mixing a crushed calcite (anhydrous phase with 2D surface exploration) and a synthetic ettringite (hydrated phase with a quasi 1D exploration). As shown by Figure 5, there is a great contribution of the ettringite to the global relaxation rate compared with calcite, even if the amount of ettringite in the paste is low (here inferior to 15 wt %). Most of the phases found in an ordinary portland cement can be viewed in the frame of a 2D exploration, especially C–S–H, the most abundant hydrated phase justifying all previous studies done with the 2D exploration hypothesis. In terms of relaxivity, the ettringite is a particular case among the others hydrates tested in this study. Because of the high relaxivity of ettringite linked to the 1D exploration, NMR studies are of particular interest for the early age of Portland cement and also for cements that produced a high amount of ettringite such as calcium sulfoaluminate cement.

6. CONCLUSIONS

NMR relaxometry of water protons is primarily a powerful technique to determine the specific surface area of porous media such as cement materials. The biphasic fast-exchange model can be applied to cementitious materials, as already developed by many authors. However, it is worth noting that the phase with the highest relaxivity (e.g., ettringite) provides a major contribution to the global relaxivity signal, even though the amount is small. It is possible to follow the hydration and measure the specific surface area or the relaxation rate with ^1H NMR relaxometry. Nevertheless, the surface relaxivity or surface area must necessarily be known to quantify the temporal evolution of the exchangeable water mass. Under these conditions, the measurement of the surface by NMR relaxometry can be well correlated to the BET specific surface area, as shown in Figure 5.

Second, determination of surface relaxivity is an integral and inevitable part of the surface area measurement, as shown in eq 6. A combined ESR, BET, and ^1H NMR relaxation study of the anhydrous and hydrated phases present during cement hydration has been developed in this paper. All tested anhydrous/hydrated cement phases (except for ettringite) have surface relaxivities typical of common natural rocks. Several hypotheses have been discussed to explain the strong

relaxivity of ettringite. (i) The surface density of paramagnetic species was evaluated because it is at the origin of the relaxation mechanism. The major paramagnetic ion is Fe^{3+} ; it is present in low amounts in the synthetic phases (<2% of white cement). However, the paramagnetic species density is a parameter that has not been able to explain the high surface relaxivity of ettringite. (ii) It is necessary to correctly determine the specific surface area to determine ρ_2 , but the BET method could alter the samples, especially the hydrated phases. Hence, the specific surface area was verified by SEM and a broad range of variability of the surface measurements was also taken into account. Thus, after recalculating the surface relaxivity of the ettringite, the validity of the BET surface area was found to not be responsible for the strong relaxivity of ettringite for the obtained results. (iii) Comparisons of this experimental data with theoretical expressions of the transverse surface relaxation rates for a 1D or 2D water diffusion have proved for the first time that the most convincing hypothesis is the influence of the dimensionality of diffusive exploration on the relaxation rate. Ettringite is a hydrated phase with a high amount of water. Depending on the crystallographic structure, exchangeable water can be found within the interchannels, thus creating a preferential 1D access to the paramagnetic species. The water protons only explore a reduced volume and stay in the close proximity of the paramagnetic ions, maintaining the dipolar pair correlation for a much longer time. This study has therefore shown that the surface relaxivity of ettringite is higher than observed for the other phases (2D diffusion) despite all the phases having a similar amount of paramagnetic species. It also highlighted that NMR is a suitable tool to measure the specific surface area of a cement, even though all the phases do not present a same level of relaxivity.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jean-pierre.korb@polytechnique.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the “Association Nationale de la Recherche Technique” (CIFRE fellowship) and the Research Center of Lafarge for their financial support.

REFERENCES

- (1) Flatt, R. J.; Roussel, N.; Cheeseman, C. R. Concrete: An Eco Material That Needs to Be Improved. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2012**, *32*, 2787–2798.
- (2) Thomas, J. J.; Jennings, H. M.; Allen, A. J. The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. *Concr. Sci. Eng.* **1999**, *1*, 45–64.
- (3) Korb, J. P. NMR and Nuclear Spin Relaxation of Cement and Concrete Materials. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 192–202.
- (4) Valori, A.; McDonald, P. J.; Scrivener, K. L. The Morphology of CSH: Lessons from ^1H Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry. *Cem. Concr. Res.* **2013**, *49*, 65–81.
- (5) Barberon, F.; Korb, J. P.; Petit, D.; Morin, V.; Bermejo, E. Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 116103.
- (6) Patural, L.; Korb, J.-P.; Govin, A.; Grosseau, P.; Ruot, B.; Devès, O. Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion Investigations of Water Retention Mechanism by Cellulose Ethers in Mortars. *Cem. Concr. Res.* **2012**, *42*, 1371–1378.

- (7) Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*; Thomas Telford: London, 1997.
- (8) Halperin, W. P.; Jehng, J.-Y.; Song, Y.-Q. Application of Spin-Spin Relaxation to Measurement of Surface Area and Pore Size Distributions in a Hydrating Cement Paste. *Magn. Reson. Imaging* **1994**, *12*, 169–173.
- (9) Borgia, G. C.; Brown, R. J. S.; Fantazzini, P. Nuclear Magnetic Resonance Relaxivity and Surface-to-Volume Ratio in Porous Media with a Wide Distribution of Pore Sizes. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 3656–3664.
- (10) Bryant, T. R.; Daughney, C. J.; Knight, R. J. Paramagnetic Effects of Iron(III) Species on Nuclear Magnetic Relaxation of Fluid Protons in Porous Media. *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 74–85.
- (11) Foley, I.; Farooqui, S. A.; Kleinberg, R. L. Effect of Paramagnetic Ions on NMR Relaxation of Fluids at Solid Surfaces. *J. Magn. Reson., Ser. A* **1996**, *123*, 95–104.
- (12) Kenyon, W. E.; Kolleeny, J. A. NMR Surface Relaxivity of Calcite with Adsorbed Mn^{2+} . *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, *170*, 502–514.
- (13) Kleinberg, R. L. Utility of NMR T₂ Distributions, Connection with Capillary Pressure, Clay Effect, and Determination of the Surface Relaxivity Parameter ρ_2 . *Magn. Reson. Imaging* **1996**, *14*, 761–767.
- (14) Korb, J. P.; Godefroy, S.; Fleury, M. Surface Nuclear Magnetic Relaxation and Dynamics of Water and Oil in Granular Packings and Rocks. *Magn. Reson. Imaging* **2003**, *21*, 193–199.
- (15) Muncaci, S.; Mattea, C.; Stapf, S.; Ardelean, I. Frequency-Dependent NMR Relaxation of Liquids Confined inside Porous Media Containing an Increased Amount of Magnetic Impurities. *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *51*, 123–128.
- (16) Monteilhet, L.; Korb, J. P.; Mitchell, J.; McDonald, P. J. Observation of Exchange of Micropore Water in Cement Pastes by Two-Dimensional T₂-T₂ Nuclear Magnetic Resonance Relaxometry. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 061404.
- (17) Muller, A. C. A.; Scrivener, K. L.; Gajewicz, A. M.; McDonald, P. J. Densification of C-S-H Measured by ¹H NMR Relaxometry. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 403–412.
- (18) Valckenborg, R.; Pel, L.; Hazrati, K.; Kopinga, K.; Marchand, J. Pore Water Distribution in Mortar During Drying as Determined by NMR. *Mater. Struct.* **2001**, *34*, 599–604.
- (19) Valori, A.; Rodin, V.; McDonald, P. J. On the Interpretation of ¹H 2-Dimensional NMR Relaxation Exchange Spectra in Cements: Is There Exchange between Pores with Two Characteristic Sizes or Fe³⁺ Concentrations? *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1375–1377.
- (20) Fripiat, J. J.; Letellier, M.; Levitz, P.; Thomas, J. M. Interaction of Water with Clay Surfaces [and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc., A* **1984**, *311*, 287–299.
- (21) Korb, J. P.; Whaley-Hodges, M.; Bryant, R. G. Translational Diffusion of Liquids at Surfaces of Microporous Materials: Theoretical Analysis of Field-Cycling Magnetic Relaxation Measurements. *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 1934–1945.
- (22) Korb, J. P.; Hodges, M. W.; Gobron, T.; Bryant, R. G. Anomalous Surface Diffusion of Water Compared to Aprotic Liquids in Nanopores. *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 3097–3106.
- (23) McDonald, P. J.; Korb, J. P.; Mitchell, J.; Monteilhet, L. Surface Relaxation and Chemical Exchange in Hydrating Cement Pastes: A Two-Dimensional NMR Relaxation Study. *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 011409.
- (24) Dalas, F.; Pourchet, S.; Nonat, A.; Rinaldi, D.; Mosquet, M.; Korb, J. P. "Surface Area Measurement of C₃A/CaSO₄/H₂O/Superplasticizers System"; 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, 2012.
- (25) Yamada, K. Basics of Analytical Methods Used for the Investigation of Interaction Mechanism between Cements and Superplasticizers. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 793–798.
- (26) Zhou, Q.; Glasser, F. P. Thermal Stability and Decomposition Mechanisms of Ettringite at <120°C. *Cem. Concr. Res.* **2001**, *31*, 1333–1339.
- (27) Zhou, Q.; Lachowski, E. E.; Glasser, F. P. Metaettringite, a Decomposition Product of Ettringite. *Cem. Concr. Res.* **2004**, *34*, 703–710.
- (28) Greener, J.; Peemoeller, H.; Choi, C.; Holly, R.; Reardon, E. J.; Hansson, C. M.; Pintar, M. M. Monitoring of Hydration of White Cement Paste with Proton NMR Spin-Spin Relaxation. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 623–627.
- (29) Korb, J.-P. Multi-Scales Nuclear Spin Relaxation of Liquids in Porous Media. *C. R. Phys.* **2010**, *11*, 192–203.
- (30) Odler, I. The Bet-Specific Surface Area of Hydrated Portland Cement and Related Materials. *Cem. Concr. Res.* **2003**, *33*, 2049–2056.

III.3.1.2. Résultats complémentaires sur un système réactif $C_3A/CaSO_4/CaCO_3$

- Protocole

L'hydratation du système réactif contenant 80%*m* de $CaCO_3$, 16%*m* de C_3A , 1%*m* de $CaSO_4,2H_2O$ et 3%*m* de $CaSO_4,0,5H_2O$ a été suivi par relaxométrie (séquence CPMG et fit monoexponentiel) et par BET en stoppage point par point (en respectant le protocole précédemment présenté). L'effet de deux solutions interstitielles a été comparé en utilisant le même rapport masse liquide sur solide de 0,6 : une solution porale d'eau déminéralisée et une solution porale saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium et contenant 60mmol/L de sulfate.

- Résultats

La figure 15 présente les résultats de RMN et de BET point par point avec gâchée réalisée avec de l'eau contenant 60mmol/L de sulfate ou de l'eau déminéralisée. Avec l'eau sulfatée, la mesure par RMN confirme bien l'augmentation de la surface spécifique mesurée par BET en bon accord avec les résultats présentés dans l'article 3 sur la corrélation RMN/BET. De façon surprenante, lorsque le système est gâché à l'eau déminéralisée, la vitesse de relaxation diminue avec le temps alors que la surface spécifique BET augmente. Comment est-il possible d'expliquer cette contradiction ?

Le premier élément de réponse qui nous a guidé est la fluidité de la pâte. Avec l'eau sulfatée, la perte de fluidité est progressive comme sur un ciment. Avec l'eau déminéralisée, nous constatons un raidissement précoce intervenant en moins de dix minutes après le début du gâchage. Dans les deux cas, le système contient pourtant des sulfates régulateurs sous forme de gypse et d'hémihydrate. Puis des stoppages ont été effectués à différentes échéances et analysés par DSC pour connaître la quantité et la nature des hydrates formés. Sur la figure 16 (gauche) en eau sulfatée, l'ettringite est l'unique hydrate formé et précipite fortement jusqu'à 20 minutes puis plus faiblement au-delà. Cela traduit bien l'augmentation de la surface spécifique BET (figure 15). Dans le cas de l'eau déminéralisée (figure 16 droite), comme annoncé par le raidissement, nous constatons la présence d'ettringite et surtout d'une quantité importante de phases AFm de type monocarboaluminate. L'ettringite se dissout progressivement car elle n'est plus stable dans ces conditions au profit du monocarboaluminate qui voit sa quantité augmenter fortement avant 20 minutes puis plus progressivement après. L'évolution forte de la surface spécifique BET dans ces conditions (figure 12) peut être reliée directement à la formation de monocarboaluminate.

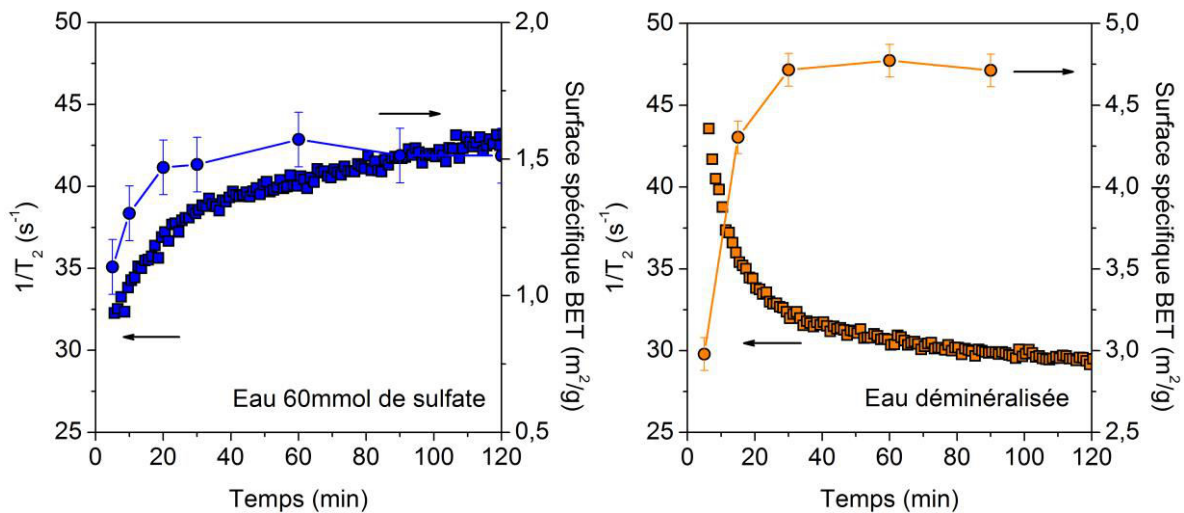


Figure 15: Relaxométrie et mesure BET sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (gauche) et à l'eau déminéralisée (droite).

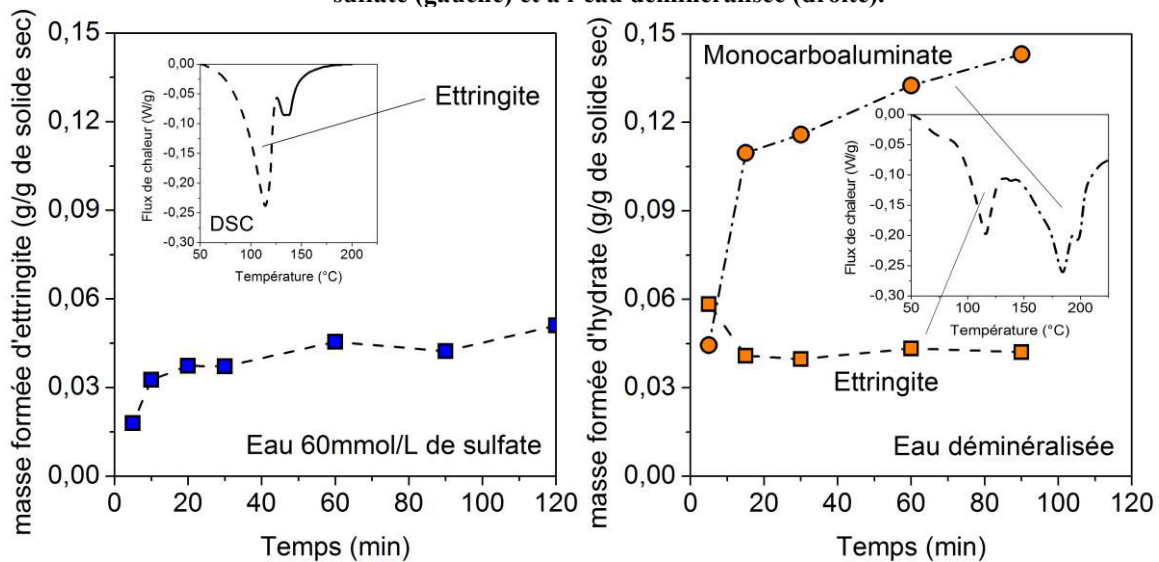


Figure 16: Quantité d'hydrates formés sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (droite) et à l'eau déminéralisée (gauche) (détermination par DSC comme présenté en exemple dans l'encart).

- Modélisation des résultats expérimentaux de relaxométrie

Pour tenter d'expliquer le désaccord RMN/BET, les mesures expérimentales RMN ont été modélisées grâce au modèle d'échange biphasique rapide dans l'approximation d'une interaction limitée par la surface. Dans le cas d'un système multiphasique, l'équation suivante permet de calculer la vitesse de relaxation $1/T_2$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{f_{\text{surf, calcite}}}{T_{2\text{surf, calcite}}} + \frac{f_{\text{surf, ettringite}}}{T_{2\text{surf, ettringite}}} + \frac{f_{\text{surf, monocarbo}}}{T_{2\text{surf, monocarbo}}} + \frac{f_{\text{surf, C}_3\text{A}}}{T_{2\text{surf, C}_3\text{A}}} + \frac{f_{\text{bulk, eau}}}{T_{2\text{bulk, eau}}} \quad (\text{eq 1})$$

Avec

$$f_{\text{surf, i}} = \frac{\lambda S_{\text{sp}} m_{\text{solide i}} \rho_{\text{eau}}}{m_{\text{total e'au}}} \quad (\text{eq 2})$$

Et

$$f_{\text{bulk, eau}} = 1 - \sum_i f_{\text{surf, i}} \quad (\text{eq 3})$$

La détermination de la relaxivité de surface $T_{2\text{surf, i}}$ des différentes phases est détaillée dans l'article 3. La masse de solide à chaque instant est connue grâce aux mesures DSC. Le temps de relaxation de l'eau bulk est fixé à 2,5s. Les valeurs des paramètres du modèle sont données dans le tableau suivant :

Tableau 3: Les différents paramètres utilisés dans les équations 1 et 2 du modèle d'échange biphasique rapide.

| Phase | calcite | ettringite | monocarboaluminate | C ₃ A |
|---|---------|------------|--------------------|------------------|
| $T_{2\text{surf}} \text{ (s)} \times 10^{-5}$ | 5,9 | 0,71 | 18 | - |
| $S_{\text{sp}} \text{ (m}^2\text{/g)}$ | 0,80 | 12 | 30 | 0,66 |

La valeur de $T_{2\text{surf}}$ pour le C₃A n'est pas connue et n'est pas mesurable étant donné la forte réactivité de cette phase. Sa valeur a été ajustée sur le premier point à 5 minutes sur le système avec l'eau sulfatée pour faire correspondre les vitesses de relaxation expérimentales et modélisées. Comme le montre la figure 17 (gauche), les vitesses de relaxation modélisées sont en bon accord avec les données expérimentales sur le système réactif gâché à l'eau sulfatée démontrant encore l'adéquation du modèle d'échange biphasique bulk/surface. Dans le cas avec l'eau déminéralisée, le modèle permet de rendre compte de la tendance et de la diminution de la vitesse de relaxation lorsque le temps d'hydratation augmente. La vitesse de relaxation globale est sensible à la phase qui a la relaxivité la plus élevée. Comme démontré et expliqué dans l'article 3, la relaxivité de surface de l'ettringite est très supérieure aux autres phases. La progressive dissolution de l'ettringite entraîne donc une diminution du $1/T_2$ global même si la surface spécifique augmente fortement à cause de la précipitation de phases monocarboaluminate qui développent une grande surface spécifique. Le modèle rend bien compte des quinze premières minutes mais moins bien de la suite de l'hydratation. Dans le premier cas (en rouge sur la figure 17 (droite)), la surface spécifique de l'ettringite est considérée comme constante. En faisant l'hypothèse que la surface spécifique de l'ettringite diminue au cours du temps (de 12 à 7m²/g) par dissolution progressive des particules les plus petites en premier, le modèle (en violet sur la figure 17 (droite)) s'ajuste mieux avec les données expérimentales.

La mesure de la surface spécifique par relaxométrie est donc bien adaptée dans le cas de systèmes relativement simples, par exemple avec uniquement de l'ettringite qui a une forte relaxivité. Dans le cas de système plus complexe, comme celui présenté avec l'eau

déminéralisée, la sensibilité de la relaxométrie à la dimensionnalité, qui dépend de la nature chimique des phases, rend l'interprétation plus difficile. Cependant l'explication du comportement est possible, comme nous venons de le montrer en connaissant les phases présentes et leur relaxivité. La problématique globale de notre étude consiste à étudier la période d'ouvrabilité et particulièrement l'effet de l'ettringite. La forte relaxivité de l'ettringite est dans notre cas un avantage qui permet en quelque sorte d'exacerber la réponse de celle-ci parmi les autres phases du système réactif.

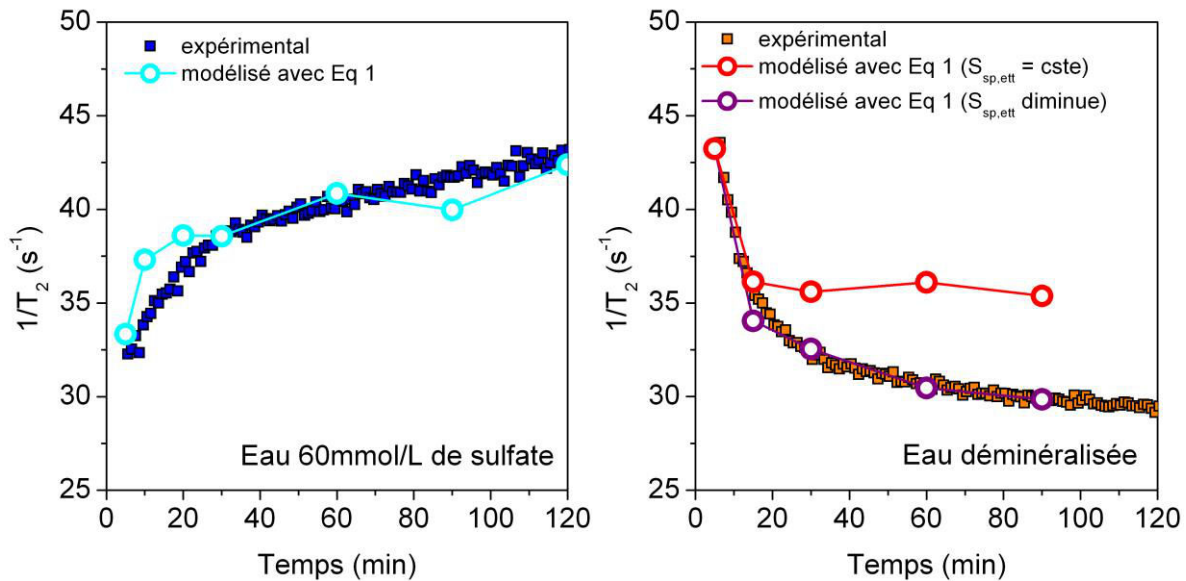


Figure 17: Relaxométrie sur le système réactif gâché à l'eau contenant 60mmol/L de sulfate (droite) et à l'eau déminéralisée (gauche). Les données modélisées sont obtenues à partir de l'équation 1 et des paramètres donnés dans le tableau 3.

III.3.2. Effet de la présence de PCP adsorbés sur la mesure par relaxométrie

Préalablement à la mesure de l'étendue de la surface sur des systèmes adjuvés (chapitre IV), nous avons testé l'impact de la présence de PCP adsorbés sur les surfaces. Une pâte de calcite HP-OG ($S_{BET} = 0,8m^2/g$) a été réalisée à base de calcite, d'une solution de synthèse saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium et contenant 60mmol/L de sulfate et des concentrations variables de différents PCP (les codes et les structures sont décrits dans la partie introductive et dans le chapitre II). A la place des PCP, nous avons aussi testé une solution contenant du POE ($M=2000g/mol$). Le rapport massique de la quantité d'eau sur la quantité de calcite a été fixé à 0,34. Les pâtes sont gâchées une minute manuellement puis introduites dans un tube RMN pour mesurer le temps de relaxation grâce à une séquence CPMG.

III.3.2.1. Premier constat : $1/T_2$ augmente avec la quantité adsorbée

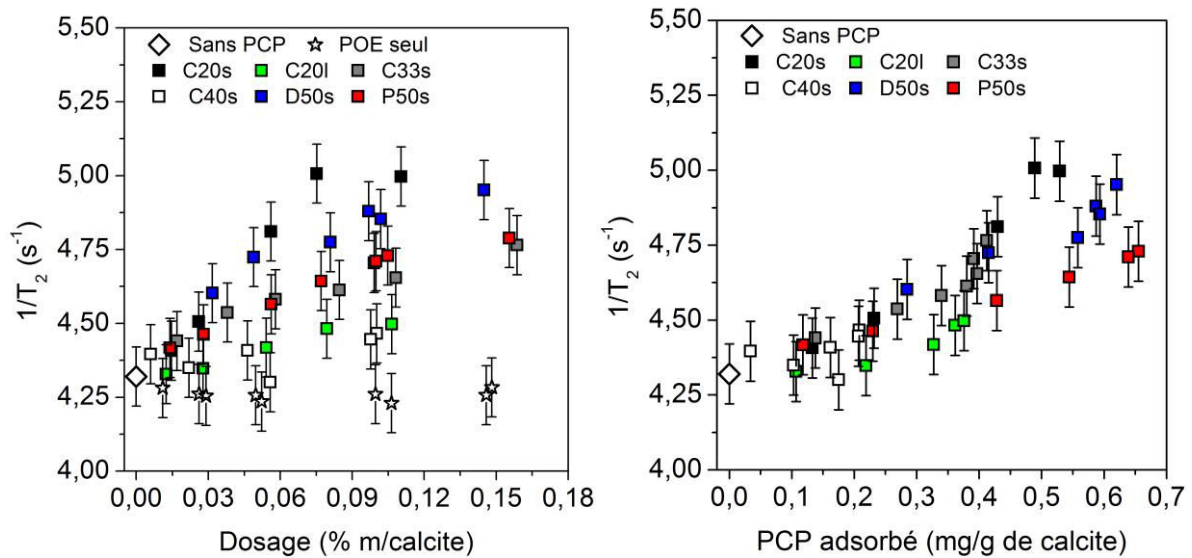


Figure 18: Vitesse de relaxation sur une pâte inerte de calcite en fonction du dosage (gauche) et de la quantité adsorbée (droite) de superplastifiants de structure variable.

Les résultats sont présentés respectivement en dosage et en quantité de PCP adsorbé. Sur la représentation en dosage, chaque PCP conduit à modifier la vitesse de relaxation différemment. Sur la représentation en quantité adsorbée, une tendance générale, peu dépendante de la structure, se dégage en fonction de l'adsorption faisant apparaître deux régimes. Avant 0,3mg/g de PCP adsorbé, $1/T_2$ change peu puis au-delà de cette valeur, $1/T_2$ augmente plus fortement. Cet impact est bien corrélé à l'adsorption car dans le cas du POE seul, qui ne s'adsorbe pas, la vitesse de relaxation reste inchangée. Il semble notamment que l'effet soit légèrement plus marqué (figure 18 (droite)) quand le PCP est plus chargé comme montré par la différence à iso-adsorption de 0,5mg/g entre le C20s et D50s/P50s. Cependant, il convient de préciser que cet effet conduit à une augmentation inférieure à 1 s^{-1} ($1/T_2$ passe de 4,3 à 5 s^{-1}) à comparer à l'effet de l'hydratation et de la précipitation d'ettringite comme montré sur la figure 15 (entre 5 et 120 minutes, $1/T_2$ passe de 32 à 42 s^{-1}). L'effet de la présence de PCP est moindre par rapport à la création de surface liée à l'hydratation du système réactif.

C'est pourquoi nous nous contenterons de formuler quelques hypothèses et d'apporter quelques éléments de réponse succincts pour tenter d'expliquer cet effet. La relaxation du proton de l'eau I avec une impureté paramagnétique S sur une surface peut être décrite par la formule simplifiée suivante (la totalité des paramètres peut être retrouvée dans [12]):

$$\frac{1}{T_2} \approx (\gamma_1 \gamma_s \hbar)^2 S(S+1) \rho_{\text{eau}} \left\{ \frac{\lambda S_{\text{P,NMR}}}{r_{\text{IS}}^6} \cdot \tau_{\text{diff}} \right\} \quad (\text{eq 4})$$

Avec λ l'épaisseur de la couche d'eau en interaction, $S_{P,NMR}$ la surface spécifique, τ_{diff} le temps de diffusion translationnel et r_{IS} la distance minimale d'approche entre le proton et la source de relaxation S. Les paramètres indiqués entre accolades sont ceux dont la valeur est susceptible d'être modifiée par l'adsorption du PCP. L'effet des PCP est probablement relié à une combinaison de plusieurs effets de leur adsorption à la surface sur λ , r_{IS} , τ_{diff} et la surface spécifique mais nous ne sommes pas en mesure de quantifier l'impact sur λ , r_{IS} ou τ_{diff} . En outre, selon l'équation 4, pour que $1/T_2$ augmente, il faut que la surface spécifique vue par le proton $S_{P,NMR}$ augmente. Or sur la figure 18 (droite), $1/T_2$ augmente avec la quantité adsorbée. En combinant les deux constats précédents, nous faisons l'hypothèse que la surface spécifique du système augmente avec l'adsorption du PCP. Ceci est assez cohérent avec un mécanisme de défloculation-dispersion de la suspension de calcite en présence de PCP étant donné que les PCP sont des fluidifiants et donc des dispersants. Cette hypothèse va être développée un peu plus en détail avec quelques éléments de réponse expérimentaux.

III.3.2.2. Augmentation de la surface spécifique : hypothèse de la défloculation-dispersion

Afin d'essayer d'expliquer le comportement observé dans l'hypothèse d'une défloculation-dispersion au cours l'adsorption augmentant la surface spécifique, des résultats complémentaires sont fournis principalement sur les PCP C20s, C33s et C40s qui montrent des différences sur la figure 18 (droite). Il convient de rappeler que cet effet est tout de même mineur par rapport à la création de surface engendrée par l'hydratation d'un système réactif.

- Isothermes d'adsorption

Les données plus complètes sur l'adsorption de ces polymères peuvent être retrouvées de façon plus détaillée dans l'article 2 du chapitre II. Nous rappelons, en figure 19, les isothermes d'adsorption des PCP C20s, C33s, C40s sur la calcite en présence de 60mmol/L de sulfate (mêmes conditions que pour les résultats obtenus en RMN). Plus le degré de greffage est important, plus le polymère est sensible à la compétition d'adsorption avec les sulfates et plus son plateau d'adsorption est faible.

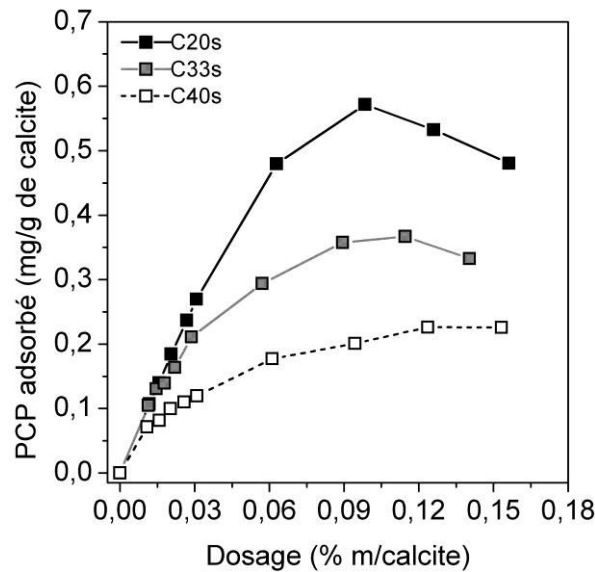


Figure 19: Isothermes d'adsorption des PCP C20s, C33s et C40s sur calcite HP-OG en présence de 60mmol/L de sulfate (L/S 0.34).

- Distribution des temps de relaxation :

Un second élément de réponse peut être amené en exploitant différemment les résultats bruts de relaxométrie. Dans ce qui précède, la vitesse de relaxation était calculée en ajustant les données de la séquence CPMG à l'aide d'une décroissance monoexponentielle comme montré dans l'équation suivante :

$$M_{xy}(t) = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$$

En général, les protons de l'eau sont confrontés à une distribution d'environnement de relaxation et donc de taille de particules. Il est ainsi possible de traiter les données brutes par inversion de Laplace qui va donner une distribution discrète des temps de relaxation comme décrit dans l'équation suivante :

$$M_{xy}(t) = \sum_i M_i \exp\left(\frac{-t}{T_{2,i}}\right)$$

Les distributions de temps de relaxation sont données sur la figure 20 pour les PCP C20s, C33s et C40s. Le temps de relaxation utilisé pour calculer les $1/T_2$ de la figure 18 correspond au T_2 pour lequel l'amplitude du pic est maximale. Les résultats avec les deux types de traitements sont cohérents mais quelques informations supplémentaires peuvent être tirées des distributions.

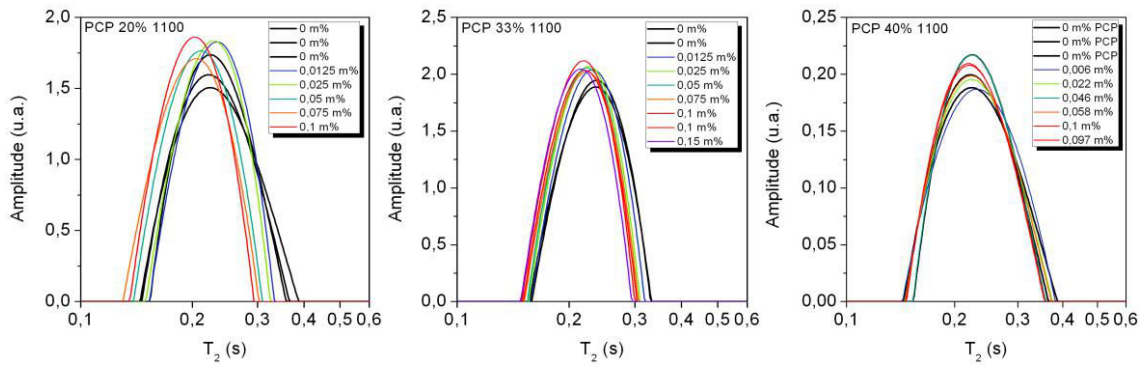


Figure 20: distributions des temps de relaxation du proton de l'eau obtenues à partir des mesures de relaxométrie RMN et d'une inversion de Laplace des données (WinDXP) sur calcite avec les PCP C20s (gauche), C33s (centre) et C40s (droite) en fonction des différents dosages étudiés.

Plus l'adsorption du PCP est importante (figure 19), plus la distribution des temps de relaxation est étroite et déplacée vers les temps courts c'est-à-dire vers des particules de plus petite taille et de plus grande surface spécifique (figure 20 : C20s>C33s>C40s). Cet effet est observé plus facilement en regardant les pieds des distributions. La différence et le décalage sont grands sur le pied correspondant au T₂ long (faible surface spécifique) et plus petits sur le celui correspondant au T₂ court (grande surface spécifique).

- Distributions granulométriques par diffraction laser

Pour confirmer l'effet défloculant-dispersant amené par les PCP, des mesures complémentaires de distribution granulométrique par diffraction de la lumière laser ont été faites avec deux PCP sur la calcite HP-OG: C20s et C40s.

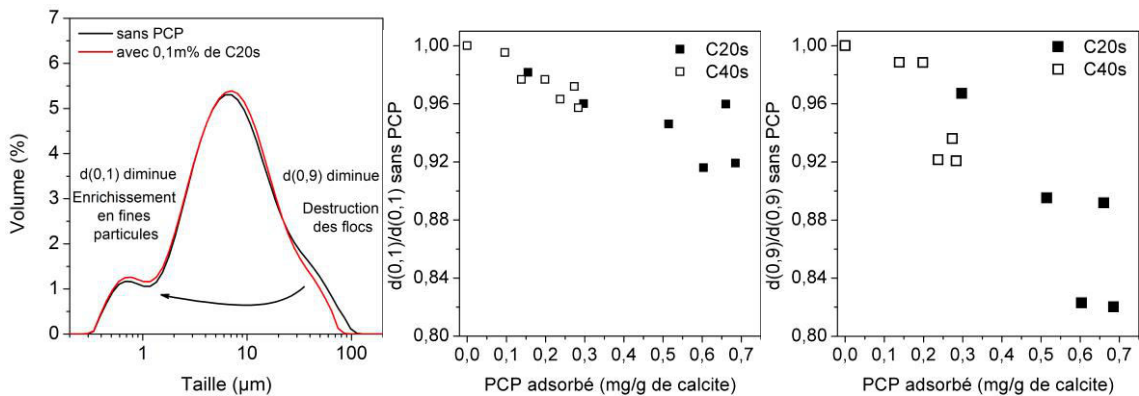


Figure 21: Evolution de la distribution granulométrique de la calcite HP-OG (gauche) et des indices granulométriques d(0,1) et d(0,9) suivant la quantité et la structure du PCP adsorbé (centre et droite).

Comme le montre la figure 21, la présence de PCP entraîne une défloculation-dispersion ayant un effet visible sur la distribution et les indices granulométriques. L'augmentation de la quantité adsorbée fragmente les floccs de taille importante pour enrichir la population des petites particules. Cependant cet effet est dépendant de la structure puisque le PCP C40s

possède un plateau d'adsorption plus faible que le PCP C20s (figure 19) : il y a une relation unique entre les valeurs du $d(0,1)$ et du $d(0,9)$ et la quantité de PCP adsorbée. Tout comme sur les distributions de temps de relaxation (T_2 long), ce sont les populations des plus grosses particules ($d(0,9)$) qui vont subir la plus forte diminution. Ces résultats confirment en partie les résultats de RMN de la figure 18: le plateau d'adsorption du PCP C20s est élevé (figure 19), il va être capable de briser les gros floccs dans un premier temps (une faible augmentation de la surface) puis de disperser les agglomérats pour libérer des fines particules qui ont une grande surface spécifique. Au contraire le PCP C40s a un plateau d'adsorption faible et va agir principalement sur les floccs de départ.

- Mécanisme de défloculation-dispersion

La figure 22 propose un mécanisme pour expliquer les deux régimes observés sur la figure 18 (droite) en représentant la vitesse de relaxation en fonction de l'adsorption. Sans PCP, le système est dans un état flocculé, la surface où l'eau va relaxer est faible. Pour un faible niveau d'adsorption du PCP ($<0,3\text{mg/g}$), les floccs de particules ne sont plus agglomérés et la surface accessible et où l'eau va relaxer augmente légèrement (la surface spécifique d'un flocc est faible). Pour un fort niveau d'adsorption ($>0,3\text{mg/g}$), le système particulaire est totalement dispersé sans flocc mais avec uniquement des particules unitaires. La surface sur laquelle l'eau est susceptible de relaxer augmente plus fortement étant donné que les particules unitaires ont une plus forte surface spécifique que celle d'un flocc.

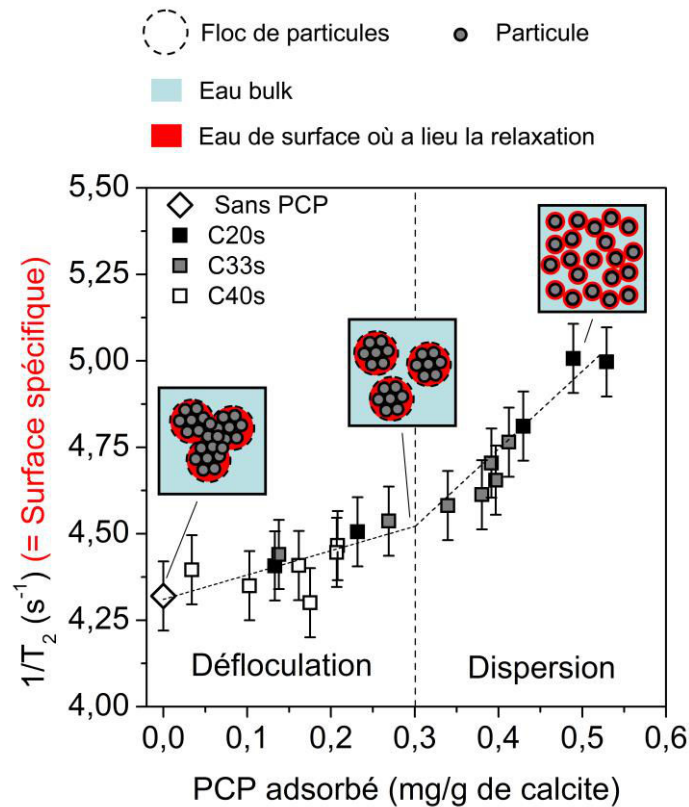


Figure 22: représentation schématique du mécanisme de défloculation-dispersion et de son impact sur la valeur de la surface spécifique et donc du $1/T_2$ en fonction de l'adsorption.

III.3.2.3. Conclusion : effet sur d'autres systèmes

En conclusion de cette partie sur l'effet des PCP adsorbés sur la mesure par relaxométrie, il faut préciser que cette observation a été aussi constatée sur un autre type de calcite et sur l'ettringite de synthèse mais avec des pourcentages d'augmentations de $1/T_2$ différents. Dans l'hypothèse de défloculation-dispersion, la libération de nouvelles surfaces capables d'engendrer une relaxation peut dépendre de la distribution particulaire initiale du système. Cependant dans le cas des trois minéraux analysés, l'augmentation de la vitesse de relaxation liée à ces effets reste mineure par rapport aux modifications engendrées par la création de surface de l'ettringite et à sa forte relaxivité.

III.4. Conclusion du chapitre

Les deux techniques choisies pour suivre l'évolution de l'aire interfaciale pendant la période d'ouvrabilité sont adaptées à une application sur le système réactif à base de $C_3A/CaSO_4/CaCO_3$ adjuvanté de PCP. Elles possèdent cependant certains avantages et inconvénients propres résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4: Avantages et inconvénients de deux techniques choisies pour mesurer l'étendue de la surface au cours de la période d'ouvrabilité

| | BET par adsorption de N ₂ | Relaxométrie du proton de l'eau |
|---------------|--|---|
| | Facilement accessible | Mesure quasi-continue |
| Avantages | Ne nécessite pas de modèle spécifique théorique | Pas de préparation préalable de l'échantillon |
| | Mesure directe de la surface spécifique | Vraie notion de surface spécifique |
| | Mesure point par point (stoppage de l'hydratation et séchage de l'échantillon) | Dépend de la nature chimique de l'interface à sonder (la réponse étant dominée par la phase ayant la plus forte relaxivité) |
| Inconvénients | Préparation préalable de l'échantillon qui ne peut se faire notamment sans déstructuration de l'ettringite | Connaissances des paramètres du modèle d'échange biphasique bulk/surface pour l'analyse des données |
| | | Effet mineur de la présence de PCP adsorbés |

Références bibliographiques

- [1] J.J. Thomas, H.M. Jennings, A.J. Allen, The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques, *Concrete Science and Engineering*, 1 (1999) 45-64.
- [2] H. Jaffel, Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre, Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, 2006.
- [3] H.M. Jennings, A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 101-116.
- [4] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 54 (1982) 2201-2218.

- [5] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 414-437.
- [6] I. Odler, The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials, *Cement and Concrete Research*, 33 (2003) 2049-2056.
- [7] H. Uchikawa, Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, in: *Conference in tribute to M. Moranville Regourd (Ed.)*, Sherbrooke (Quebec) CANADA, 1994.
- [8] K. Yamada, A summary of important characteristics of cement and superplasticizers, in: *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2009, pp. 85-95.
- [9] S. Mantellato, M. Palacios, R.J. Flatt, Fresh cement pastes – A systematic study on their specific surface area, in: *1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials*, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V., Berlin, 2013.
- [10] K. Yamada, Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 793-798.
- [11] W.P. Halperin, J.-Y. Jehng, Y.-Q. Song, Application of spin-spin relaxation to measurement of surface area and pore size distributions in a hydrating cement paste, *Magnetic Resonance Imaging*, 12 (1994) 169-173.
- [12] J.P. Korb, NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14 (2009) 192-202.
- [13] A. Valori, P.J. McDonald, K.L. Scrivener, The morphology of CSH: Lessons from ^1H nuclear magnetic resonance relaxometry, *Cement and Concrete Research*, 49 (2013) 65-81.
- [14] P.F. Faure, S. Rodts, Proton NMR relaxation as a probe for setting cement pastes, *Magnetic Resonance Imaging*, 26 (2008) 1183-1196.
- [15] F. Barberon, J.P. Korb, D. Petit, V. Morin, E. Bermejo, Probing the Surface Area of a Cement-Based Material by Nuclear Magnetic Relaxation Dispersion, *Physical Review Letters*, 90 (2003) 116103.
- [16] M. Zajac, Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2007.

- [17] M. Alesiani, I. Pirazzoli, B. Maraviglia, Factors Affecting Early-Age Hydration of Ordinary Portland Cement Studied by NMR: Fineness, Water-to-Cement Ratio and Curing Temperature, *Applied Magnetic Resonance*, 32 (2007) 385-394.
- [18] M. Alesiani, I. Pirazzoli, B. Maraviglia, F. Canonico, NMR and XRD Study on Calcium Sulfoaluminate Cement, *Applied Magnetic Resonance*, 35 (2008) 33-41.
- [19] J. Greener, H. Peemoeller, C. Choi, R. Holly, E.J. Reardon, C.M. Hansson, M.M. Pinar, Monitoring of Hydration of White Cement Paste with Proton NMR Spin-Spin Relaxation, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 623-627.
- [20] R. Holly, E.J. Reardon, C.M. Hansson, H. Peemoeller, Proton Spin-Spin Relaxation Study of the Effect of Temperature on White Cement Hydration, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 570-577.
- [21] L. Miljkovic, D. Lasic, J.C. MacTavish, M.M. Pinar, R. Blinc, G. Lahajnar, NMR studies of hydrating cement: A spin-spin relaxation study of the early hydration stage, *Cement and Concrete Research*, 18 (1988) 951-956.
- [22] R. Holly, H. Peemoeller, M. Zhang, E. Reardon, C.M. Hansson, Magnetic Resonance In Situ Study of Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Gypsum, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 1022-1027.
- [23] L. Patural, Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2011.
- [24] L. Patural, J.-P. Korb, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, Nuclear magnetic relaxation dispersion investigations of water retention mechanism by cellulose ethers in mortars, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 1371-1378.
- [25] L. Patural, P. Porion, H. Van Damme, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, O. Devès, A pulsed field gradient and NMR imaging investigations of the water retention mechanism by cellulose ethers in mortars, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1378-1385.
- [26] A. Pop, C. Badea, I. Ardelean, The Effects of Different Superplasticizers and Water-to-Cement Ratios on the Hydration of Gray Cement Using T₂-NMR, *Applied Magnetic Resonance*, 44 (2013) 1223-1234.
- [27] J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 1024-1036.
- [28] S. Mantellato, M. Palacios, R.J. Flatt, Reliable specific surface measurement of fresh cement pastes, in: *Bauchemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V., Dübendorf*, 2012.
- [29] R.F. Feldman, J.J. Beaudoin, Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements, *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 297-308.

- [30] A. Figini-Albisetti, L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Effect of outgassing temperature on the performance of porous materials, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 5182-5186.
- [31] L. Clausen, I. Fabricius, BET Measurements: Outgassing of Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 (2000) 7-15.
- [32] C. Hall, P. Barnes, A.D. Billimore, A.C. Jupe, X. Turrillas, Thermal decomposition of ettringite $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92 (1996).
- [33] M.R. Hartman, S.K. Brady, R. Berliner, M.S. Conradi, The evolution of structural changes in ettringite during thermal decomposition, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1259-1272.
- [34] J. Pourchez, F. Valdivieso, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, Kinetic modelling of the thermal decomposition of ettringite into metaettringite, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 2054-2060.
- [35] Y. Shimada, J.F. Young, Structural changes during thermal dehydration of ettringite, 2001.
- [36] Q. Zhou, F.P. Glasser, Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at $<120^\circ\text{C}$, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1333-1339.
- [37] Q. Zhou, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, Metaettringite, a decomposition product of ettringite, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 703-710.

**Chapitre IV. Etude de l'hydratation, de la
création de surface et de la fluidité d'un
système réactif modèle adjuvanté de PCP**

Au cours des deux précédents chapitres, l'étude de l'efficacité fluidifiante intrinsèque des PCP sur un système inerte a été présentée. Puis nous avons montré la validité des méthodes de mesure de la surface. Nous sommes en mesure d'étudier l'hydratation du système réactif C_3A /calcite/Gypse/Hémihydrate en présence de PCP pendant les premières heures ainsi que la création de surface associée et les conséquences induites sur la fluidité du mélange. Cette étude a déjà fait l'objet d'une publication pour le congrès CANMET [1]. Dans un souci de concision, la totalité des résultats n'avait pas été publiée. Nous avons ici choisi de ne pas présenter à nouveau l'étude telle que publiée, mais d'étendre nos conclusions à l'ensemble des résultats avec notamment l'effet du lot de C_3A utilisé et du moment d'introduction du PCP. Dans un premier temps, l'adsorption a été étudiée afin de tester l'hypothèse de la relation entre la densité d'adsorption surfacique et la fluidité du système réactif modèle. Dans un second temps, l'évolution de l'aire interfaciale au cours de l'hydratation menée en présence de PCP a été analysée. Elle a permis de mettre en lumière l'effet du PCP sur la morphologie de l'ettringite.

IV.1. Etat des connaissances

IV.1.1. Evolution temporelle de la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité

La première régulation de la fluidité se fait par l'ajout de sulfate de calcium qui permet de former de l'ettringite (à la place des AFm) et ainsi de ralentir l'hydratation du C_3A . Cependant ce n'est pas suffisant et la coagulation progressive des grains présents dans la pâte ne permet pas une mise en place aisée du béton. La maîtrise de la fluidité se fait alors par ajout de superplastifiant. Centrons-nous sur les conséquences de l'hydratation sur la rhéologie et les différentes hypothèses pouvant expliquer la fluidité initiale et son évolution temporelle pour un système adjuvanté. Suivant le domaine d'application visé, il faut considérer ces deux aspects. Pour la préfabrication, la fluidité initiale est le paramètre de premier ordre. Au contraire dans celui des bétons prêt à l'emploi, le maintien de fluidité pendant la livraison et la mise en place sur le chantier est particulièrement important.

IV.1.1.1. Fluidité initiale

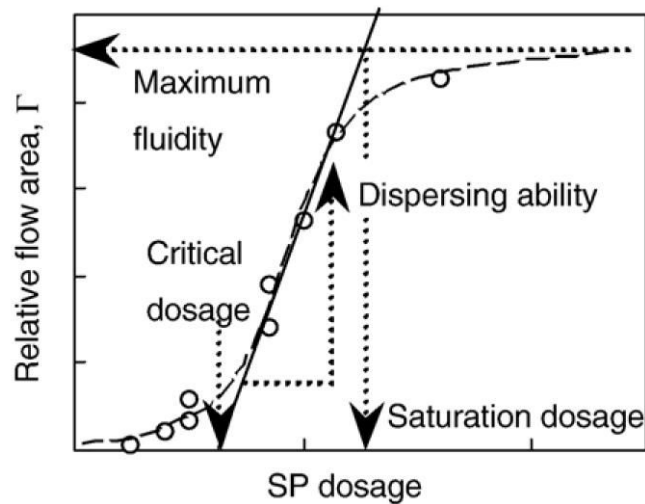


Figure 23: Relation entre la fluidité initiale et le dosage ajouté en superplastifiant sur une pâte de ciment (extrait de [2])

L'influence du dosage initial en superplastifiant sur la fluidité a été évaluée par Yamada et peu à peu améliorée par d'autres travaux [2-4]. L'ensemble des résultats sur ce modèle peut être retrouvé de façon détaillée dans la revue récente de Flatt [5]. Cette influence est présentée sur la figure 23 où sont distingués trois paramètres importants. Le dosage critique est le dosage minimal nécessaire pour induire une augmentation de la fluidité. La capacité de dispersion est l'incrément de fluidité par unité de dose ajoutée autrement appelé efficacité fluidifiante. Le dosage à saturation est le dosage au dessus duquel plus aucun effet n'est ressenti sur la fluidité. La valeur de ces trois paramètres est influencée par les caractéristiques du ciment, par le rapport eau/ciment de la pâte et par la nature et la structure des superplastifiants.

Le dosage critique dépend de la nature et la composition du ciment avec un effet particulièrement fort de la quantité de C_3A et de sa réactivité. Le dosage critique va être supérieur pour une pâte préparée avec un ciment qui contient une plus grande quantité de phases aluminates ou de plus forte réactivité (finesse) engendrant une augmentation de la surface des hydrates produits initialement [2, 3]. Cet effet, uniquement lié à la nature du ciment, peut se combiner avec un effet sur l'hydratation dû à la présence de superplastifiants. Hypothétiquement, les superplastifiants agiraient sur les premiers hydrates des phases aluminates par intercalation ou par modification de leur surface spécifique. Nous nous sommes attachés à vérifier ce deuxième point qui n'était pas éclairci dans la littérature en utilisant un système réactif dont le sulfatage conduit à éviter la précipitation de phases AFm et donc l'éventuelle interaction avec les phases de cette nature.

Le dosage critique et l'incrément de fluidité par unité de dose ajoutée sont aussi reliés à la concentration d'ions sulfate. Ces derniers vont en effet, à isodosage de superplastifiant, piloter la quantité de polymère adsorbée par leur adsorption compétitive. Une augmentation de la concentration de sulfate (qui dépend du rapport gypse/hémihydrate, de la quantité de sulfates alcalins) va donc abaisser l'efficacité fluidifiante car la quantité adsorbée de superplastifiant est diminuée [3, 4]. Dans ce cas aussi, la structure du superplastifiant et notamment sa densité de charges [5] peuvent jouer sur cette tolérance vis-à-vis de la compétition avec les sulfates.

IV.1.1.2. Evolution temporelle de la fluidité et son maintien

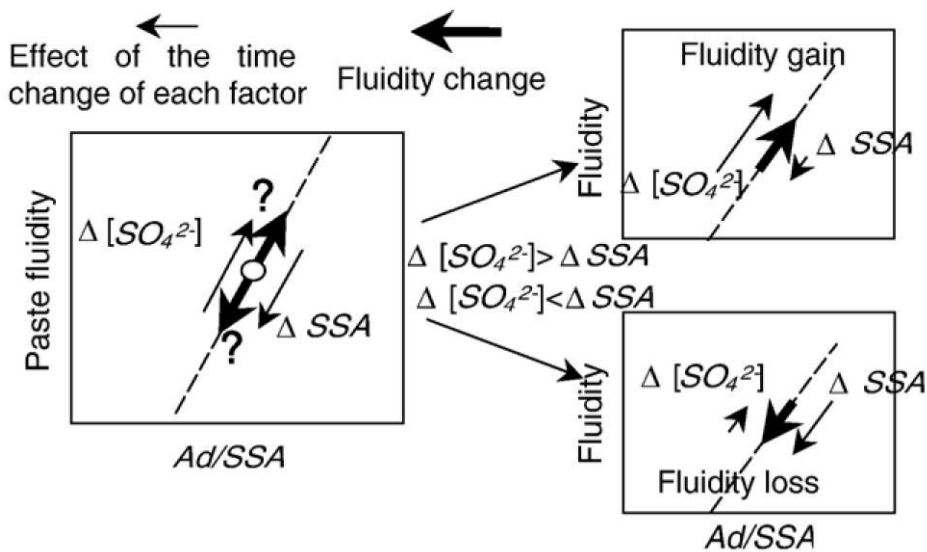


Figure 24: Mécanisme de l'évolution temporelle d'une pâte adjuvannée de PCP (SSA= surface spécifique de ciment hydraté, Ad=quantité adsorbée) (extrait de [2])

La dépendance temporelle de fluidité peut être expliquée par une combinaison de deux effets antagonistes : le changement de l'étendue de la surface liée aux hydrates du ciment et aussi la concentration de sulfate qui varie au cours de l'hydratation [2-4, 6]. Yamada a proposé une vision schématique de ce concept (figure 24) qui met particulièrement en avant le rapport Ad/SSA ou quantité adsorbée par unité de surface instantanée. Au fil du temps à cause de l'hydratation, la surface spécifique du ciment hydraté (SSA) va augmenter et la concentration d'ions sulfate va diminuer. Selon les auteurs, le gain, le maintien ou la perte de fluidité est relié à l'amplitude d'un effet par rapport à l'autre. Une étude sur neuf ciments différents entre 0 et 2 heures d'hydratation a montré que cette relation Ad/SSA permettait d'expliquer les résultats [6]. Ce rôle de la densité surfacique d'adsorption sur la fluidité a été précisé par Flatt [5]. Il faut tenir compte du taux de couverture c'est-à-dire de la proportion de surfaces couverte et non-couverte par le polymère. Cette proportion va dépendre du dosage initial et

notamment du fait que le dosage soit supérieur ou non au dosage à saturation présenté sur la figure 23. Pour un dosage introduit bien supérieur au dosage à saturation, le maintien de fluidité est bon ce qui n'est pas le cas pour un dosage inférieur. Une difficulté réside dans le fait que ce dosage à saturation dépend de la structure du polymère et nécessite donc de mesurer l'isotherme d'adsorption pour le connaître. De plus, se placer au dessus du dosage à saturation peut conduire à une importante ségrégation suivant la présence ou non de fines particules et aussi à des effets « retards de prise » très importants souvent problématiques. Ces considérations mettent aussi en avant le rôle de la concentration de polymère restant en solution pour compenser la perte de fluidité [3, 5].

IV.1.1.3. Effet de la structure du superplastifiant

Les polymères de type PCP sont les superplastifiants qui sont les plus efficaces en termes de fluidité initiale et de maintien de fluidité par rapport à d'autres structures plus anciennes de type lignosulfonate, mélamine sulfonate ou polynaphtalène sulfonate. De plus l'intérêt des PCP réside dans la modification facile de leur structure qui permet de contrôler facilement les propriétés souhaitées. Les PCP avec des taux de charge élevés permettent d'atteindre initialement des niveaux de fluidité élevés suite à une forte adsorption et sont moins sensibles aux variations de composition du ciment et de sa teneur en ions sulfate. Mais en contrepartie, ils modifient l'hydratation plus fortement et apportent un maintien plus médiocre [7], même si cela dépend du dosage utilisé par rapport au dosage à saturation [5]. Les PCP moins chargés confèrent généralement à la pâte une fluidité initiale plus faible mais garantissent un meilleur maintien par leur adsorption moins élevée qui induit ainsi une moindre modification de l'hydratation et une réserve de polymère en solution plus importante.

IV.1.1.4. Effet du moment d'ajout du superplastifiant

Le moment d'ajout est un point important à considérer et qui permet d'expliquer certaines différences observées sur les tests réalisés en laboratoire ou plutôt sur le terrain ou dans les centrales à béton. L'ajout direct consiste à ajouter le polymère directement dans l'eau de gâchée puis à mélanger cette solution avec le ciment. Cependant ce processus n'est pas forcément représentatif de ce qui se passe sur le terrain puisque, dans ce cas, le ciment est d'abord mélangé avec le sable naturellement humide (car stocké à l'extérieur), l'hydratation débute et l'adjuvant est alors rajouté c'est-à-dire ajouté en différé par rapport au début de l'hydratation. Le dosage critique des polymères les plus chargés dépend de leur moment d'ajout : en ajout direct les polymères les plus chargés conduisent à un dosage critique alors

plus élevé que celui obtenu avec les PCP les moins chargés [5, 7]. Ces différences sont expliquées par une hypothèse de modification de l'hydratation et de création de surface initiale. Toutes les études s'accordent sur le fait que l'ajout différé permet une meilleure efficacité fluidifiante et un dosage critique plus faible. En effet, la surface de ciment hydraté est plus faible dans ce cas car les hydrates précipitent sur les surfaces [8] et car les superplastifiants n'ont pas eu d'impact sur l'hydratation [5, 7, 9]. La densité de charge du polymère a alors moins d'effet.

IV.1.2. Evolution de la surface au cours de la période d'ouvrabilité

Les points précédents montrent que la fluidité est liée à l'adsorption et à l'évolution de la surface du solide. Intéressons-nous à l'origine de cette évolution de surface liée à l'hydratation et à l'impact que peuvent avoir les PCP sur cette surface.

IV.1.2.1. Précipitation de l'ettringite

L'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium dans un ciment Portland peut être décomposée en deux étapes. La première étape se déroule quand le sulfate de calcium ajouté sous forme de gypse, hémihydrate ou anhydrite n'est pas totalement consommé. Il y a dissolution du C_3A et du sulfate de calcium jusqu'à atteindre la sursaturation par rapport à l'ettringite. Elle précipite alors jusqu'à l'épuisement du sulfate de calcium qui marque la fin de la première étape. Suivant la nature et la quantité de sulfate de calcium, une précipitation d'AFm de stœchiométrie variable peut avoir lieu avant que la germination de l'ettringite n'ait lieu [10, 11]. La seconde étape commence alors : la dissolution du C_3A devient plus rapide et simultanément la dissolution d'une partie de l'ettringite formée a lieu pour donner dans un premier temps des phases C_4AH_{13} et $C_4A\$H_{12}$ puis à long terme éventuellement des phases de type hydrogrenat C_3AH_6 mais plus généralement les hémi- ou monocarboaluminates du fait de la présence de filler calcaire. L'addition de sulfate de calcium conduisant à l'hydratation du C_3A en ettringite permet de ralentir son hydratation. Ce ralentissement de l'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium a longtemps fait débat mais les expériences de Minard [12] suggèrent que son origine réside dans l'adsorption de sulfates sur le C_3A ralentissant sa dissolution. Le système réactif que nous utilisons est composé de 16%*m* de C_3A , de 1%*m* de gypse, de 3%*m* d'hémihydrate et 80%*m* de calcite. Comme présenté dans le chapitre précédent, en plus de la présence d'hémihydrate qui a une solubilité plus élevée que le gypse,

la solution interstitielle contient aussi des sulfates alcalins afin d'éviter la formation d'AFm au cours de la période d'ouvrabilité. De plus, plusieurs études ont montré que l'hydratation du système C_3A /gypse, en présence de calcite, conduisait à stabiliser l'ettringite et reporter sa conversion en phase AFm [13-16]. L'ettringite est stabilisée parce que la phase AFm qui va précipiter est du monocarboaluminate moins soluble que le monosulfoaluminate de calcium.

Parmi les différentes périodes d'hydratation du C_3A , la période d'ouvrabilité se situe dans la première période avant l'épuisement du sulfate de calcium ajouté. Dans le système choisi, le seul hydrate qui précipite est l'ettringite suite à la dissolution du C_3A et du sulfate de calcium. Intéressons-nous à la vitesse de précipitation de l'ettringite pendant les premières heures de l'hydratation tout d'abord en l'absence de superplastifiant. Par des stoppages de l'hydratation [9] et plus récemment par des mesures de DRX in-situ [17-19], il a été montré une précipitation initiale importante d'ettringite durant les 30 premières minutes qui se fait ensuite plus lentement durant les prochaines heures. La quantité formée initialement représente 50 à 70% de la quantité formée dans les deux premières heures de l'hydratation. La vitesse de précipitation de l'ettringite est augmentée par la présence de calcite [13] et aussi quand la proportion d'hémihydrate augmente par rapport à celle du gypse [11].

Toutes les études s'accordent pour dire que les superplastifiants agissent sur l'hydratation des phases aluminates. Cependant en ce qui concerne la quantité d'ettringite formée dans les trente premières minutes de l'hydratation, les résultats ne sont pas cohérents. La quantité est soit diminuée en présence de PNS et de PCP [9, 20-22], inchangée [8] ou soit augmentée [9, 19], ces observations devant être modérées par le fait que l'impact dépend du dosage introduit. Ces résultats contradictoires obtenus au début de l'hydratation le sont aussi lorsque l'avancement de l'hydratation est plus important, c'est-à-dire à la fin de la précipitation de l'ettringite à l'épuisement des sulfates, puisque des études faites en présence de PCP montrent une accélération de l'hydratation du C_3A [23] ou bien un ralentissement [19].

IV.1.2.2. Evolution temporelle de l'étendue de la surface

L'évolution temporelle de l'étendue de la surface est reliée à la dissolution du C_3A et du sulfate de calcium qui va conduire à la réduction de la surface des phases anhydres mais surtout à la précipitation d'hydrates, d'ettringite dans notre cas, qui va engendrer une augmentation globale de l'étendue de la surface. Les produits d'hydratation du ciment ont en effet des surfaces spécifiques supérieures à celles des phases anhydres. Pendant la période d'ouvrabilité, la création de surfaces est étroitement reliée à la quantité d'ettringite formée. L'étendue de la surface augmente fortement initialement, tout comme montré avant pour la

quantité d'ettringite [9]. Uchikawa [9] montre que la surface spécifique est multipliée par un facteur 2 à 4 (suivant le type de fluidifiants) dans les 5 premières minutes puis que cette surface évolue lentement jusqu'à deux heures. Holzer et Zingg [8, 24, 25] ont mesuré par tomographie que la plus grande création de surface se produisait dans les 6 premières minutes : la surface spécifique passe dans leur cas de 0.75 à 2.13m²/g. Selon eux, la quantité de particules submicroniques augmente de façon considérable en présence ou non de PCP. En l'absence de PCP, ces particules vont rester attachées aux surfaces des phases anhydres. En présence de PCP, ces particules vont avoir tendance à rester sous forme dispersée dans la solution conduisant à augmenter encore davantage l'étendue de la surface. Yamada [7] a lui aussi mesuré la surface spécifique d'un ciment hydraté au jeune âge en présence de superplastifiant. Sans PCP, la surface spécifique passe de 0.8 à 1.1m²/g alors qu'elle est quasiment doublée en présence de PCP. L'effet est plus fort quand le taux de charge du polymère est grand. Il a montré aussi que l'effet sur la surface spécifique pouvait être clairement diminué lors de l'ajout du polymère en différé, après la période de forte précipitation de l'ettringite. Selon Zingg [26], l'ajout différé impacte moins l'étendue de la surface car les hydrates se forment sur les phases anhydres (comme sans PCP) et l'ajout de PCP ne permet pas de les disperser.

En résumé, l'hydratation du C₃A en présence de sulfate de calcium va conduire à précipiter de l'ettringite provoquant une augmentation de l'étendue de la surface du solide. Cet effet peut être modifié par la présence de PCP suivant son dosage initial et son moment d'ajout.

IV.1.3. Impact des superplastifiants sur la morphologie de l'ettringite

Nous venons de montrer que la présence de superplastifiants peut avoir un effet sur l'étendue la surface au cours de l'hydratation. Cet effet peut être dû à la modification de soit la quantité d'hydrates formés soit la surface spécifique et de la morphologie des hydrates. Quelques éléments théoriques sur la germination et la croissance seront présentés pour ensuite évoquer les résultats de la littérature concernant l'effet des superplastifiants sur la morphologie de l'ettringite.

IV.1.3.1. Aspects théoriques sur la germination et croissance

- Germination homogène et hétérogène

Dans le cas de la précipitation d'hydrates après dissolution de ou des anhydres jusqu'à la sursaturation critique de la solution par rapport à l'hydrate qui va précipiter, il convient de considérer la germination qualifiée de primaire car la solution ne contient pas d'espèces du type de celle susceptible de précipiter. Le premier cas à considérer est celui de la germination homogène. Il existe un rayon critique r^* au dessus duquel le germe va être stable et ne pas se redissoudre après formation. La taille de ce germe critique est dictée par une barrière d'énergie libre d'activation ΔG_{r^*} à dépasser pour qu'un germe soit stable. Cette énergie libre d'activation est liée à la température, à la sursaturation ($\ln\beta$) et à l'énergie libre interfaciale [27, 28]. En germination homogène, le germe va se former plus facilement quand la température va augmenter et quand la sursaturation va être plus grande. Mais bien souvent, la germination va avoir tendance à se faire de façon hétérogène c'est-à-dire sur une surface déjà présente. Cette germination sera d'autant plus facilitée que le germe a une affinité pour cette surface. En effet plus le germe va mouiller la surface, plus la tension superficielle va être abaissée en même temps que l'énergie libre d'activation. Pour un même rayon critique r^* , la germination hétérogène est alors plus favorable. Au-delà de cet aspect thermodynamique, il faut aussi considérer l'aspect cinétique de la germination. La fréquence de germination J est fonction de l'indice de sursaturation. Il existe une zone métastable pour les faibles sursaturations où la fréquence est très faible et une zone où la germination va se faire instantanément à partir d'une certaine valeur de sursaturation et où la fréquence J va augmenter de manière exponentielle. La vitesse de germination est souvent évaluée par le temps d'induction qui est le temps écoulé entre le début de sursaturation et la formation du premier germe stable.

- Croissance cristalline

Une fois les premiers germes stables formés, il semble nécessaire d'aborder la question de la croissance cristalline dans la solution qui peut intervenir selon une cristallisation classique ou non classique [29]. Dans le cas classique, la croissance cristalline se fait par adsorption/agrégation d'atome/ion/molécule sur une surface de haute énergie. Les cristaux présenteront des faces planes à l'équilibre. Dans le cas non-classique, la formation de particules est obtenue par association tridimensionnelle de nanoparticules préformées avec une orientation non aléatoire pour donner ce qui est appelé méso-cristaux ayant une rugosité élevée. Dans les deux cas, les cristaux vont diffracter comme des monocristaux. L'indice de

sursaturation et la présence d'additifs dans la solution va pouvoir jouer sur ces deux mécanismes.

IV.1.3.2. Impact sur l'ettringite

Il a été montré que les PCP n'avaient pas d'impact sur la dissolution du C_3A et du gypse [30] mais plutôt un effet combiné sur la germination et la croissance de l'ettringite. La croissance de l'ettringite est ralentie au profit de sa germination et sa morphologie est modifiée (aiguilles plus courtes) en présence de PCP, PNS ou diphosphonate monochaîne [20, 22, 30-32]. Certaines publications font l'hypothèse d'une germination homogène [33] en présence de superplastifiant étant donné que les cristaux d'ettringite restent bien en suspension sans venir se former sur les surfaces des phases anhydres [9, 25], les groupes carboxylates agissant comme site de germination pour les hydrates [8]. Il est aussi possible que le temps d'induction soit allongé comme reporté par Sowoidnich [33] sur la précipitation du gypse ou des C-S-H. La redissolution des premiers germes pour former des hydrates de plus grande taille est empêchée [8]. L'effet sur la morphologie augmente avec le dosage [20] mais diminue pour un ajout du polymère en différé c'est-à-dire après l'étape de germination [34].

Des études plus ciblées sur la précipitation d'ettringite à partir de sulfate d'aluminium et chaux ont montré qu'une adsorption préférentielle sur certaines faces de l'ettringite pouvait conduire à modifier sa morphologie [35, 36]. L'ettringite a une morphologie aciculaire, les faces les plus développées sont les faces latérales car elles ont une plus faible énergie. Coveney a ainsi démontré que la longueur des aiguilles diminuait par adsorption sur les faces supérieures des aiguilles à l'aide d'un agent organo-phosphonate [36].

Pour conclure, les superplastifiants PCP ont un effet sur la morphologie de l'ettringite, avec une probable augmentation de sa surface spécifique, par combinaison d'un impact sur sa germination et sur sa croissance. L'adsorption préférentielle sur certaines faces des cristaux en croissance ou des nucléi peut en être la cause.

IV.2. Matériaux et méthodes

IV.2.1. Matériaux

IV.2.1.1. Les phases minérales

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre introductif, le système réactif choisi est constitué d'un mélange de calcite, d'aluminate tricalcique et de ses sulfates régulateurs (sous forme de gypse et d'hémihydrate). La calcite est celle qui a déjà été utilisée pour les études de fluidité et d'adsorption sur système inerte (voir chapitre II). Il s'agit d'une calcite Betocarb HP-OG fournie par OMYA France. Sa surface spécifique, déterminée par mesure BET après un dégazage de 5h à 200°C, est de 0.70m²/g.

Le C₃A cubique a été préparé en mélangeant en proportion stœchiométrique Al₂O₃ et CaCO₃. Ce mélange est chauffé sous air ambiant pendant une heure à 800°C puis pendant 6 heures à 1450°C. Le mélange subit un premier broyage puis est alors cobroyé avec du gypse et de l'hémihydrate. Le rapport gypse/hémihydrate visé était de 50/50%_m mais dans les conditions de cobroyage, le gypse s'est partiellement déshydraté et a conduit à enrichir la proportion en hémihydrate engendrant un rapport 25/75%_m. Cela donne une proportion SO₃/C₃A proche de celle d'un ciment « bien sulfaté ». Pour l'ensemble des expérimentations réalisées, deux lots de C₃A ont été produits. Le broyage est un point délicat de cette préparation compte tenu des quantités à produire. Habituellement réalisé dans des broyeurs à boulets métalliques, les lots produits ont été broyés en employant des boulets en agate pour éviter une pollution métallique trop importante générant la présence d'impuretés paramagnétiques Fe³⁺ et pouvant gêner l'acquisition des données RMN. Avec ce type de broyage, malgré toutes les précautions prises, les deux lots produits ont des surfaces spécifiques BET légèrement différentes en lien avec les distributions granulométriques présentées sur la figure 25 : 0.66m²/g pour le lot nommé n°1 et 0.96m²/g pour le lot n°2.

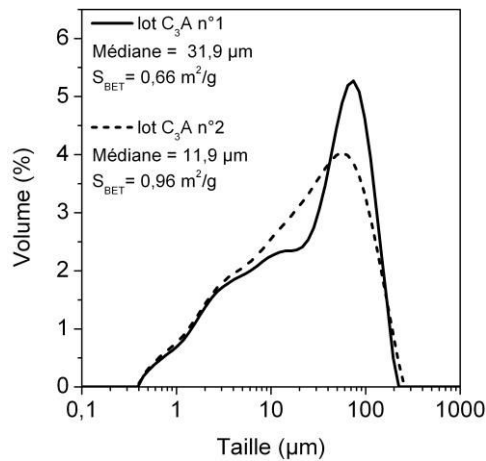


Figure 25: Distributions granulométriques déterminées par diffraction laser dans l'éthanol absolu des deux lots de C₃A/Gypse/Hémihydrate

IV.2.1.2. Les superplastifiants PCP

Dans l'étude de la fluidité et l'adsorption sur système inerte (voir chapitre II), nous avons montré l'existence d'une relation fluidité/adsorption indépendante de la structure du PCP et notamment la longueur des chaînes latérales. C'est pourquoi nous avons décidé de nous centrer uniquement sur des PCP à degré de greffage variable pour cette étude sur système réactif. La densité de fonction d'accroche qui est responsable de la capacité d'adsorption (et donc de l'interaction avec la surface minérale) a un impact majeur sur l'hydratation et potentiellement sur la surface spécifique des hydrates formés dans la période d'ouvrabilité comme nous venons de le voir. Dans le but d'étudier l'effet de la densité de groupes anioniques, trois différents PCP ont été synthétisés par copolymérisation RAFT du méthacrylate de POE et de l'acide méthacrylique (AM) [37]. La longueur des chaînes latérales a été fixée à 1100g/mol. Le taux de greffage (POE/(POE+AM)=XX%mol) est de 20, 33 et 38%, ces polymères sont respectivement désignés par C20s, C33s et C38s. Des détails supplémentaires sur les PCP peuvent être trouvés dans les articles du chapitre II. L'effet du PCP C20s a été étudié sur les deux lots de C₃A alors que l'effet des PCP C33s et C38s a été analysé avec respectivement le lot n°2 et le lot n°1 de C₃A.

IV.2.1.3. La solution interstitielle d'hydratation de synthèse

Pour mieux contrôler l'hydratation du système réactif en évitant la formation de phases de type AFm [11] et simuler la compétition d'adsorption sulfate/PCP, il a été montré dans les chapitres II et III que la solution interstitielle devait contenir des sulfates alcalins. Par ailleurs suite à la dissolution des phases anhydres, la solution interstitielle s'enrichit rapidement en ions calcium et hydroxyde qui vont conditionner notamment la chimie de surface de la calcite

représentative des phases silicatées. Par conséquent la solution utilisée est saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium pour garder la charge de surface de la calcite inchangée et contient 60mmol/L d'ions sulfate. Pour cela, 1.8g de CaO et 10.8g de Na₂SO₄ sont mélangés dans 1L d'eau distillée et permutée. Cette suspension est agitée continuellement à 25°C et filtrée (filtre 0.3µm). Les conditions ioniques sont déterminées par spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) (Varian Vista Pro): [Ca]=15±1mmol/L, [S]=60±2mmol/L et [Na]=152±5mmol/L.

IV.2.1.4. Proportions des différents constituants et préparation de la pâte

La pâte de système réactif est constituée de 80%*m* de calcite, de 16%*m* de C₃A, de 1%*m* de gypse et de 3%*m* d'hémihydrate. Le rapport masse de solution interstitielle/masse de solide (L/S) a été ajusté avec chaque lot de C₃A pour avoir un étalement dans la gamme de mesure du test d'étalement mini-cône. Le rapport L/S a été fixé à 0.53 pour toutes les expériences sur le lot de C₃A n°1 et à 0.34 pour le lot n°2. Trois dosages en PCP ont été étudiés 0.05, 0.10 et 0.15%*m*/solide soit en « ajout direct » c'est-à-dire que le PCP est introduit directement dans la solution avant gâchée, ou bien en ajout différé, l'ajout du PCP ayant lieu après une minute de gâchée (soit deux minutes après le début du contact solide/solution). L'ensemble de ces composants constitue le système réactif modèle de la période d'ouvrabilité. La pâte est préparée en utilisant un Waring blender selon la procédure suivante. La solution (avec ou sans PCP) est versée dans le bol du blender puis le mélange C₃A/Calcite/Gypse/Hémihydrate est introduit progressivement pendant 30 secondes. Après 30 secondes d'attente, le malaxage se fait pendant 1 minute à 5000rpm, il est suivi d'une minute sans malaxage (le PCP est introduit durant cette période dans le cas de l'ajout différé) pour finir par 1 minute à 5000rpm.

IV.2.2. Méthodes

IV.2.2.1. Mesure d'étalement

L'évolution temporelle de la fluidité a été évaluée par des tests d'étalement mini-cône à différentes échéances d'hydratation. Les références de ce test sont détaillées dans le chapitre II. Avant chaque mesure d'étalement, la pâte est malaxée pendant 30 secondes à 5000 rpm. La précision de la mesure est évaluée à ±3mm pour le diamètre du disque d'étalement.

IV.2.2.2. Evaluation des conditions ioniques et de la quantité de polymère adsorbé

Une partie de la pâte est centrifugée (9000rpm pendant 5 minutes) puis filtrée sur des filtres PTFE 0.2 μ m à différentes échéances pour récupérer la solution interstitielle. Les concentrations ioniques de la solution (Ca, S et Na) sont déterminées par spectroscopie ICP-AES.

La quantité de polymère adsorbé est déterminée par la méthode des restes grâce à un analyseur de carbone (Shimadzu TOC V_{CPN}). Des détails peuvent être trouvés dans les articles 1 et 2 du chapitre II.

IV.2.2.3. Stoppage de l'hydratation

Pour les analyses de la quantité d'ettringite et de surface spécifique BET, l'hydratation de la pâte a été stoppée à différentes échéances par le protocole retenu dans le chapitre III. A chaque échéance, environ 10g de pâte sont prélevés et mélangés à 30mL d'acétone. Cette suspension est filtrée sous vide et rincée trois fois à 10 minutes d'intervalle avec de l'acétone. Le filtrat est alors séché à 40°C dans une étuve ventilée pendant 12 heures.

IV.2.2.4. Quantification de l'ettringite formée

Dans les conditions expérimentales, la quantification de l'ettringite formée par diffraction des rayons X n'est pas possible car la calcite présente dans le mélange est bien cristallisée et rend la détection de l'ettringite plus difficile. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'avoir une meilleure précision grâce à la seule réponse des phases hydratées dans la plage de température étudiée (25-220°C). L'échantillon stoppé est chauffé de 25 à 220°C à une vitesse de 10°C/min (TA Instruments DSC 2920). Pour le système réactif (avec la solution interstitielle sulfatée), les seules phases hydratées détectées par DSC sont l'ettringite et le gypse, que ce soit avec ou sans PCP. Suivant la quantité d'ettringite formée, son pic de déshydratation se recouvre partiellement avec celui du gypse restant. Dans tous les cas, les pics ont été désommés. La quantité d'ettringite est exprimée en g/g de solide sec analysé. Elle est déterminée en divisant l'enthalpie de déshydratation de l'ettringite expérimentalement mesurée pour un gramme d'échantillon par l'enthalpie de déshydratation d'un gramme d'ettringite pure de synthèse ($\Delta H_{\text{ettringite pure}}=960\text{J/g}$). La précision de la méthode a été estimée à ± 0.003 g d'ettringite par g de solide sec.

IV.2.2.5. Surface spécifique BET N₂

Le protocole de préparation des échantillons avant l'analyse BET a été longuement analysé dans le chapitre précédent. Les échantillons stoppés sont dégazés pendant 20h à 40°C (Micromeritics VacPrep 061) puis analysés par adsorption de N₂ (Micromeritics Tristar II 3020). La surface spécifique est calculée en utilisant la méthode BET par détermination d'une isotherme d'adsorption sur une gamme de pression relative entre 0.05 et 0.25. La précision de la méthode est estimée à $\pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ de solide sec.

IV.2.2.6. Mesure la vitesse de relaxation transversale du proton de l'eau (1/T₂)

Les mesures BET ont été couplées et comparées à des mesures de la vitesse de relaxation transversale (1/T₂) du proton de l'eau grâce à un spectromètre bas-champ Maran Ultra (0.55T) de Oxford Instruments Molecular Biotools, opérant à la fréquence de Larmor du proton (23MHz). La vitesse de relaxation transversale, 1/T₂, a été déterminée en utilisant une séquence CPMG qui permet d'éviter les décalages de phase dus aux inhomogénéités locales du champ magnétique. Des précisions peuvent être trouvées dans le chapitre III de ce manuscrit. Les paramètres de cette séquence CPMG, répétée toutes les minutes pendant la période d'ouvrabilité, sont les suivants : temps inter-écho = 200 μ s, nombre d'échos = 1024, nombre d'accumulation = 8, temps d'attente entre deux accumulations = 3s. Etant donné que la préparation de la pâte se fait ex-situ, les acquisitions de 1/T₂ sont lancées, au minimum, 6 minutes après le début de l'hydratation. Une première transformée de Laplace inverse a montré que la distribution de population d'eau était bimodale avec un temps de relaxation court et un temps long. Cette distribution a été suivie au cours de l'hydratation de la période d'ouvrabilité. La population d'eau qui a un temps court a une faible fraction (<10%) et un temps de relaxation qui n'évolue pas : elle n'est pas sensible à l'évolution de la surface. La population au temps long représente la fraction majeure (>90%) et voit son temps de relaxation diminuer au cours de l'hydratation. L'origine de ces populations d'eau a été attribuée à des niveaux de confinements différents, c'est-à-dire piégée dans des floes de particules pour le T_{2,court} et en interaction avec les surfaces vues par la solution porale pour le T_{2,long} (eau échangeable) [38-41]. Compte tenu de ce résultat, l'ensemble des données brutes M_{xy}(t) a été ajusté par une décroissance double-exponentielle par minimisation des moindres carrés pour déterminer les temps de relaxation transverse grâce à l'équation suivante :

$$M_{xy}(t, t_{hyd}) = M_{court} \exp\left(\frac{-t}{T_{2,court}(t_{hyd})}\right) + M_{long} \exp\left(\frac{-t}{T_{2,long}(t_{hyd})}\right) + c.$$

Tous les résultats des expériences RMN seront exprimés en termes de $1/T_{2,long}$ et seront désignés par la suite uniquement par $1/T_2$ ou vitesse de relaxation.

Comme montré dans le chapitre précédent, la mesure de $1/T_2$ et son suivi au cours de l'hydratation permet d'évaluer la surface totale de l'échantillon et son évolution temporelle. La précision des mesures est estimée à $\pm 4\%$ sur la vitesse de relaxation.

IV.3. Analyse du système réactif après 5 minutes d'hydratation

IV.3.1. Fluidité de la pâte

Dans le chapitre II, nous avons montré qu'il existait une relation unique $\log(\text{contrainte seuil})$ en fonction de la masse de PCP adsorbé par unité de surface sur une pâte inerte de calcite. Cette relation dépend peu de la structure du polymère c'est-à-dire de son degré de greffage ou de la longueur des chaînes latérales. Dans la suite du manuscrit, nous avons exprimé la fluidité de la pâte par la mesure de l'étalement à partir de laquelle il est plus intuitif d'appréhender les différences de fluidités mais qui reste équivalente au logarithme de la contrainte seuil. Ayant montré la validité des techniques de mesure de la surface au cours de l'hydratation (chapitre III), nous sommes en mesure de représenter l'étalement en fonction de la quantité adsorbée exprimée en masse de polymère par unité de surface instantanée (figure 26 gauche) sur le lot n°2 et de vérifier si la relation unique étalement-adsorption est aussi valide sur un système réactif. Les résultats montrent que ce n'est pas le cas, la relation dépend ici de la structure du polymère. Constatons cependant que les deux structures de polymères induisent une pente à peu près identique en ajout direct ou différé, c'est-à-dire une même efficacité fluidifiante, mais avec un décalage sur la quantité adsorbée. La pente des différentes droites est assez éloignée de celle obtenue sur le système inerte contenant 100% de calcite à cause de constituants du système et de l'hydratation qui va générer un empilement et des interactions interparticulaires différentes et aussi une proportion d'eau « effective » probablement diminuée du fait de la consommation d'eau par la formation d'ettringite. La fraction volumique solide de cette pâte préparée à partir du lot n°2 passe de 0.517 à 0.531 après 5 minutes d'hydratation soit une augmentation de 2.7%.

Pour mieux comprendre les différences de la figure 26 (gauche), il faut garder en tête que la surface totale de la calcite est constante et que les interactions interparticulaires attractives qui vont jouer sur la fluidité de la pâte sont principalement celles liées à l'ettringite nouvellement précipitée. La surface spécifique développée par le mélange est représentée sur la figure 26 (droite). La fluidité initiale peut être expliquée en plusieurs points :

- La différence de pente entre le système purement calcite et le système réactif réside dans une forte augmentation de la surface (50%) entre le système à l'état anhydre et le système réactif après 5 minutes (figure 26 (droite) : carrés noirs plein et vide). Sans considérer l'impact des PCP, les deux systèmes (calcite ou système réactif) ont des interactions interparticulaires différentes avec l'apparition d'une fraction surfacique d'ettringite non négligeable (de 30% à 50% de la fraction de surface totale). Il est aussi possible d'imaginer que, comme pour la pâte 100% calcite (présentée en pointillé sur la figure 26 (droite)), il existe de même une relation unique « étalement/adsorption » sur une pâte contenant 100% d'ettringite mais que la pente de celle-ci est plus faible pour des raisons diverses d'empilement et de morphologie de particules.
- Au-delà de ce premier effet, le décalage entre les droites s'explique par l'impact sur l'hydratation et la création de surface variable suivant le degré de greffage en ajout direct. A iso-adsorption, le C33s donne des valeurs plus élevées car son impact sur la surface spécifique est plus faible, le système contient une concentration de surface d'ettringite plus faible (figure 26 (droite)). La concentration de surface non couverte est également plus faible et les interactions attractives sont diminuées par rapport au PCP C20s. Le PCP C20s va générer un fort accroissement de la surface du système en augmentant considérablement la concentration et donc les attractions entre les surfaces non couvertes de polymère et perdre sa bonne efficacité fluidifiante à iso-adsorption. Le paramètre adsorption en mg/m^2 n'est pas suffisant pour décrire la fluidité du système car il ne rend pas compte des concentrations surfaciques variables entre les différents systèmes. Pour confirmer cette conclusion, une expérience sur deux pâtes de fraction volumique solide identique mais avec deux calcites de surface spécifique différente a été réalisée. A iso-adsorption (mg/m^2), la fluidité de la pâte préparée avec la calcite qui possède la surface spécifique la plus grande, est plus faible.
- La capacité d'adsorption et de couverture du C33s est plus faible et ne permet pas obtenir des étalements très élevés comme avec le C20s. Le polymère C20s permet d'atteindre une fluidité supérieure à 180mm. En outre pour une valeur d'étalement de 150mm, le dosage est identique entre C20s et C33s (0,10%*m*) mais correspond à une adsorption plus élevée avec le polymère C20s.

• De façon attendue, l'ajout du polymère en différé de deux minutes après le début de l'hydratation permet de s'affranchir de son effet sur l'hydratation du système. Par exemple le PCP C20s qui modifie de façon importante la surface spécifique en ajout direct et qui redevient aussi efficace pour des quantités adsorbées proches en ajout différé. L'effet est moins fort sur le C33s. En ajout différé, la création initiale de surface (figure 26 (droite)) est plus faible. L'augmentation de la concentration de surfaces non couvertes va se traduire par une diminution de la fluidité.

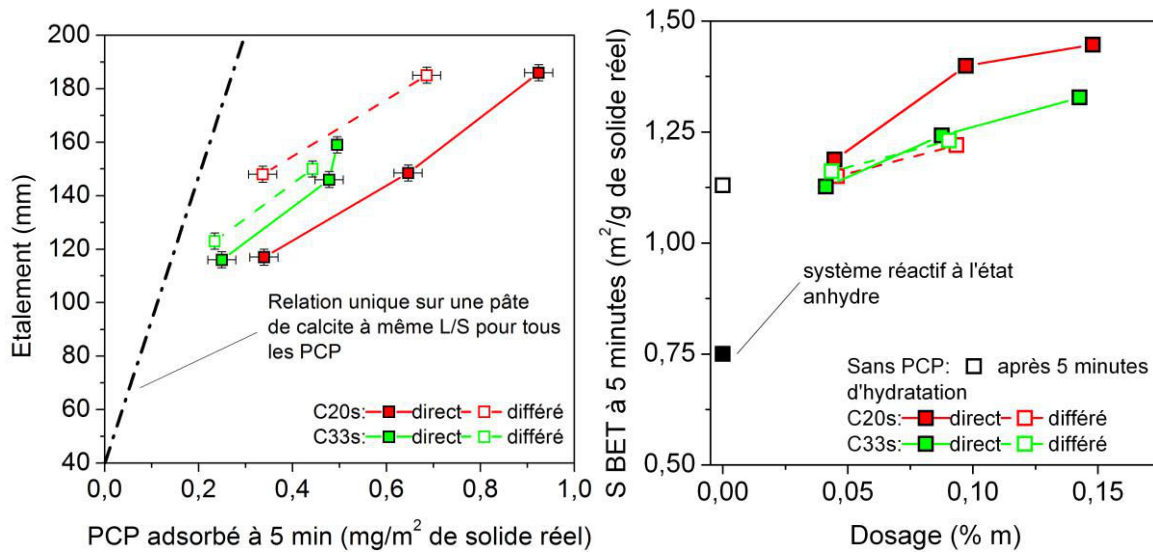


Figure 26: Etalement en fonction de la quantité adsorbée (en mg/m² de solide réel) (gauche) et surface spécifique BET à 5 minutes en fonction du dosage (droite) sur le lot n°2 pour des ajouts en direct et en différé.

IV.3.2. Adsorption du PCP

IV.3.2.1. Influence du dosage et de la structure du PCP en ajout direct

Suite aux résultats précédents, il semble important d'analyser et de comprendre l'origine de l'adsorption initiale qui est fortement impactée par le degré de greffage du PCP. Les résultats d'adsorption sont présentés en mg/m² de solide réel c'est-à-dire en tenant compte de la création de surface initiale, pour les ajouts directs et différés de 2 minutes sur le lot n°1 en figure 27 (gauche) et sur le lot n°2 en figure 27 (droite). Le comportement pour un même polymère (C20s) est très proche entre les deux lots. Ainsi il est possible de comparer l'effet de degré de greffage sur l'adsorption après 5 minutes d'hydratation indépendamment du lot.

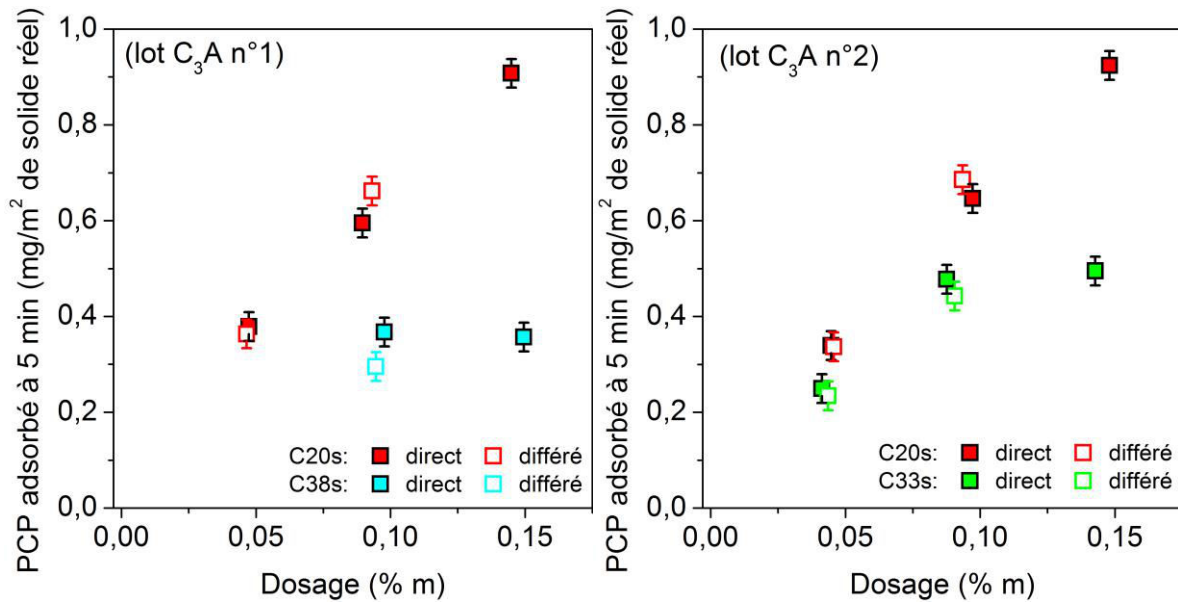


Figure 27: Effet du lot de C₃A sur l'adsorption après 5 minutes d'hydratation (en mg/m² de solide réel) en fonction pour le lot n°1 avec les PCP C20s et C38s (gauche) et pour le lot n°2 avec les PCP C20s et C33s (droite) pour des ajouts en direct et en différé.

Avec les deux polymères moins chargés C33s et C38s, l'adsorption atteint un plateau à partir du dosage à 0,10% m: 0,36mg/m² pour C38s et 0,48mg/m² pour C33s. Cette augmentation du plateau d'adsorption avec la diminution du degré de greffage est cohérente avec ce qui a été observé dans le chapitre II sur la calcite et sur l'ettringite ou dans la littérature sur pâte de ciment [5]. Les valeurs mesurées sont conformes à celles obtenues et rapportées au chapitre II avec les suspensions de calcite ou d'ettringite comme en témoigne le tableau 5. Au contraire pour le polymère C20s qui a le taux de charge le plus élevé, l'adsorption surfacique augmente linéairement avec le dosage introduit en ajout direct et n'atteint pas de plateau pour les dosages testés. De plus la valeur d'adsorption de 0,9mg/m² pour le dosage à 0,15% m est bien supérieure aux plateaux d'adsorption mesurés pour la calcite et l'ettringite (tableau 5). En théorie elle ne devrait pas être plus grande que le plateau d'adsorption mesuré pour chaque surface pondérée de leur fraction surfacique dans le mélange.

Tableau 5: Plateau d'adsorption sur calcite et ettringite en présence de 60-75mmol/L de sulfate (données issues du chapitre II)

| Type PCP | Plateau d'adsorption (en mg/m ²) | |
|----------|--|------------|
| | Calcite | Ettringite |
| C20s | 0,71 | 0,58 |
| C33s | 0,46 | 0,43 |
| C40s | 0,32 | 0,14 |

Ce résultat étonnant laisse penser qu'une adsorption supplémentaire a lieu sur le système réactif qui est un mélange de surfaces de calcite, d'ettringite et de C_3A /Gypse/Hémihydrate. Plusieurs hypothèses peuvent être considérées et discutées pour tenter d'expliquer cette observation avec le polymère C20s :

- La première hypothèse réside dans une adsorption à la surface du C_3A . Des travaux antérieurs [42] ont mesuré l'adsorption de superplastifiants séparément sur les différentes phases anhydres composant un ciment portland en suspension. Ils ont conclu une adsorption forte sur le C_3A . Mais compte tenu de sa forte réactivité, l'évaluation de sa capacité d'adsorption se heurte à des difficultés expérimentales : le C_3A va se recouvrir très rapidement d'hydrates (AFm ou ettringite) conduisant ainsi à une mesure plutôt des premiers hydrates plutôt que de la phase anhydre proprement dite.
- Cette hypothèse ne peut pas être écartée mais nous nous tournons plutôt vers l'hypothèse consistant à dire que le plateau d'adsorption sur l'ettringite est mal estimé dans ces conditions. Comme mentionné précédemment, le PCP C20s est celui qui a le plus d'effet sur la surface et donc potentiellement sur la germination (en particulier à 5 minutes, l'ettringite obtenue en présence de C20s est de très petite taille avec une grande surface spécifique ($50-60\text{m}^2/\text{g}$) ; ces résultats seront particulièrement détaillés dans la suite du chapitre). Les valeurs reportées dans le tableau 5 résultent de mesure d'adsorption réalisées avec une ettringite de surface spécifique « stable » plus faible, $10\text{m}^2/\text{g}$, correspondant aux valeurs de surface spécifique mesurées pour l'ettringite pendant sa période de croissance très lente (quasi-équilibre). La croissance des cristaux se fait par minimisation de l'énergie libre de surface comme étant la somme de l'énergie libre des différentes faces. Les faces de haute énergie (les moins stables) disparaissent au profit des faces de plus basse énergie à l'équilibre thermodynamique. Dans la théorie classique de la croissance cristalline, les ions, constitutifs du cristal, en solution vont aller s'adsorber sur les faces de plus haute énergie pour les faire disparaître progressivement. Mais dans notre cas, il est aussi possible que les polymères chargés (et potentiellement les polymères les plus fortement chargés) s'adsorbent aussi sur ces faces de haute énergie qui sont présentes en proportion plus grande pour les nucléi. Les nucléi sont alors stabilisés et la sur-représentation des faces de haute énergie pourrait conduire à augmenter la capacité d'adsorption surfacique mesurée sur l'ettringite formée initialement comparativement à un cristal stable à l'équilibre. Cela a été montré sur la croissance de la calcite par Falini [43, 44] où l'adsorption des PCP va se produire préférentiellement sur certaines faces en modifiant la morphologie finale des cristaux. Ainsi pour une adsorption ramenée en unité de surface, il est

possible que la plus grande proportion de faces de haute énergie sur les nucléi d'ettringite entraîne une adsorption supplémentaire.

IV.4. Evolution temporelle du système réactif pendant la période d'ouvrabilité

Par une analyse du comportement du système réactif après 5 minutes, nous venons de confirmer le rôle important de la surface créée sur la fluidité et sur l'adsorption. Intéressons-nous maintenant à l'évolution temporelle de la fluidité et à son éventuel maintien au cours de la période d'ouvrabilité.

IV.4.1. Evolution de l'adsorption au cours de la période d'ouvrabilité

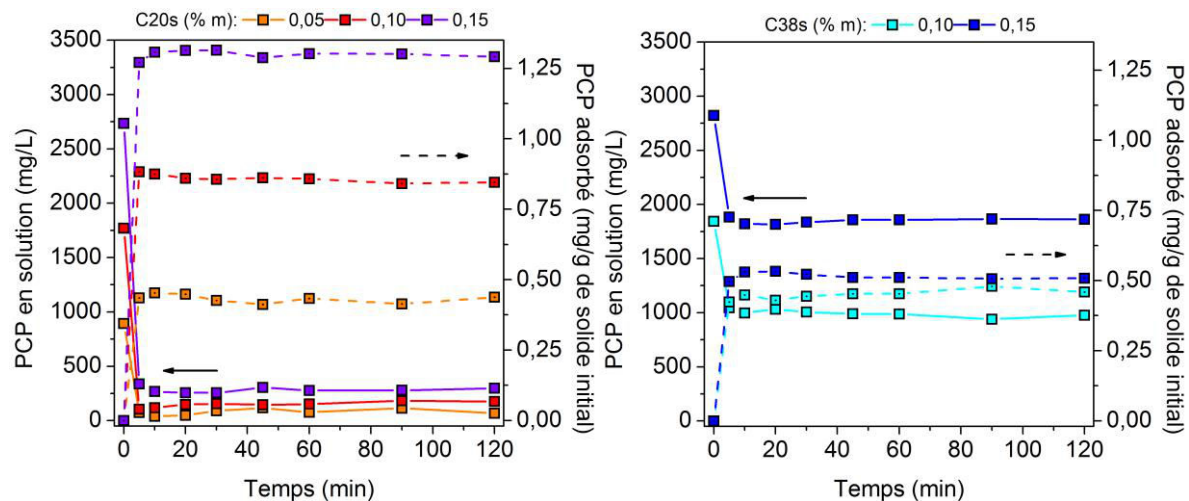


Figure 28: Evolution temporelle de la quantité de PCP restante en solution et adsorbée (mg/g de solide initial) sur le lot n°1 pour le PCP C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct.

L'évolution temporelle de l'adsorption (en mg/g de solide initial) a été suivie pendant les 120 premières minutes de la période d'ouvrabilité sur les deux lots de C_3A . Pour les trois PCP en ajout direct ou en ajout différé (résultats non présentés ici), le point principal à retenir ici est que la quantité de polymère restante en solution n'évolue pas au cours du temps. Un exemple de résultat est présenté sur la figure 28 pour les PCP C20s et C38s en ajout direct sur le lot n°1 de C_3A . Intéressons-nous tout d'abord au comportement du PCP C20s. Il montre une forte adsorption initiale et par conséquent la quantité restante en solution est quasiment nulle. En augmentant le dosage en PCP C20s, la quantité adsorbée est de plus en plus forte mais le réservoir en solution est toujours potentiellement très faible pour induire une adsorption

supplémentaire au cours de l'hydratation. Dans le cas du PCP C38s, la quantité restante en solution est non négligeable (>50% de la quantité initialement introduite) : le polymère C38s est peu chargé et a donc une plus faible capacité à s'adsorber pour cette concentration en ions sulfate (cf. article 1 du chapitre II). Cette faible variation de l'adsorption est assez typique de ce qui a déjà été observé sur une pâte de ciment [45, 46] ou sur un système à base de C_3A durant la période de précipitation de l'ettringite [30] même pour des quantités importantes de polymère restant en solution et des structures de PCP différentes. L'adsorption reprend alors fortement lorsque les sulfates ont été épuisés et que des phases AFm de grande surface spécifique se forment ou bien lorsque l'hydratation massive des phases silicatées intervient.

IV.4.2. Evolution de la fluidité

IV.4.2.1. Influence du dosage et du degré de greffage en ajout direct

L'évolution de la fluidité et de la quantité adsorbée (mg/m^2 de solide réel) en fonction du temps est tracée sur la figure 29 pour le lot n°1 de C_3A et pour les PCP C20s et C38s en ajout direct. Le comportement à 5 minutes est cohérent avec ce qui a été observé précédemment sur le lot n°2 de C_3A . Les deux PCP ont des comportements bien différents comme cela a été discuté depuis le début de ce chapitre. Les résultats présentés confirment en partie l'hypothèse de Yamada [2-4, 7] expliquant que la fluidité est liée à la quantité adsorbée par unité de surface en lien avec la concentration de sulfate. Dans notre cas, des mesures ICP de la solution interstitielle ont montré que la concentration en ions sulfate évolue très peu au cours des deux premières heures. L'évolution de la fluidité est donc bien principalement liée à une évolution de la quantité adsorbée par unité de surface instantanée.

Avec le polymère C20s, la fluidité chute brutalement dans les 20 premières minutes puis la fluidité est maintenue pendant les 100 minutes suivantes. Cette forte chute est en accord avec les résultats publiés par Schober [5, 47] pour un polymère chargé pour un dosage en dessous de la saturation. Cette chute est de plus en plus importante avec l'augmentation du dosage. Pour mieux comprendre l'évolution temporelle de la fluidité du système réactif (figure 29), il faut se rappeler que les quantités en solution n'évoluent pas et qu'aucune adsorption supplémentaire ne se produit (figure 28). L'adsorption par masse de solide n'évolue pas (figure 28) : la diminution de la densité d'adsorption (en mg/m^2 de solide réel) traduit l'augmentation de l'étendue de la surface au cours de la période d'ouvrabilité. Comme mentionné tout au début de ce chapitre, cette augmentation résulte de la précipitation de

l'ettringite qui a une surface spécifique supérieure à celles des phases anhydres qui disparaissent.

Avec le polymère C38s, la fluidité augmente légèrement pendant les 10 premières minutes puis diminue graduellement et de façon comparable au système réactif sans PCP jusqu'à 120 minutes suite à la précipitation de l'ettringite qui crée de la surface et augmente la fraction volumique solide. Ce résultat est aussi en accord avec les observations faites dans la littérature avec un polymère moins chargé [5, 47]. Dans ce cas aussi, l'évolution temporelle de la fluidité est bien corrélée avec la densité de PCP adsorbé sur les surfaces du système. La quantité adsorbée est stable pendant les dix premières minutes puis diminue faiblement jusqu'à 30 minutes en lien avec la légère création de surface mesurée. Finalement comme pour le PCP C20s, l'adsorption n'évolue que très peu après cette échéance.

En conclusion, l'augmentation de la surface globale du système, qui sera explicitée dans la suite de ce chapitre, et le rôle précédemment démontré de la concentration de surfaces non couvertes sont les points clés permettant d'appréhender la fluidité au cours de la période d'ouvrabilité. En outre l'hydratation va conduire à augmenter la fraction volumique solide de la pâte.

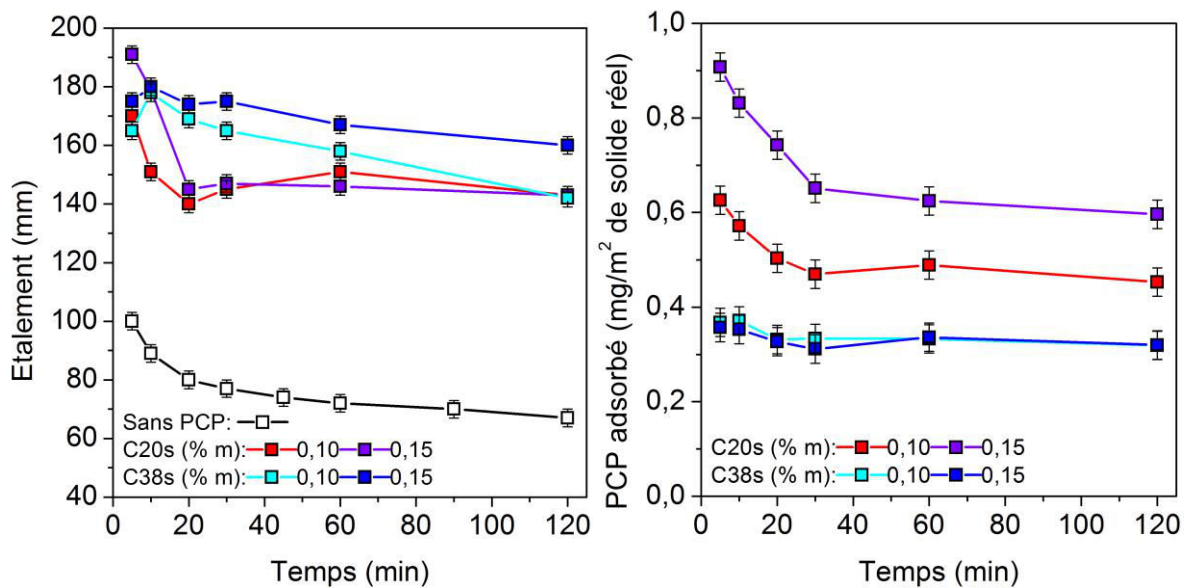


Figure 29: Evolution temporelle de l'étalement (gauche) et de la quantité adsorbée (en mg/m² de solide réel) (droite) pour les PCP 20s et C38s en ajout direct sur le lot n°1.

IV.4.2.2. Influence du moment d'ajout

L'étalement en fonction du temps (figure 30 gauche) est de nouveau mis en parallèle de la quantité adsorbée (figure 30 droite) pour étudier l'effet du moment d'ajout. Les résultats reproduisent bien ce qui a été observé sur l'adsorption et aussi sur l'évolution de la fluidité à 5 minutes avec un fort impact du degré de greffage du superplastifiant. Le moment d'ajout du

polymère C38s n'affecte pas l'évolution de la fluidité du système au cours du temps confirmant les conclusions énoncées précédemment : moins le polymère est chargé, moins il a d'effet sur la création de surface lors d'un ajout direct (figure 26) et donc moins il y a de différence entre ajout direct et différé.

Au contraire le moment d'ajout affecte très fortement la fluidité du mélange obtenu avec le PCP C20s. L'étalement initial mesuré avec le C20s en différé est un peu élevé compte tenu de la sensibilité de la méthode mais nous présentons tout de même les valeurs car nous n'avons pas constaté de ségrégation de la pâte. Ainsi l'ajout différé conduit à une évolution temporelle assez similaire à l'ajout direct mais avec une augmentation des valeurs d'étalement de 50 à 20 mm. La forte chute de fluidité mesurée au cours des 20 premières minutes avec le dosage de 0,10%*m* (figure 30) n'est pas sans rappeler ce qui a été observé avec le dosage direct de 0,15%*m* (figure 29). En ajout différé le PCP C20s retrouve une efficacité fluidifiante élevée car dans ce cas il n'est pas « piégé » sur les nucléi d'ettringite selon l'hypothèse évoquée pour expliquer l'adsorption à 5 minutes supérieure à la valeur plateau mesurée sur la calcite et sur l'ettringite (comme pour le dosage direct à 0,15%*m*).

Globalement, le moment d'ajout agit peu sur les polymères qui sont peu chargés et qui ont donc une action limitée sur l'hydratation. Au contraire l'ajout différé des PCP les plus chargés permet d'économiser 50% du dosage pour obtenir le même niveau de fluidité initial (figure 30 gauche).

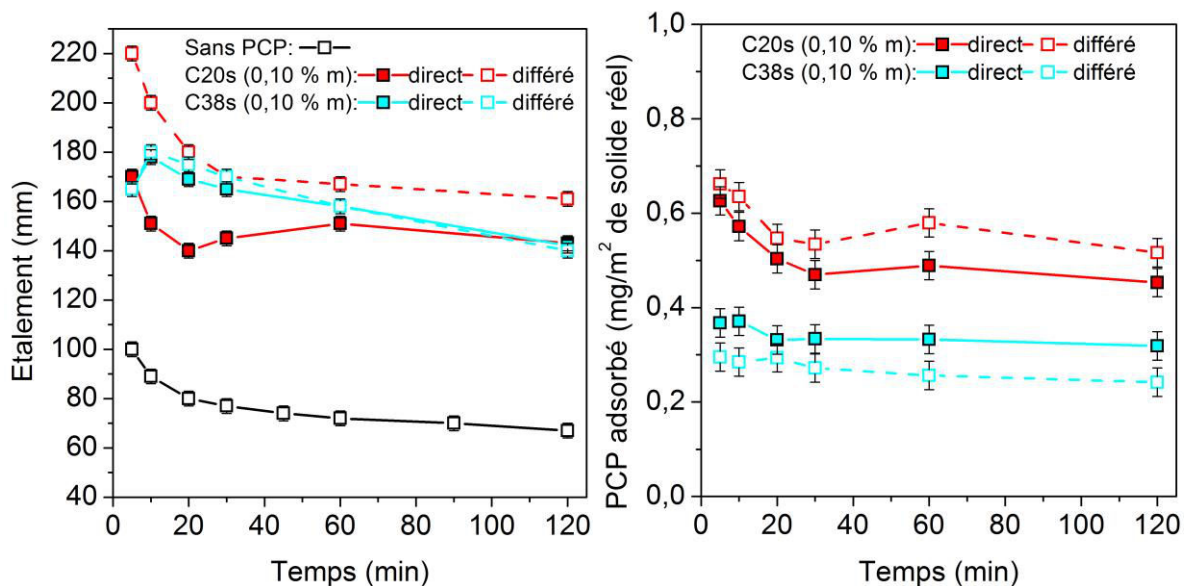


Figure 30: Effet du moment d'ajout sur l'évolution temporelle de l'étalement (gauche) et de la quantité adsorbée (mg/m² de solide réel) (droite) pour les PCP C20s et C38s sur le lot n°1.

IV.5. Evolution temporelle de la surface en présence de PCP

Nous venons de démontrer que la fluidité était bien reliée en partie à l'adsorption exprimée en masse de polymère par unité de surface. Dans notre cas, la quantité de polymère restant en solution est constante au cours du temps, ainsi l'évolution de la fluidité traduit l'évolution de l'étendue de la surface et donc dépend de l'impact que les PCP peuvent avoir sur la croissance de surface associée à l'hydratation du système. Dans la partie introductive de ce chapitre, nous avons vu que l'augmentation de l'étendue de la surface peut avoir deux origines : une augmentation de la quantité d'hydrates formée et/ou une modification de la morphologie de ces hydrates (augmentation de leur surface spécifique). Dans ce système réactif, nous nous sommes donc attachés à quantifier d'une part la masse d'ettringite formée au cours de la période d'ouvrabilité, et d'autre part, l'étendue de la surface développée à l'aide des deux techniques présentées dans le chapitre III.

IV.5.1. Quantité d'ettringite formée durant la période d'ouvrabilité

IV.5.1.1. Effet de la structure du PCP pour un ajout direct

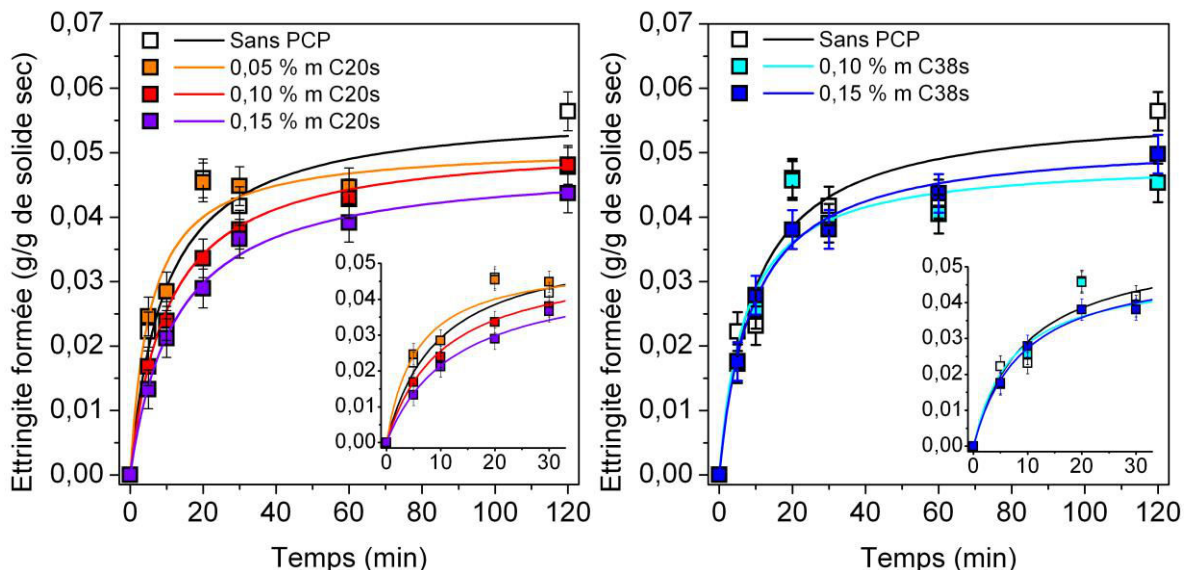


Figure 31: Evolution temporelle de la quantité d'ettringite formée à partir du lot n°1 (L/S 0.53) pour différents dosages en C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct. La quantité maximale d'ettringite qui peut précipiter est de 0.113g/g de solide sec.

Les quantités d'ettringite formée ont été déterminées par DSC sur les échantillons dont l'hydratation a été stoppée. L'évolution temporelle de cette quantité à partir de l'hydratation du lot n°1 est présentée sur la figure 31 pour le PCP C20s et le PCP C38s en ajout direct. La précipitation de l'ettringite se fait principalement en deux périodes : de 0 à 30 minutes et de 30 à 120 minutes. Environ 80% de l'ettringite qui précipite pendant les 120 premières minutes apparaît durant la première période (0-30 minutes) en accord avec la littérature [9, 17-19]. La structure du PCP semble avoir un léger effet sur cette quantité d'ettringite formée. Avec le PCP C20s, plus le dosage est élevé, plus la quantité d'ettringite est faible particulièrement dans les 10 premières minutes (voir insert figure 31). Avec le PCP C38s, même avec le dosage le plus élevé, la quantité d'ettringite reste assez proche du système réactif hydraté sans PCP. Entre 30 et 120 minutes malgré une diminution globale légère par rapport au système sans PCP, la quantité d'ettringite formée est peu impactée par la nature et le dosage du PCP.

IV.5.1.2. Effet du moment d'ajout

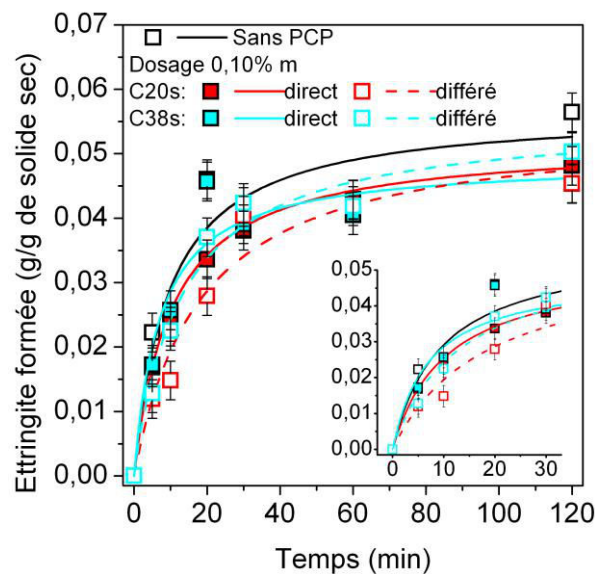


Figure 32: Evolution temporelle de la quantité d'ettringite formée à partir du lot n°1 (L/S 0.53) pour un dosage de 0.10% m en C20s et C38s en ajout direct et différé. La quantité maximale d'ettringite qui peut précipiter est de 0.113g/g de solide sec.

La quantité d'ettringite précipitée au cours de la période d'ouvrabilité a tendance à diminuer lors de l'ajout du polymère en différé et plus particulièrement avec le PCP C20s comme le montre la figure 32 et son insert. Ces résultats montrent que la quantité d'ettringite précipitée pendant la période d'ouvrabilité est faiblement impactée par la présence de PCP. Les conséquences de l'évolution de l'étendue de la surface sur la fluidité sont donc plus vraisemblablement la conséquence d'un effet du PCP sur la morphologie de l'ettringite.

IV.5.2. Corrélation entre les mesures de surface par BET et RMN

La figure 33 présente les vitesses de relaxation sur système réactif en fonction des surfaces spécifiques BET pour des échantillons stoppés à différentes échéances (10, 20, 30, 60 et 120 minutes). Une relation linéaire est obtenue entre les mesures de surface par BET et RMN avec un coefficient de corrélation très satisfaisant ($R^2=0.86$). Cette corrélation est valable dans les deux premières heures d'hydratation avec et sans PCP, quelle que soit sa structure. La pente de cette droite (pointillés noirs) est très proche de celle qui a été mesurée lors de l'étude réalisée avec des mélanges inertes calcite/ettringite (trait plein gris). L'augmentation de la surface pour les mélanges inertes calcite/ettringite (article 3 du chapitre III) résultait de la substitution de la calcite par de l'ettringite à fraction volumique solide constante, la pente élevée de la droite obtenue traduisant alors la forte relaxivité de surface de l'ettringite. Les pentes similaires observées pour les deux systèmes confirment que l'hydratation du système réactif avec les sulfates alcalins et les sulfates régulateurs (75%*m* hémihydrate/25%*m* gypse) conduit bien uniquement à la précipitation d'ettringite. Cette relation linéaire permet d'évaluer la valeur de la vitesse de relaxation pour le système réactif anhydre : celui-ci a une surface spécifique BET de $0.7\text{m}^2/\text{g}$ conduisant à une vitesse de relaxation d'environ 22.5s^{-1} . L'ordonnée à l'origine différente entre les deux droites peut être imputée à la plus forte quantité d'impuretés paramagnétiques dans le système réactif que dans le mélange de phases pures calcite/ettringite (cf. dosage RPE de l'article III). Même si les résultats obtenus par d'autres techniques, comme dans notre cas la mesure BET, sont bien en accord avec la mesure de surface par RMN, il y a certains avantages à utiliser cette technique de mesure pour ce système réactif majoritairement à base d'ettringite: aucune préparation d'échantillon, mesure quasi-continue de l'évolution temporelle de l'étendue de la surface et méthode particulièrement sensible à la surface de l'ettringite. Cependant, la méthode BET, qui rend possible la mesure à la fois des échantillons anhydres et hydratés, permet d'évaluer facilement la création de surface initiale des premiers hydrates entre 0 et 5 minutes. Cela démontre l'intérêt d'utiliser de façon parallèle la mesure de surface par RMN et par BET.

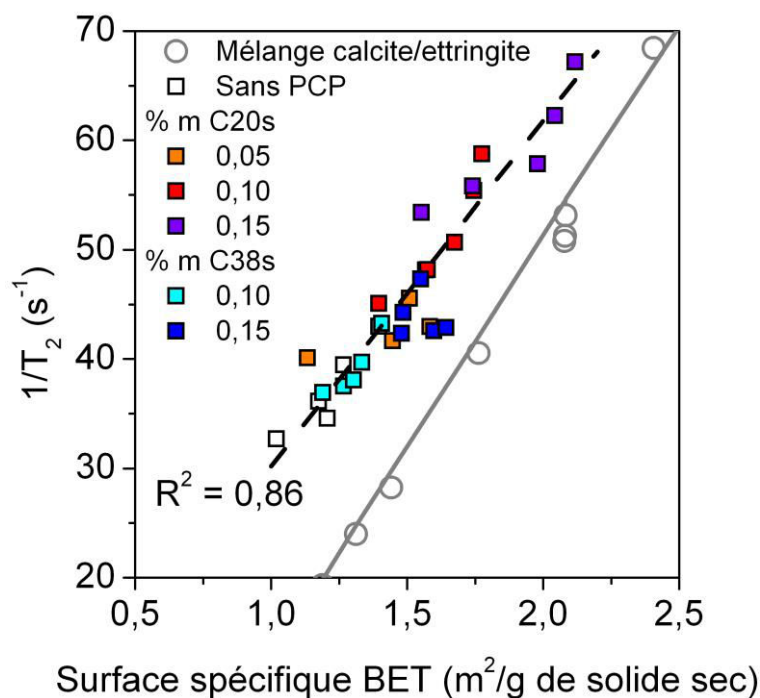


Figure 33: Corrélation RMN/BET sur le système réactif pour 6 formulations différentes (lot C₃A n°1, L/S 0,34, PCP en ajout direct). La régression linéaire en pointillé noir confirme la bonne corrélation RMN/BET. Les cercles gris et la droite sont issus des expériences de RMN sur un mélange de phases inertes (calcite et ettringite de synthèse) présentées dans l'article 3 du chapitre III.

IV.5.3. Evolution temporelle de l'étendue de la surface

IV.5.3.1. Influence du dosage en PCP et de sa structure pour les ajouts directs

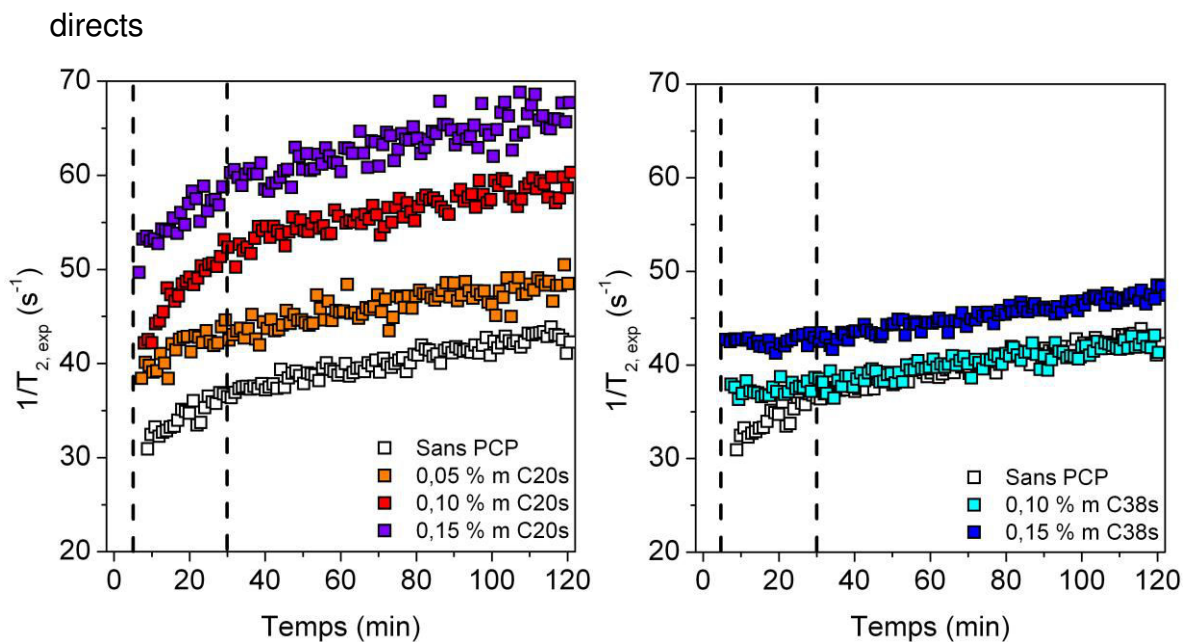


Figure 34: Vitesse de relaxation en fonction du temps d'hydratation sur le lot n°1 (L/S 0,53) avec différents dosages du PCP C20s (gauche) et C38s (droite) en ajout direct. La vitesse de relaxation sur le système réactif anhydre a été évaluée à $22,5 \pm 1 s^{-1}$.

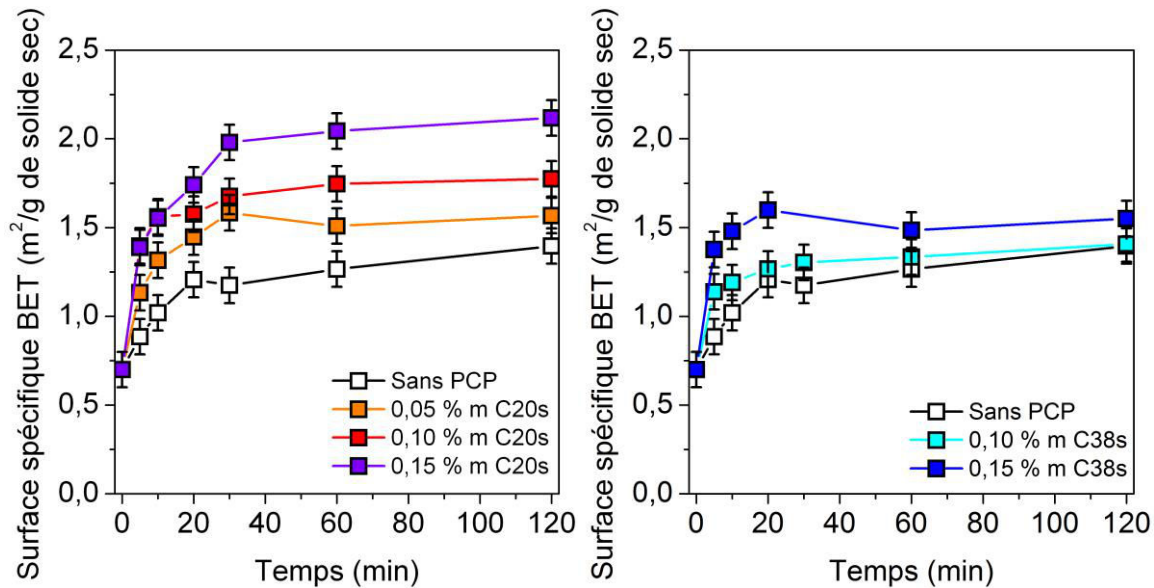


Figure 35: Surface spécifique BET en fonction du temps d'hydratation sur le lot n°1 (L/S 0.53) avec différents dosages en ajout direct du PCP C20s (gauche) et C38s (droite).

Les figures 34 et 35 comparent l'influence du dosage en PCP C20s et C38s sur l'évolution temporelle de l'aire interfaciale du lot de C₃A n°1 mesurée respectivement en RMN par la vitesse de relaxation transversale ou par BET. Une référence sans PCP est reportée sur chaque figure. L'évaluation de la surface par chacune des deux méthodes montre une même évolution temporelle. La surface croît continuellement durant l'hydratation pour chaque expérience. La croissance de la surface, mesurée en RMN ou BET, est forte dans les premières minutes puis s'infléchit progressivement jusqu'à atteindre une vitesse quasi constante et beaucoup plus faible après 30 minutes pour le PCP C20s et la référence sans PCP. L'évolution de la surface pour le PCP C38s est quant à elle plus linéaire entre 5 et 120 minutes pour les deux dosages. Pour toutes les formulations testées, l'augmentation de surface est quasiment linéaire entre 30 et 120 minutes avec des vitesses comparables. Quel que soit le degré de greffage (C20s et C38s), une augmentation du dosage conduit à une augmentation significative de la surface mesurée à t=5 minutes. Par la suite, la surface continue de croître et la hiérarchie est maintenue, à savoir l'étendue de la surface reste toujours plus élevée avec des dosages en PCP supérieurs.

La création de surface peut ainsi être divisée en trois périodes matérialisées par les pointillés sur la figure 34 de RMN. La première période entre 0 et 5 minutes correspond à l'étape de germination majoritairement et de croissance. Selon les mesures BET, il y a une augmentation de 25% de la surface spécifique sans PCP pendant cette période alors qu'elle s'accroît de 90 à 120% pour C20s et C38s. Plus le dosage est élevé et plus l'augmentation de l'aire interfaciale est élevée. L'influence du superplastifiant sur cette étape sera analysée ultérieurement. La

seconde période qui dépend de la structure du PCP se situe entre 5 et 30 minutes, avec une augmentation de 20 à 40% pour C20s contre quelques pourcents pour C38s. La croissance de la surface n'est pas si forte que dans la première période. Les différences de comportement selon le PCP étudié (vitesse de croissance de surface constante pour le C38s ou qui diminue pour le C20s) traduisent l'effet de la structure du PCP sur cette deuxième étape. A l'inverse le dosage de PCP a un moindre impact sur la vitesse de croissance de la surface comme en témoigne le comportement proche observé pour les différents dosages. La dernière partie, entre 30 et 120 minutes, est un régime de croissance lente de la surface. Ici, la présence de PCP n'a pas d'influence sur l'augmentation de la surface (toutes les droites sont quasiment parallèles). Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature faisant état d'une forte augmentation initiale de la surface suivie d'un ralentissement de la croissance de la surface au cours de l'hydratation [7-9]. Cette évolution de l'étendue de la surface en plusieurs périodes permet d'expliquer l'évolution temporelle de la fluidité (figure 29) qui diminue principalement entre 5 et 30 minutes et est stable entre 30 et 120 minutes.

L'influence de la structure peut être mieux appréhendée en comparant les deux PCP à isodosage 0.10 ou 0.15%*m*. Globalement le PCP C38s qui est le moins chargé semble avoir un plus faible impact sur la valeur absolue de la surface en accord avec les résultats de Yamada [7]. En effet à 0.10%*m*, les résultats BET et RMN avec C38s sont assez proches des résultats sans PCP. A 0.15%*m*, la différence entre les deux structures est conservée. Sur la première période, le PCP C38s a un impact fort sur la germination puisque les valeurs de surface mesurées à 5 minutes sont proches de celles obtenues en présence du PCP C20s. L'effet du PCP C38s, contrairement au PCP C20s, se réduit nettement dans la seconde période comme traduit par la différence d'allure des courbes sur la figure 34 (C20s : incurvée et C38s : droite). Les vitesses de croissance de surface ont été calculées par ajustement d'un polynôme sur les données de RMN de la figure 34 puis en dérivant ce polynôme par rapport au temps ($vitesse = d(1/T_2)/dt$). Ces vitesses sont reportées sur la figure 36 confirmant l'effet de la structure du PCP. Le PCP C38s a un effet initial qui diminue rapidement pour s'annuler après 15 minutes. Au contraire le PCP C20s a un plus fort effet initial et qui se prolonge sur un temps plus long pour s'annuler après 30 minutes où son effet ne se ressent plus (même vitesse d'augmentation de l'étendue de la surface que sans PCP ou avec PCP C38s).

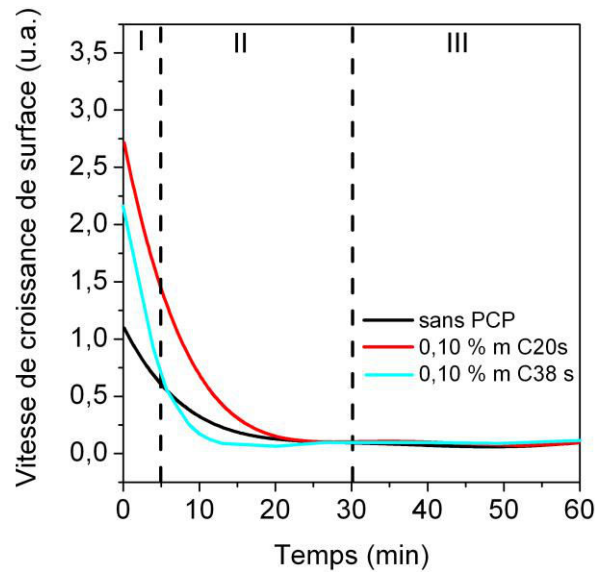


Figure 36: Vitesse de croissance de surface calculée à partir des données RMN pour un ajout direct du PCP (ajustement d'un polynôme sur les courbes de vitesse de relaxation en fonction du temps (données de la figure 34) puis dérivation par rapport au temps pour obtenir la vitesse).

IV.5.3.2. Effet du moment d'ajout du PCP

Les deux moments d'ajouts du PCP (direct ou différé de 2 minutes) ont été testés avec les deux PCP C20s et C38s sur le lot de C₃A n°1 pour le dosage de 0,10%m. Les résultats en termes de mesure de surface par RMN et BET sont présentés sur la figure 37. Avant d'analyser ces données, il convient de préciser que la corrélation entre les deux techniques est un peu moins bonne qu'auparavant mais nous n'avons pas d'explication. De façon générale, l'ajout direct du PCP a un impact fort sur la création de surface. En différant l'ajout de PCP deux minutes après le début de l'hydratation, l'accroissement de surface lié à la présence de PCP est clairement diminué. Les valeurs des surfaces mesurées sont proches de celles obtenues avec le système non adjuvanté. Il n'y a plus l'effet marqué du PCP observé pendant la période de germination durant les 5 premières minutes. Aussi le comportement des deux PCP reste identique pendant la seconde période entre 5 et 30 minutes, indépendamment de leur structure: le PCP C38s conduit à cette augmentation non linéaire comme pour le PCP C20s ou le système sans PCP. Nos observations sur le moment d'ajout sont en accord avec celles de la littérature [7].

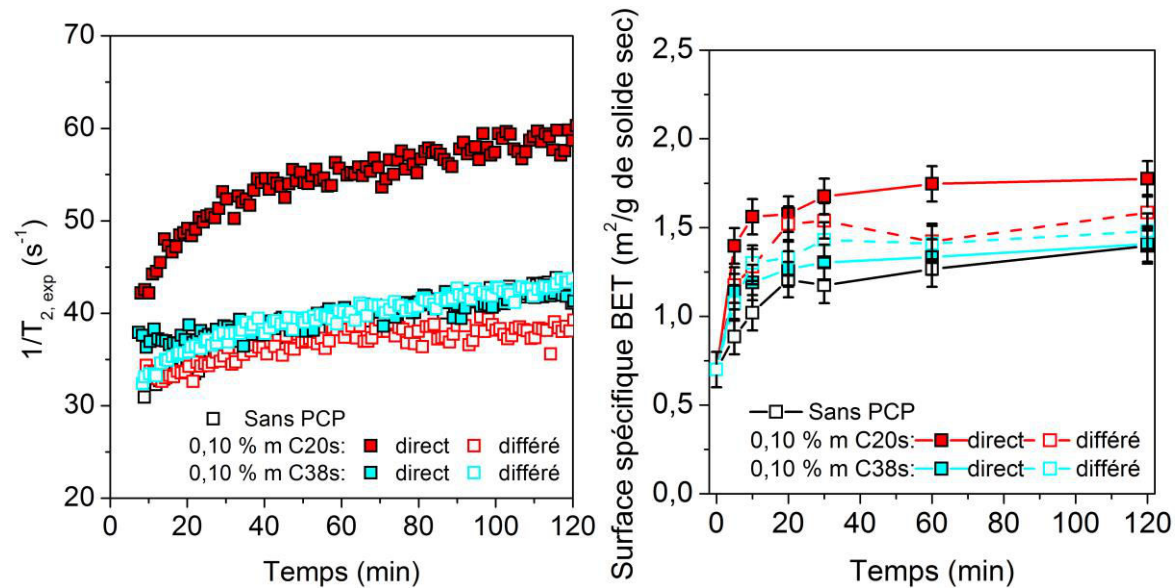


Figure 37: Effet du moment d'ajout sur la vitesse de relaxation et la surface BET en fonction du temps d'hydratation pour le lot n°1 (L/S 0.53). Les vitesses de relaxation obtenues pour les ajouts différés sont quasiment superposées à la vitesse de relaxation mesurée sur le système sans PCP.

IV.5.3.3. Effet du lot de C₃A

- En présence de PCP :

Le lot n°2 a été utilisé principalement pour étudier les effets des PCP sur la surface et sur la fluidité à échéance de 5 minutes d'hydratation mais des mesures en continu de la surface obtenues par RMN ont aussi été réalisées durant les 120 premières minutes d'hydratation. La formulation des pâtes, pour obtenir une fluidité dans la gamme du test d'étalement, conduit à utiliser des rapports L/S différents entre les deux lots de C₃A : 0,53 pour le lot n°1 et 0,34 pour le lot n°2. Les valeurs de RMN ont été corrigées pour tenir compte de l'effet de L/S en multipliant la vitesse de relaxation par la masse d'eau initiale dans la pâte. La figure 38 présente les mesures RMN de la surface pour un dosage de 0,10% m des PCP C20s et C33s sur les deux lots de C₃A pour un ajout direct. Des différences notables sur la vitesse de création de surface existent entre les deux lots et doivent être mentionnées.

En premier lieu, l'effet de l'ajout direct de PCP sur la surface mesurée est similaire avec les deux lots de C₃A mais les surfaces mesurées sont plus faibles à toutes les échéances dans le cas du lot n°2. Un PCP assez chargé, comme le PCP C20s, induit à nouveau une forte augmentation de la surface mesurée à 5 minutes sans doute liée à une modification de la germination dans les 5 premières minutes par rapport au système sans PCP ou adjuvanté de C33s. Le PCP C33s semble, lui, avoir un comportement intermédiaire par rapport à ce qui avait été observé entre le C20s et le C38s sur la deuxième période entre 5 et 30 minutes (figure 34) : l'évolution temporelle quasi linéaire n'est pas sans rappeler le comportement

engendré par le PCP C38s sur lot n°1. Cependant il est plus difficile de conclure car les deux lots présentent des différences intrinsèques de réactivité qui se traduisent par des différences de vitesse de création de surface en comparant, par exemple, les courbes des deux lots sans PCP.

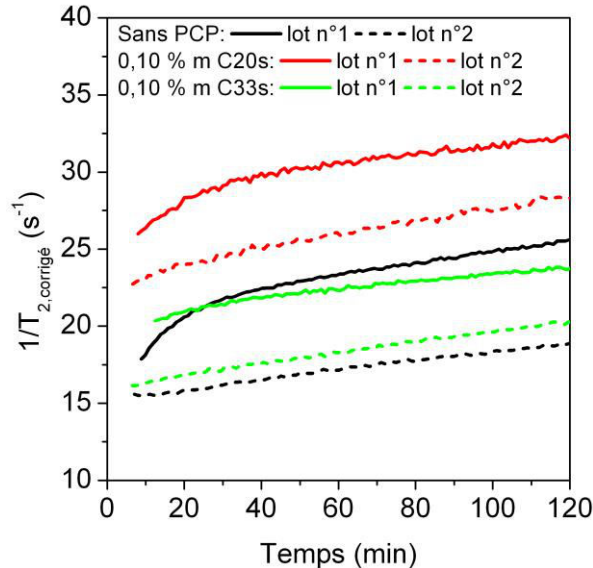


Figure 38: Effet du lot de C₃A sur la cinétique de création de surface évaluée par mesure de la vitesse de relaxation pour un dosage de 0,10 % m en C20s et C33s en ajout direct.

- Hypothèses sur la différence de réactivité entre les deux lots de C₃A :

L'aire interfaciale mesurée à 5 minutes avec le lot n°2 est plus faible que celle mesurée avec le premier lot de C₃A et sa croissance au cours du temps est linéaire dès 5 minutes et donc différente du profil non linéaire observé sur le lot n°1. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour tenter d'expliquer l'origine de ces différences. Premièrement, il est possible que le procédé de production ait été différent entre les deux lots avec une trempe ou des quantités d'impuretés paramagnétiques variables. Deuxièmement, nous avons montré au début de ce chapitre que la granularité et la surface spécifique des deux lots étaient différentes. Le lot n°2 contient plus de fines particules et a une surface spécifique 50% plus grande que le lot n°1. Compte tenu de cette remarque, il est raisonnable de penser que le lot n°2 soit plus réactif mais cela n'apparaît pas sur la figure 38.

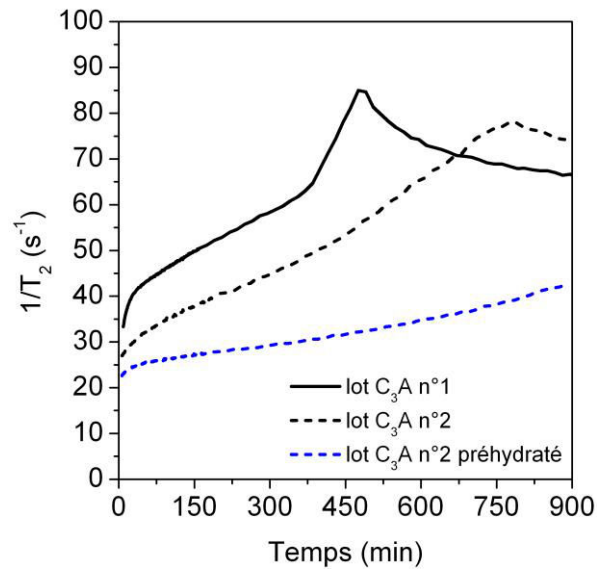


Figure 39: Effet du lot de C_3A et de la préhydratation du lot n°2 (36h sous 85% d'humidité relative) sur la vitesse de relaxation en fonction du temps pour les 900 premières minutes d'hydratation sans PCP.

Pour vérifier cela, l'hydratation des deux lots sans PCP a été suivie pendant 15h par RMN : les résultats sont présentés sur la figure 39. Notons que le lot n°1 présente une forte augmentation de son aire interfaciale tout au début contrairement à la croissance plutôt linéaire du lot n°2. Après cette période initiale, il semble que la croissance de la surface du lot n°1 soit légèrement plus élevée que pour l'autre lot. La fin de consommation des sulfates, qui correspond à la redissolution de l'ettringite (et donc diminution globale de sa surface), intervient 300 minutes avant sur le lot n°1 par rapport au lot n°2. Malgré sa surface spécifique plus forte, le lot n°2 est donc moins réactif.

Hypothétiquement avec un lot de C_3A n°2 qui a une surface spécifique plus grande, il est aussi plus sensible aux conditions de stockage et à une potentielle préhydratation. Afin de tester l'effet de la préhydratation sur sa réactivité, nous avons disposé le lot n°2 de C_3A en couche fine (~1mm) puis il a été exposé pendant 36h sous humidité relative contrôlée de 85%. L'épuisement du lot n°1 ne nous a pas permis de réaliser cette même expérience. Comme montré sur la figure 39, nous constatons après 5 minutes une plus faible surface initiale entre le lot préhydraté et le lot brut. Selon Dubina [48], le sulfatage (25% gypse et 75% hémihydrate) du lot de C_3A devrait conduire à la formation d'ettringite lors de la préhydratation dans ces conditions d'humidité relative. Cependant malgré la forte relaxivité de surface de l'ettringite, la diminution de la vitesse de relaxation initiale ne nous laisse pas penser à une formation d'ettringite supplémentaire lors de la préhydratation. La préhydratation a bien diminué la réactivité du lot n°2 en réduisant la vitesse de création de surface et en augmentant la durée nécessaire pour consommer les sulfates. Même avec des

conditions de stockage identique à l'abri de l'air ambiant, il est possible que le lot brut n°2 se soit légèrement préhydraté diminuant ainsi sa réactivité et modifiant sa cinétique de création de surface dans la période d'ouvrabilité. Plusieurs études [2, 7, 12] ont montré ou évoqué la sensibilité particulière du C₃A (engendrant des différences de réactivité) à plusieurs facteurs comme la surface spécifique, la forme cristalline, les impuretés présentes, la vitesse de refroidissement lors de la fabrication ou encore la préhydratation.

IV.5.4. Effet des PCP sur la surface spécifique de l'ettringite formée

La combinaison des données concernant la quantité d'ettringite formée au cours de la période d'ouvrabilité et la mesure des surfaces par BET ou RMN permet d'accéder à la surface spécifique de l'ettringite et son évolution temporelle.

IV.5.4.1. Méthodes de détermination de la surface spécifique de l'ettringite

- Détermination à partir des mesures de surface par BET :

Appelons $f(t)$ la fraction massique d'ettringite formée obtenue par DSC (g d'ettringite/g de solide sec) à l'instant t , la surface spécifique de l'ettringite est calculée grâce à la formule suivante :

$$S_{sp,ett}(t) = \frac{S_{BET}(t) - (1 - f(t)) \times S_{BET}(t_0)}{f(t)}$$

Avec $S_{BET(t)}$ la surface spécifique du mélange à l'instant t et $S_{BET(t_0)}$ la surface spécifique du mélange au temps initial t_0 ($t=0$ minutes qui vaut $0,75\text{m}^2/\text{g}$ sur le lot n°1). Les résultats de ce calcul à deux échéances (5 et 120 minutes) sont présentés sur la figure 40 pour le lot n°1 pour les deux polymères C20s et C38s en ajout direct pour différents dosages.

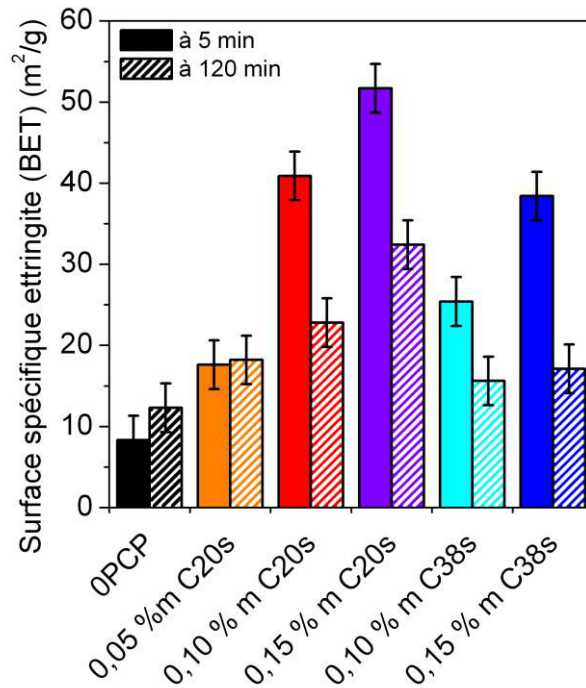


Figure 40: Surface spécifique de l'ettringite calculée à partir des données BET sur le lot n°1 pour les deux polymères C20s et C38s en ajout direct à deux échéances (5 et 120 minutes).

- Détermination à partir des mesures de surface par RMN :

Grâce au suivi continu accessible par RMN, nous avons aussi calculé la surface spécifique de l'ettringite et son évolution temporelle pour la comparer avec les résultats BET. Le calcul à partir des données RMN est moins direct qu'avec les données BET. Les mesures expérimentales RMN ont été modélisées grâce au modèle d'échange biphasique rapide dans l'approximation d'une interaction limitée par la surface. Dans le cas de ce système réactif multiphasique, l'équation suivante permet de calculer la vitesse de relaxation $1/T_2$:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{f_{\text{surf, calcite}}}{T_{2\text{surf, calcite}}} + \frac{f_{\text{surf, ettringite}}}{T_{2\text{surf, ettringite}}} + \frac{f_{\text{surf, C}_3\text{A}}}{T_{2\text{surf, C}_3\text{A}}} + \frac{f_{\text{bulk, eau}}}{T_{2\text{bulk, eau}}}$$

Avec

$$f_{\text{surf, i}} = \frac{\lambda S_{\text{sp}} m_{\text{solide i}} \rho_{\text{eau}}}{m_{\text{total e'au}}}$$

Et

$$f_{\text{bulk, eau}} = 1 - \sum_i f_{\text{surf, i}}$$

La détermination de la relaxivité de surface $T_{2\text{surf, i}}$ des différentes phases est détaillée dans l'article 3 du chapitre III. La masse des différents solides à chaque instant est déduite des mesures DSC. Le temps de relaxation de l'eau bulk est fixé à 2,5s. La contribution de la surface du gypse et hémihydrate est volontairement négligée à cause des faibles quantités

présentes dans le système et de leur faible relaxivité de surface. Les valeurs des paramètres du modèle sont données dans le tableau suivant :

Tableau 6: Les différents paramètres utilisés dans l'équation du modèle d'échange biphasique rapide pour le calcul de la surface spécifique de l'ettringite

| Phase | calcite | ettringite | C ₃ A |
|---|---------|------------|------------------|
| T _{2surf} (s) x 10 ⁻⁵ | 5,9 | 0,71 | - |
| S _{sp} (m ² /g) | 0,70 | ajustée | 0,66 |

La valeur de T_{2surf} pour le C₃A n'est pas connue et n'est pas mesurable étant donné la forte réactivité de cette phase. Sa valeur a été ajustée sur le premier point à 5 minutes sur le système sans PCP pour faire correspondre les vitesses de relaxation expérimentales et modélisées en fixant la surface spécifique de l'ettringite à 8m²/g (valeur déterminée en BET à 5 minutes d'hydratation en absence de PCP cf. figure 40). Par la suite, il s'agit de la même procédure que le calcul détaillé dans le chapitre III sauf qu'ici la surface spécifique de l'ettringite n'est plus considérée comme une constante mais est une variable fonction de l'avancement de l'hydratation. La masse de calcite est constante, celle de l'ettringite est déduite des mesures DSC de la quantité d'ettringite formée et celle du C₃A déduite de la quantité d'ettringite précipitée. En ajustant la surface spécifique de l'ettringite, il est ainsi possible de faire correspondre les données expérimentales et les données modélisées comme présenté sur la figure 41 pour les deux PCP. Le résultat de cette modélisation des données expérimentales en termes de surface spécifique de l'ettringite est présenté sur la figure 42.

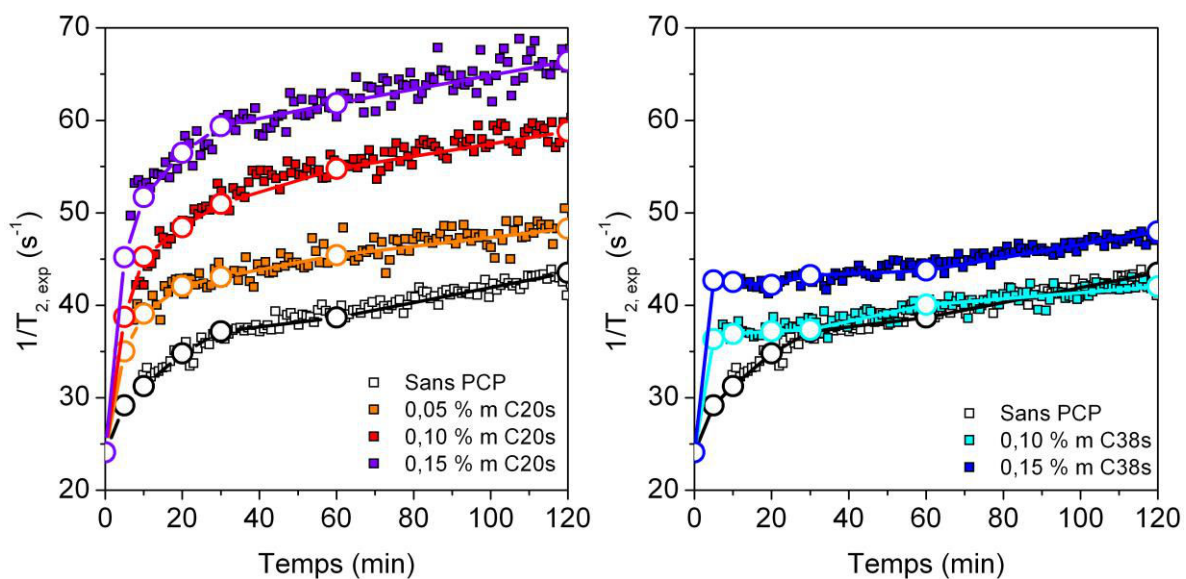


Figure 41: Modélisation des données expérimentales à partir du modèle d'échange biphasique rapide avec les paramètres donnés dans le tableau 1 sur le lot n°1 pour des ajouts directs. Les cercles correspondent aux données ajustées sur les données expérimentales (carrés).

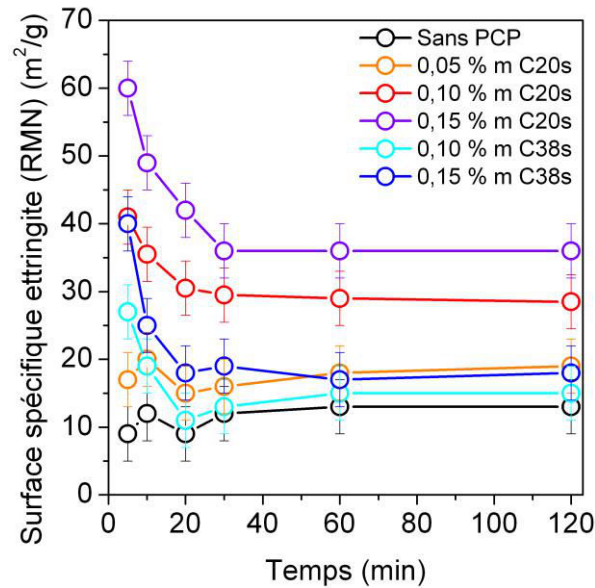


Figure 42: Surface spécifique de l'ettringite déterminée grâce à la modélisation des données RMN sur le lot n°1 en ajout direct pour les PCP C20s et C38s.

IV.5.4.2. Influence du dosage et de la structure sur la surface spécifique de l'ettringite

Les déterminations de la surface spécifique de l'ettringite sont en bon accord en termes de valeurs absolues et d'évolution temporelle pour les deux techniques. A 5 minutes, plus le dosage est élevé pour les deux structures de polymères, plus la surface spécifique de l'ettringite est grande. L'augmentation du dosage permet de promouvoir l'étape de germination au détriment de l'étape de croissance de l'ettringite confirmant les observations de la littérature [22, 30, 32]. Cet effet sur la germination se fait ressentir de façon différente suivant la structure. Pour le PCP C38s, l'effet est temporaire puisqu'après 20 minutes la surface spécifique de l'ettringite se rapproche de celle mesurée en l'absence de PCP quel que soit le dosage étudié (0 à 0.15% m). Au contraire le polymère C20s a un effet qui se prolonge plus longtemps sur la germination et la phase de croissance de l'ettringite notamment dans le cas des dosages les plus élevés 0.10 et 0.15% m. Dans ce cas, la surface spécifique de l'ettringite diminue jusqu'à 30 minutes pour atteindre une valeur quasiment constante sur la période étudiée et qui reste supérieure au système sans PCP : $29\text{m}^2/\text{g}$ pour le dosage 0.10 et $36\text{m}^2/\text{g}$ pour le dosage 0.15 pour la détermination RMN. Sans PCP, la germination et la croissance de l'ettringite se produisent principalement sur les surfaces de C_3A . En présence de superplastifiant, il est possible qu'une partie de la germination se fasse de façon homogène ou bien que les nucléi formés sur la surface du C_3A soient redispersés en solution par les superplastifiants. Ceci a été montré par Zingg dans une étude de cryomicroscopie sur les pâtes cimentaires adjuvantées ou non [25]. La croissance de nuclei se fait donc plutôt en

solution en présence de PCP. L'impact des superplastifiants sur la morphologie de l'ettringite a déjà été montré dans plusieurs études sur pâte de ciment [8, 30, 32]. L'ettringite voit sa surface spécifique augmenter en présence de superplastifiants comme cela avait déjà été prouvé par Prince avec les PNS [49]. D'autres travaux ont prouvé que les PCP pouvaient être utilisés comme agent modificateur de la croissance et notamment par exemple sur la croissance de la calcite. Sur la calcite, les superplastifiants vont avoir tendance à stabiliser les nuclei et empêcher l'aggrégation ou la redissolution pour former des cristaux plus gros : ces effets sur la morphologie dépendent de la charge, de la conformation et de l'énergie d'adsorption avec les différentes faces des cristaux [29, 43, 44, 50-52]. Mais comme mentionné au début du chapitre, peu d'études se sont véritablement intéressées à l'effet du degré de greffage des polymères peigne sur la morphologie de l'ettringite.

L'impact sur la morphologie de l'ettringite dépend de la structure et la densité de charge de PCP. A 5 minutes, les deux structures ont un effet fort sur la germination. Yamada [7] a proposé l'idée que la surface spécifique du ciment au cours de son hydratation pouvait être reliée à la quantité de COOH ajoutés. La capacité d'adsorption d'un PCP est conditionnée par la densité de charge du squelette (voir chapitre II). Nous avons ainsi essayé de corrélérer la surface spécifique de l'ettringite formée en fonction du nombre de charges ajoutées sur la figure 21. Pour avoir la même quantité de COOH ajoutés, il faut que le dosage du C38s soit quasiment double de celui du C20s compte tenu de leur structure. La modification de la surface spécifique de l'ettringite et de sa morphologie après 5 minutes pour les ajouts directs semble bien reliée au nombre de charges ajoutées. En revanche cette corrélation n'est plus aussi bonne après 120 minutes. A plus long terme il semble que l'effet soit plutôt relié à la quantité adsorbée de PCP. Plus celle-ci va être grande, plus les sites de croissance de l'ettringite vont être empoisonnés empêchant ainsi la croissance. Il a été vu dans le chapitre II l'effet de la densité de charge sur l'adsorption : l'adsorption et donc le blocage de la croissance augmente avec la densité de charge. La figure 43 prouve la relation entre la surface spécifique de l'ettringite et la quantité adsorbée de charges par m^2 de solide réel vérifiant notre hypothèse. Plus la quantité adsorbée est grande et ainsi plus l'effet de modification de la surface spécifique initiale va se maintenir durant la période d'ouvrabilité.

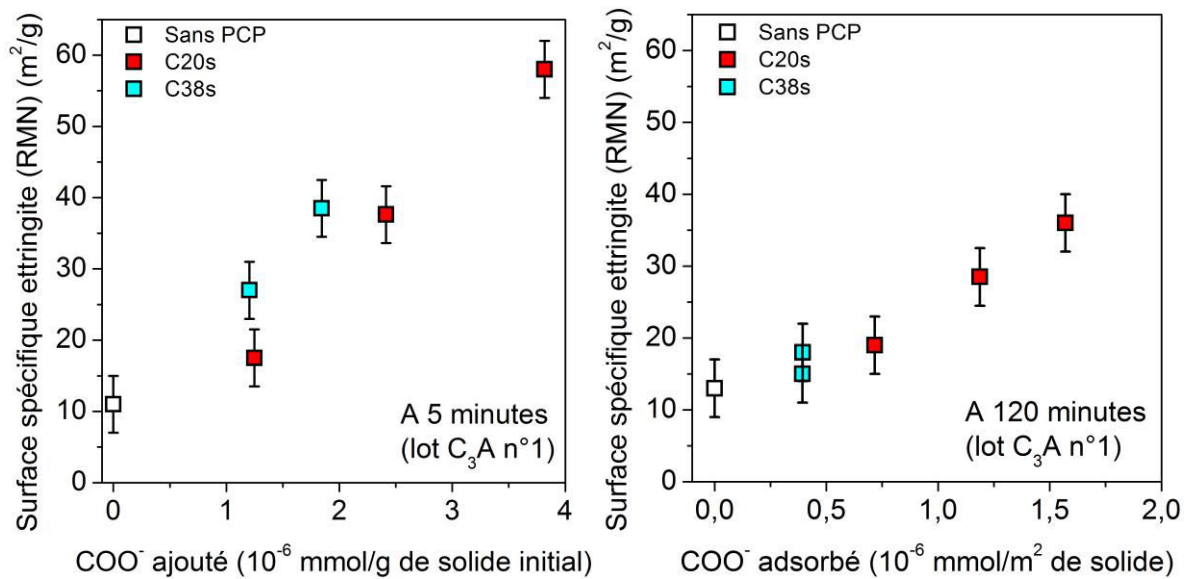


Figure 43: Effet sur la surface spécifique de l'ettringite de la quantité de COO⁻ ajouté à 5 minutes (gauche) et de la quantité adsorbée de COO⁻ à 120 minutes (droite) sur le lot n°1 en ajout direct.

IV.5.4.3. Effet du moment d'ajout du PCP

En exploitant les résultats précédents de façon analogue, nous observons que l'ajout du polymère en différé permet de réduire son effet néfaste sur l'augmentation de la surface spécifique de l'ettringite. Particulièrement, la figure 44 montre que, quelle que soit la structure même avec un dosage élevé de 0.10%_m, l'effet des PCP C20s et C38s sur la germination est réduit : des surfaces spécifiques plus faibles à 5 minutes d'hydratation sont obtenues avec l'ajout différé comparativement à celles mesurées lors d'ajout direct. Après 20 minutes, la surface spécifique de l'ettringite est similaire avec le PCP ajouté en différé ou sans PCP : l'ajout du PCP C20s en différé ne conduit plus à bloquer la croissance de l'ettringite.

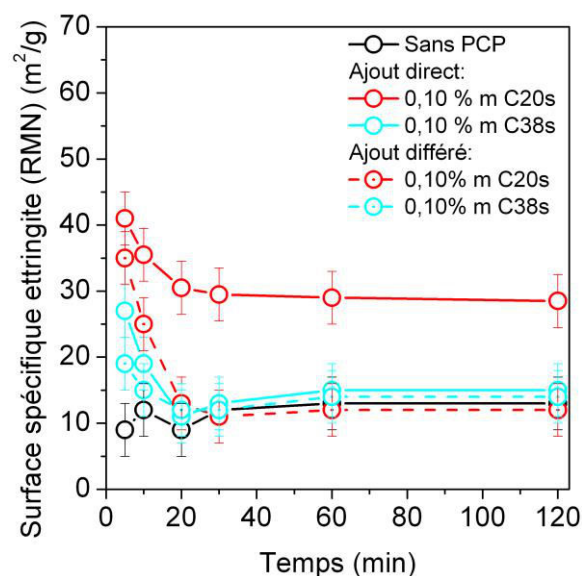


Figure 44: Effet du moment d'ajout sur la surface spécifique de l'ettringite déterminée par RMN sur le lot n°1.

IV.5.4.4. Effet du lot de C_3A sur la quantité et la surface spécifique de l'ettringite

Nous nous sommes aussi attachés à comparer la masse d'ettringite sur les deux lots de C_3A (figure 45). La légère diminution de la quantité d'ettringite avec le dosage en PCP C20s sur le lot n°1 n'est pas constatée sur le lot n°2. Avec le lot n°2, les quantités d'ettringite formées après 5 minutes sont légèrement supérieures à la référence sans PCP, sans impact du dosage. Il est possible que la quantité d'ettringite formée à partir du lot n°2 le moins réactif soit moins affectée par la présence de PCP.

La surface spécifique de l'ettringite après 5 minutes a été déterminée par RMN sur les deux lots (figure 46). Premièrement il faut noter la différence entre les deux lots sans PCP : le lot n°2 donne une ettringite avec une surface spécifique plus grande que le lot n°1. Deuxièmement il existe bien une relation entre la quantité de COO^- ajouté et la surface spécifique de l'ettringite indépendamment du lot. Plus le nombre de charges ajoutées est important, plus la surface spécifique de l'ettringite est importante. Cependant le pourcentage de cette augmentation en fonction de la quantité de charges ajoutées est légèrement plus faible sur le lot n°2 moins réactif.

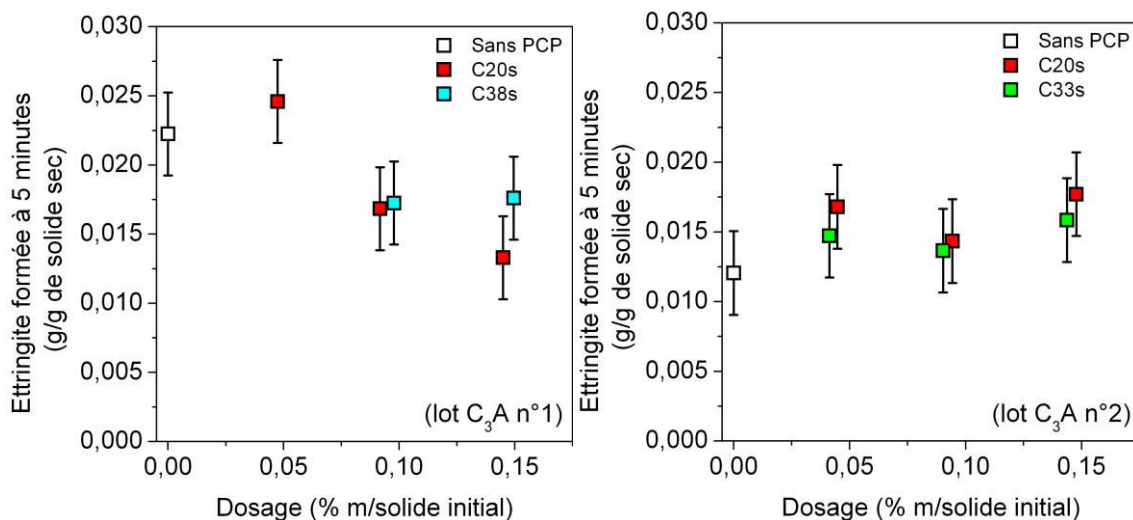


Figure 45: Effet du lot de C_3A sur la quantité d'ettringite formée à 5 minutes en ajout direct.

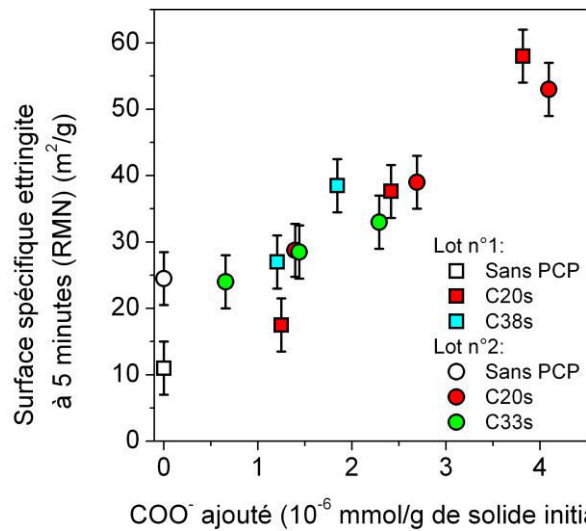


Figure 46: Effet du lot de C₃A sur la surface spécifique de l'ettringite (RMN) formée à 5 minutes en ajout direct.

IV.6. Conclusion : relation étalement/quantité adsorbée par unité de surface

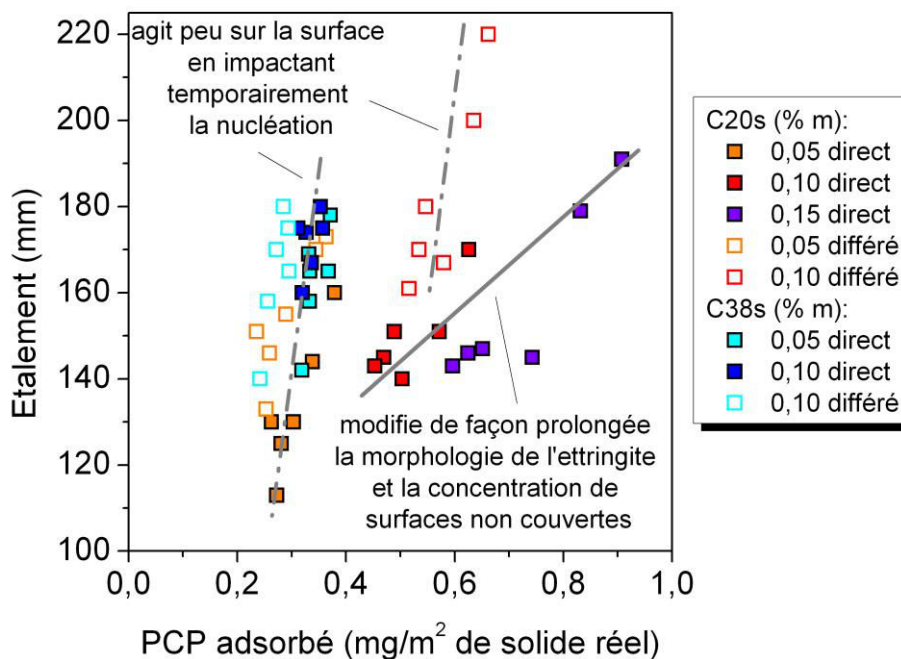


Figure 47: Etalement en fonction de la quantité adsorbée (mg/m² de solide réel) pour tous les dosages en direct et en différé des PCP C20s et C38s sur le lot n°1.

Pour conclure, l'ensemble des résultats d'étalement représentés en fonction de la masse de PCP adsorbé par m² de surface réelle est regroupé sur la figure 47. Comme mentionné précédemment, il n'y a pas de relation unique indépendante de la structure du PCP. La fluidification d'un système particulaire est un compromis entre l'effet fluidifiant intrinsèque

et l'impact du PCP sur l'hydratation. Au vu de la figure 47, deux types de comportements principaux se dégagent.

- La première famille de données regroupe le PCP C38s et les dosages faibles et/ou différé du PCP C20s. Dans ce cas de figure, nous avons vu que le polymère peut agir temporairement sur la germination de l'ettringite affectant pendant une courte période sa morphologie et sa surface spécifique. Cet effet s'estompe et n'est plus visible après 15 minutes d'hydratation dans les conditions de l'étude. Les surfaces spécifiques de l'ettringite sont alors proches de celles mesurées sur le système non adjuvanté. Pour ce mélange réactif, l'augmentation de l'étendue de la surface va être limitée induisant une concentration de surfaces non couvertes assez faible. Le polymère va ainsi conserver une efficacité fluidifiante très satisfaisante et un bon maintien temporel.
- La seconde famille de données correspond aux mélanges réalisés avec dosages élevés en superplastifiant C20s c'est-à-dire fortement chargé. La germination de l'ettringite va être favorisée au détriment de sa croissance, sa morphologie va être affectée de façon prolongée. L'augmentation de l'aire interfaciale au cours de la période d'ouvrabilité est notablement plus importante pour ce système tout comme la concentration de surfaces non couvertes responsables des interactions attractives interparticulaires. Cet effet sur l'hydratation du C_3A , est néfaste pour la fluidité, il va conduire à un surdosage du polymère pour atteindre des niveaux de fluidités identiques à la première famille de données.

Références bibliographiques

- [1] F. Dalas, S. Pourchet, A. Nonat, D. Rinaldi, M. Mosquet, J.P. Korb, Surface area measurement of $C_3A/CaSO_4/H_2O$ /superplasticizers system, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2012.
- [2] S. Hanehara, K. Yamada, Rheology and early age properties of cement systems, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 175-195.
- [3] E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta, Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1 (2003) 16-25.

- [4] K. Yamada, S. Hanehara, Interaction mechanism of cement and superplasticizers – The roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase, *Concrete Science and Engineering*, 3 (2001) 135 - 145.
- [5] R.J. Flatt, Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.) *Understanding the rheology of concrete*, Woodhead Publishing Limited, 2012, pp. 144-208.
- [6] K. Yamada, S. Hanehara, Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics, in: *11th International Congress on the Chemistry of Cement*, Durban, 2003.
- [7] K. Yamada, A summary of important characteristics of cement and superplasticizers, in: *9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2009, pp. 85-95.
- [8] A. Zingg, Cement-superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration., *Thèse de Doctorat*, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2008.
- [9] H. Uchikawa, Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture, in: *Conference in tribute to M. Moranville Regourd (Ed.)*, Sherbrooke (Quebec) CANADA, 1994.
- [10] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat, Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007) 1418-1426.
- [11] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate, *Cement and Concrete Research*, 39 (2009) 989-996.
- [12] H. Minard, Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C₃S - C₃A - sulfates - alcalins, *Thèse de Doctorat*, Université de Bourgogne, 2003.
- [13] V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, E.F. Irassar, Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 853-859.
- [14] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati, Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1073-1077.
- [15] H.J. Kuzel, H. Pöllmann, Hydration of C3A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃, *Cement and Concrete Research*, 21 (1991) 885-895.
- [16] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener, Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 848-860.

- [17] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions, *Cement and Concrete Research*, 41 (2011) 123-128.
- [18] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, C. Stabler, J. Neubauer, A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, *Cement and Concrete Research*, In Press, Corrected Proof (2011).
- [19] D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, W.D. Hergeth, Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer: Calculation of heat flow curves from XRD data, *Cement and Concrete Research*, (2011).
- [20] E.E. Hekal, E.A. Kishar, Effect of sodium salt of naphthalene-formaldehyde polycondensate on ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1535-1540.
- [21] F. Kreppelt, M. Weibel, D. Zampini, M. Romer, Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces--a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 187-198.
- [22] S. Pourchet, C. Comparet, A. Nonat, P. Maitresse, Influence of Three Types of Superplasticizers on Tricalciumaluminate Hydration in Presence of Gypsum, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2006, pp. 151-168.
- [23] Y. Yu, J. Liu, Q. Ran, M. Qiao, D. Zhou, Current understanding of comb-like copolymer dispersants impact on the hydration characteristics of C3A-gypsum suspension, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111 (2013) 437-444.
- [24] L. Holzer, P.H. Gasser, A. Kaech, M. Wegmann, A. Zingg, R. Wepf, B. Muench, Cryo-FIB-nanotomography for quantitative analysis of particle structures in cement suspensions, *Journal of Microscopy*, 227 (2007) 216-228.
- [25] A. Zingg, L. Holzer, A. Kaech, F. Winnefeld, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes -- New insight by cryo-microscopy, *Cement and Concrete Research*, 38 (2008) 522-529.
- [26] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, 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*, 323 (2008) 301-312.
- [27] R. Boistelle, *Concepts de la cristallisation en solution*, 1985.
- [28] A.E. Nielsen, O. Sohnel, Interfacial tensions electrolyte crystal aqueous solution from data, *MD 228*, 11 (1971) 233-242.

- [29] D. Malferrari, S. Fermani, P. Galletti, M. Goisis, E. Tagliavini, G. Falini, Shaping calcite crystals by means of comb polyelectrolytes having neutral hydrophilic teeth, *Langmuir*, (2013).
- [30] C. Comparet, Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2004.
- [31] A. Guerini, C. Filiâtre, C. Canevet, M. Mosquet, A. Foissy, Influence of PolyOxyEthylene Diphosphonate on the Formation of Ettringite, in: 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2003, pp. 573-582.
- [32] C. Hirsch, Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation., Thèse de Doctorat, Technischen Universität München, 2005.
- [33] T. Sowoidnich, T. Rachowski, C. Rößler, Homogeneous crystallization of cementitious hydrous phases influenced by superplasticizer, in: 18th ibausil, Weimar, 2012.
- [34] E. Moulin, S. Sabio, V. Broyer, Effect of SP type on ettringite morphology and on the rheology of portland cement mortars as a function of the type of added calcium sulfates, in: L. Jany, A. Nisperos (Eds.) Twenty-Third International Conference on Cement Microscopy, International Cement Microscopy Assn., Metropolis, 2001, pp. 43-57.
- [35] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, P.G. Spry, The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 869-881.
- [36] P. V. Coveney, R. J. Davey, J. L. W. Griffin, J. L. W. Griffin, A. Whiting, Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallisation of ettringite and cement hydration, *Chemical Communications*, (1998) 1467-1468.
- [37] D. Rinaldi, T. Hamaide, C. Graillat, F. D'Agosto, R. Spitz, S. Georges, M. Mosquet, P. Maitresse, RAFT copolymerization of methacrylic acid and poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate in the presence of a hydrophobic chain transfer agent in organic solution and in water, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (2009) 3045-3055.
- [38] M. Alesiani, I. Pirazzoli, B. Maraviglia, Factors Affecting Early-Age Hydration of Ordinary Portland Cement Studied by NMR: Fineness, Water-to-Cement Ratio and Curing Temperature, *Applied Magnetic Resonance*, 32 (2007) 385-394.

- [39] J. Greener, H. Peemoeller, C. Choi, R. Holly, E.J. Reardon, C.M. Hansson, M.M. Pinar, Monitoring of Hydration of White Cement Paste with Proton NMR Spin-Spin Relaxation, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 623-627.
- [40] R. Holly, H. Peemoeller, M. Zhang, E. Reardon, C.M. Hansson, Magnetic Resonance In Situ Study of Tricalcium Aluminate Hydration in the Presence of Gypsum, *Journal of the American Ceramic Society*, 89 (2006) 1022-1027.
- [41] L. Miljkovic, D. Lasic, J.C. MacTavish, M.M. Pinar, R. Blinc, G. Lahajnar, NMR studies of hydrating cement: A spin-spin relaxation study of the early hydration stage, *Cement and Concrete Research*, 18 (1988) 951-956.
- [42] K. Yoshioka, E.-i. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1507-1513.
- [43] G. Falini, S. Fermani, M. Goisis, G. Manganelli, Calcite Morphology and Aggregation in the Presence of Comb-like Polymers Adsorbed on Cement Particles, *Crystal Growth & Design*, 9 (2009) 2240-2247.
- [44] G. Falini, S. Manara, S. Fermani, N. Roveri, M. Goisis, G. Manganelli, L. Cassar, Polymeric admixtures effects on calcium carbonate crystallization: relevance to cement industries and biomineralization, *CrystEngComm*, 9 (2007) 1162-1170.
- [45] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, The Role of Non-adsorbed PCE Molecules in Cement Dispersion: Experimental Evidence for a New Dispersion Mechanism, in: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2012, pp. 435-449.
- [46] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007) 251-262.
- [47] I. Schober, R.J. Flatt, Optimizing Polycarboxylate Polymers, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, V.M. Malhotra ed., American Concrete Institute, 2006, pp. 169-184.
- [48] E. Dubina, The Phenomenon of Cement Ageing on Moist Air: Surface Chemistry, Mechanisms and Effects on Admixture Performance, Thèse de Doctorat, Technische Universität München, 2012.
- [49] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.C. Aitcin, Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 79-85.

[50] U. Aschauer, D. Spagnoli, P. Bowen, S.C. Parker, Growth modification of seeded calcite using carboxylic acids: Atomistic simulations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 346 (2010) 226-231.

[51] H. Keller, J. Plank, Mineralisation of CaCO₃ in the presence of polycarboxylate comb polymers, *Cement and Concrete Research*, 54 (2013) 1-11.

[52] J. Rieger, J. Thieme, C. Schmidt, Study of Precipitation Reactions by X-ray Microscopy: CaCO₃ Precipitation and the Effect of Polycarboxylates, *Langmuir*, 16 (2000) 8300-8305.

Conclusion et perspectives

Le mécanisme d'action des PCP sur la rhéologie des bétons est encore que partiellement élucidé malgré leur découverte il y a une trentaine d'années. Ils apportent une fluidité initiale accrue et un bon maintien de fluidité durant la période d'ouvrabilité, les destinant à divers domaines d'application (préfabrication, béton prêt à l'emploi, béton très hautes performances, béton substitué par des SCM). Les contraintes techniques, économiques et environnementales poussent à avoir des performances toujours plus élevées, indissociable d'une meilleure compréhension des phénomènes se déroulant pendant la période d'ouvrabilité et plus particulièrement de l'origine du maintien de fluidité.

Comme pour un béton sans adjuvant fluidifiant, l'évolution temporelle de la rhéologie du système adjuvanté au cours de la période d'ouvrabilité est à relier à l'évolution physico-chimique du système en train de s'hydrater. Les PCP ont des charges négatives sur leur squelette qui vont permettre l'adsorption sur les particules et des chaînes latérales qui vont engendrer une répulsion stérique et annuler les forces attractives interparticulaires à courte portée. Yamada a formulé une hypothèse sur la rhéologie des systèmes adjuvantés de PCP selon laquelle la fluidité initiale et son évolution dans les premières heures est la conséquence d'une évolution de la quantité adsorbée de PCP par unité de surface minérale instantanée. La quantité adsorbée dépend de la structure du PCP et de la quantité d'ions sulfates, espèces compétitrices vis-à-vis de l'adsorption. L'étendue de la surface minérale dépend elle de la précipitation d'hydrates et peut être modifiée par la présence de PCP. L'objectif de cette thèse a été de vérifier cette hypothèse notamment en mesurant et en étudiant l'effet des différents paramètres structuraux sur le rapport quantité de PCP adsorbé par unité de surface minérale instantanée.

Afin de s'affranchir de la réactivité du système cimentaire et de l'évolution de l'étendue de la surface minérale, une première étude de l'adsorption et de la rhéologie a été conduite sur des systèmes inertes. Le premier système inerte constitué de calcite en suspension concentrée dans une solution interstitielle contenant des ions sulfates nous a permis d'analyser la relation fluidité/adsorption. Ainsi pour des PCP classiques (fonction carboxylate et chaînes latérales POE), il existe une relation quasi-unique et indépendante de la structure du PCP entre le $\log(\text{contrainte seuil})$ et la quantité adsorbée de PCP par unité de surface pour des conditions ioniques données. Cette relation est très légèrement modifiée en changeant la fonction

d'accroche (dicarboxylate ou phosphate) mais plus fortement en changeant de structure d'adjuvants fluidifiants (PNS, diphosphonate POE). Sur ce premier système inerte, nous avons confirmé la validité de l'hypothèse de Yamada en démontrant que la densité d'adsorption gouverne bien la fluidité. Dans un second temps, nous avons cherché à mieux comprendre l'adsorption et comment celle-ci pouvait être impactée par la structure du PCP. L'étude a porté, de nouveau, sur des systèmes inertes : calcite et ettringite en présence de concentrations variables d'ions sulfate. L'adsorption sur ces deux minéraux est proche en termes de plateau d'adsorption mais l'affinité des PCP pour la surface de l'ettringite est plus importante que pour la surface de la calcite. Les effets couramment rapportés dans la littérature de la longueur des chaînes latérales et de la densité de fonction ionique sur l'adsorption et donc sur leur effet dispersant ont été vérifiés. La modification de la fonction ionique apporte des résultats plus originaux en termes de sensibilité des adjuvants aux variations de la concentration en ions sulfates, inconvénient souvent pointé pour les PCP classiques. Ainsi selon ce critère, il est possible de classer les polymères étudiés : à densité de charge identique, un polymère à base de fonctions phosphates est insensible à la variation de la concentration en ions sulfate, puis viennent ceux à fonctions dicarboxylates et enfin les carboxylates classiques présentent la plus grande sensibilité. La modification de la fonction ionique constitue donc un levier technologique d'amélioration des propriétés des PCP classiques.

Dans le but de vérifier la relation entre la fluidité et la quantité adsorbée de PCP par unité de surface instantanée, un des points clés réside dans la mesure de l'évolution temporelle de l'étendue de la surface minérale. Deux techniques de mesure ont été retenues : la BET par adsorption de N_2 et la relaxométrie du proton de l'eau. La mesure BET nécessite plusieurs traitements préalables de l'échantillon (stoppage de l'hydratation, séchage et dégazage). L'équilibre des hydrates est régi par un diagramme pression-température : sans surprise, nous avons montré que le dégazage affectait l'ettringite qui perd des molécules d'eau et voit sa surface augmenter. Cet effet est inévitable. Le protocole de dégazage a donc été choisi et ajusté en tenant compte de cette conséquence. La relaxométrie du proton de l'eau est une technique dont la préparation est plus simple. Cependant l'analyse des résultats obtenus en termes de vitesse de relaxation est plus complexe. Les données expérimentales obtenues par relaxométrie ont, malgré cela, pu être modélisées grâce au modèle d'échange biphasique rapide et aux valeurs de relaxivité de surface mesurée. La mesure dépend de la nature de la surface à sonder et est dominée par la phase ayant la plus forte relaxivité. Cette relaxivité

dépend de la dimensionnalité de l'environnement local de relaxation du proton. Au cours de l'hydratation du système réactif modèle choisi (C_3A /Gypse/Hémihydrate/Calcite), nous avons montré que l'ettringite a la plus forte relaxivité (relaxation quasi-1D). Cela présente l'avantage de suivre facilement la création de surface liée à l'hydratation du système étudié. De plus les surfaces mesurées par les deux techniques sont en bonne corrélation.

Nous avons finalement étudié l'évolution de la fluidité d'un système réactif modèle, différemment adjuvanté de PCP, en lien avec l'avancement de l'hydratation, la création de surface associée et l'adsorption des PCP. Contrairement aux observations faites sur le système inerte alors que la composition ionique de la solution interstitielle est constante, il n'existe pas de relation unique et indépendante de la structure du PCP entre la fluidité et la quantité de PCP adsorbé par unité de surface instantanée. La fluidité est ainsi gouvernée à la fois par la densité d'adsorption et par l'impact que les PCP peuvent avoir sur l'hydratation et sur la morphologie des hydrates formés. En effet la concentration de surface non couverte de PCP et siège d'interactions interparticulaires attractives dépend dans un système réactif de deux facteurs : l'étendue de la surface et l'adsorption exprimée en mg/m^2 . Par conséquent pour une même densité d'adsorption mesurée, la fluidité n'est pas forcément identique. Nous avons démontré que les PCP augmentent l'étendue de la surface en modifiant principalement la surface spécifique de l'ettringite et faiblement la quantité d'ettringite précipitée. Plus la quantité de charges introduites initialement est grande (fort dosage et/ou par utilisation d'un PCP au taux de greffage faible), plus la surface spécifique de l'ettringite est importante (multipliée par 5 ou 6 dans certains cas). L'adsorption des PCP sur ces premiers hydrates favorise la nucléation au détriment de leur croissance, cet effet se prolonge plus ou moins durant la période d'ouvrabilité. De ce fait, l'effet des PCP sur l'hydratation et sur la surface spécifique de l'ettringite est clairement amoindri en ajoutant le PCP en différé par rapport au début de l'hydratation.

Cette étude a permis de tirer quelques conclusions claires. Malgré cela des perspectives se dégagent de ce travail. Approcher la conformation des PCP à taux de couverture partielle, un cas plus réaliste que celui d'une couverture totale, reste un défi qui pourrait se faire par des mesures AFM et mieux rendre compte de la relation fluidité/adsorption sur système inerte. L'effet de la morphologie des hydrates pourrait être étudié à l'aide d'hydrates à la morphologie contrôlée sur des pâtes modèles en fonction du taux de couverture et de la concentration de surface libre. En outre le mécanisme d'adsorption, avec les contributions

électrostatique et spécifique, est encore mal compris pour les PCP. La dimension des PCP et la complexité de leur conformation seront des données à intégrer dans les futures études d'adsorption par simulation. L'étude a été basée sur un système cimentaire modèle avec les phases aluminates. Il serait intéressant de poursuivre dans cette voie en ajoutant les phases silicates avec des mélanges C_3S/C_3A puis avec un ciment portland pour confirmer l'effet des PCP sur l'étendue de la surface et la surface spécifique des hydrates et d'en mesurer les conséquences sur la rhéologie de la période d'ouvrabilité.