

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté des sciences appliquées

Département de génie civil

CONTRIBUTION DES AGENTS COLLOÏDAUX À L'HYDRATATION DU CIMENT

Mémoire de maîtrise es sciences appliquées

Spécialité: génie civil

Mladenka SARIC - CORIC

Sherbrooke (Québec) Canada

Novembre 1997

IV - 1073

RÉSUMÉ

L'amélioration de la qualité du béton concerne non seulement les propriétés mécaniques et la durabilité, mais aussi la facilité de mise en place ainsi que ses propriétés à jeune âge (la stabilité, les propriétés rhéologiques, le temps de prise) qui sont influencées par les vitesses des réactions chimiques dans le béton. La nécessité d'améliorer ces propriétés conduit à l'utilisation d'adjuvants chimiques, utilisation qui s'est vite accru durant ces dernières années. Malgré une utilisation très large des adjuvants chimiques, certains de leurs effets demeurent encore inconnus.

L'objectif de notre étude est d'essayer d'éclaircir certains effets et conséquences de l'utilisation des superplastifiants et des agents colloïdaux sur la réaction d'hydratation du ciment. Nous avons aussi tenté de comparer les effets de trois différents agents colloïdaux en combinaisons à différents dosages avec deux superplastifiants (à base de naphthalène et de mélamine) sur certaines propriétés de la pâte de ciment, et faire le lien entre les processus chimiques et le comportement de la pâte fraîche (fluidité, propriétés rhéologiques, stabilité, chaleur d'hydratation, conductivité électrique) et leurs effets mécaniques sur la pâte durcie (microstructure de la pâte durcie, résistance mécanique, porosité). Nous avons essayé d'évaluer l'effet de chacun des adjuvants chimiques et de son dosage sur ces diverses propriétés. Notre objectif a été aussi de comparer les résultats et d'évaluer les avantages et les inconvénients des différentes méthodes d'analyse de la pâte de ciment.

Les essais ont montré qu'en utilisant ensemble des superplastifiants et des agents colloïdaux nous pouvons avoir une pâte de fluidité désirée et également améliorer certaines propriétés de la pâte fraîche sans nuire aux propriétés de la pâte durcie. Le bon choix de l'agent colloïdal en combinaison avec un superplastifiant compatible est très important.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance d'abord à Monsieur Kamal H. Khayat, mon directeur de recherche pour m'avoir dirigée, conseillée et encouragée tout au long de ma recherche.

Merci également à Monsieur Arezki Tagnit - Hamou, mon co-directeur de recherche pour ses judicieux conseils au cours de cette étude.

Mes remerciements vont aussi aux personnes sans lesquelles ce travail n'aurait pas pu être rendu possible. Merci à Irène, Pierre-Claver, Caroline, Sylvain, Gilles, Ammar et Mustapha pour leur aide et conseils.

À Miro, Dario et Ljiljka merci pour leur patience et leurs encouragements.

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | INTRODUCTION..... | 1 |
| 2 | REVUE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 2 |
| 2.1 | Introduction..... | 2 |
| 2.2 | Fabrication et composition chimique du ciment portland..... | 3 |
| 2.3 | Réaction d'hydratation du ciment..... | 5 |
| 2.3.1 | Effets des adjuvants chimiques sur l'hydratation du ciment..... | 11 |
| 2.4 | Produits d'hydratation du ciment portland..... | 12 |
| 2.5 | Superplastifiants et agents colloïdaux..... | 14 |
| 2.5.1 | Effets des agents colloïdaux sur les propriétés rhéologiques..... | 20 |
| 2.5.2 | Effets des agents colloïdaux sur la stabilité du béton..... | 21 |
| 2.5.3 | Effets des agents colloïdaux sur le temps de prise..... | 23 |
| 2.5.4 | Effets des agents colloïdaux sur les propriétés mécaniques..... | 25 |
| 2.5.5 | Effets des agents colloïdaux sur la résistance au gel-dégel..... | 27 |
| 3 | CONTRIBUTION DES AGENTS COLLOÏDAUX À L'HYDRATATION DU CIMENT..... | 29 |
| 3.1 | Introduction..... | 29 |
| 3.2 | Programme expérimental..... | 30 |
| 3.2.1 | Procédure de préparation des coulis de ciment..... | 31 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.2.2 | Matériaux utilisés..... | 33 |
| 3.2.2.1 | Ciment..... | 33 |
| 3.2.2.2 | Eau de gâchage..... | 34 |
| 3.2.2.3 | Agents colloïdaux..... | 34 |
| 3.2.2.4 | Superplastifiants..... | 35 |
| 3.2.3 | Séquence de malaxage..... | 35 |
| 3.3 | Méthodes d'analyses de la pâte fraîche..... | 37 |
| 3.3.1 | Méthodes d'analyses de la fluidité des coulis..... | 37 |
| 3.3.1.1 | Diamètre d'étalement au mini-cône..... | 37 |
| 3.3.1.2 | Mesure du temps d'écoulement au cône Marsh..... | 38 |
| 3.3.2 | Méthodes d'analyses des propriétés rhéologiques des coulis de ciment..... | 38 |
| 3.3.3 | Méthodes d'analyse de la stabilité des coulis de ciment..... | 41 |
| 3.3.3.1 | Ressuage forcé..... | 41 |
| 3.3.3.2 | Essai de lessivage..... | 42 |
| 3.3.4 | Temps de prise | 43 |
| 3.3.5 | Conductivité électrique..... | 44 |
| 3.3.6 | Calorimétrie..... | 45 |
| 3.4 | Méthodes d'analyse de la pâte durcie..... | 49 |
| 3.4.1 | Résistance à la compression (ASTM C-109)..... | 49 |
| 3.4.2 | Porosimétrie au mercure..... | 50 |
| 3.4.3 | Diffraction des rayons X (DRX)..... | 53 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4.4 | Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie..... | 58 |
| 3.4.5 | Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 60 |
| 4 | DISCUSSION DES RÉSULTATS D'ANALYSES..... | 63 |
| 4.1 | Discussion des résultats d'analyses de la pâte fraîche..... | 63 |
| 4.1.1 | Évaluation de la fluidité et des propriétés rhéologiques..... | 64 |
| 4.1.2 | Analyse des résultats de stabilité..... | 74 |
| 4.1.2.1 | Lessivage..... | 74 |
| 4.1.2.2 | Ressuage forcé..... | 78 |
| 4.1.3 | Temps de prise..... | 80 |
| 4.1.4 | Calorimétrie..... | 83 |
| 4.1.5 | Conductivité électrique..... | 89 |
| 4.2 | Discussion des résultats d'analyse de la pâte durcie..... | 94 |
| 4.2.1 | Analyse par diffraction des rayons X (DRX)..... | 94 |
| 4.2.1.1 | Étude sur l'ettringite..... | 100 |
| 4.2.2 | Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie..... | 112 |
| 4.2.3 | Porosité au mercure..... | 115 |
| 4.2.4 | Résistance en compression..... | 123 |
| 4.2.5 | Observations au microscope électronique à balayage..... | 130 |
| | CONCLUSION..... | 142 |

| | |
|---|-----|
| RÉFÉRENCES..... | 145 |
| Annexe 1: Fiche technique de la gomme de welan..... | 149 |
| Annexe 2: Fiche technique de l'agent colloïdal Rheomac..... | 155 |
| Annexe 3: Fiche technique de l'agent colloïdal Fosroc..... | 158 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 2.1 | Hydratation à partir de la solution..... | 6 |
| Figure 2.2 | Hydratation topochimique..... | 7 |
| Figure 2.3 | Théorie de la rupture de la couche protectrice..... | 9 |
| Figure 2.4 | Théorie des deux couches de perméabilité différente..... | 10 |
| Figure 2.5 | Effet retardateur des superplastifiants utilisés en forts dosages..... | 15 |
| Figure 2.6 | Structure moléculaire des agents colloïdaux | |
| | a) Éthers de cellulose..... | 17 |
| | b) Gomme de welan..... | 17 |
| Figure 2.7 | Changement de la viscosité apparente pour les dosages typiques des agents colloïdaux..... | 18 |
| Figure 2.8 | Pertes cumulatives de masse du béton après trois descentes dans l'eau..... | 22 |
| Figure 2.9 | Temps de prise des mélanges avec le dérivé de cellulose et le superplastifiant..... | 23 |
| Figure 2.10 | Relation entre le temps de prise et différents dosages de superplastifiant..... | 24 |
| Figure 2.11 | Valeurs relatives de résistance en compression des bétons avec de la gomme welan..... | 25 |
| Figure 2.12 | Modules d'élasticité des bétons avec de la gomme welan comparés avec les bétons sans agent colloïdal..... | 26 |
| Figure 3.1 | Programme expérimental..... | 31 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 3.2 | Mini cône d'étalement..... | 37 |
| Figure 3.3 | Accessoire du viscosimètre rotatif..... | 39 |
| Figure 3.4 | Appareil de ressuage forcé..... | 42 |
| Figure 3.5 | Essais de lessivage..... | 43 |
| Figure 3.6 | Appareil Vicat..... | 44 |
| Figure 3.7 | Cellule de conductomètre pour suspension..... | 45 |
| Figure 3.8 | Cinétique d'hydratation du ciment portland..... | 47 |
| Figure 3.9 | Schéma du calorimètre adiabatique..... | 48 |
| Figure 3.10 | Courbe d'intrusion de mercure et sa dérivée..... | 52 |
| Figure 3.11 | Tube de Coolidge..... | 54 |
| Figure 3.12 | Diffraction par des plans réticulaires..... | 56 |
| Figure 3.13 | Principe d'un diffractomètre à poudre..... | 57 |
| Figure 3.14 | Graphique typique de l'analyse ATD-TG..... | 59 |
| Figure 3.15 | Schéma de principe de fonctionnement du MEB..... | 61 |
| Figure 3.16 | Spectre de l'alite sur MEB..... | 62 |
| | | |
| Figure 4.1 | Diamètre d'étalement au mini - cône des différents coulis..... | 64 |
| Figure 4.2 | Temps d'écoulement au cône Marsh de différents coulis..... | 66 |
| Figure 4.3 | Viscosité apparente à bas taux de cisaillement ($5,1 \text{ s}^{-1}$)..... | 67 |
| Figure 4.4 | Viscosité apparente à haut taux de cisaillement (510 s^{-1})..... | 68 |
| Figure 4.5 | Seuil de cisaillement..... | 68 |
| Figure 4.6 | Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des mélanges du groupe B montrant le comportement pseudoplastique de ces derniers..... | 70 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 4.7 | Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des mélanges du groupe H montrant le comportement pseudoplastique de ces derniers..... | 70 |
| Figure 4.8 | Relation entre le temps d'écoulement et la viscosité apparente à 300 t/min..... | 73 |
| Figure 4.9 | Relation entre le seuil de cisaillement et la viscosité apparente à 3 t/min..... | 74 |
| Figure 4.10 | Résultats des essais de lessivage..... | 75 |
| Figure 4.11 | Relation entre le lessivage et la viscosité apparente à taux de cisaillement de 5,1 s ⁻¹ | 76 |
| Figure 4.12 | Relation entre le seuil de cisaillement et le lessivage..... | 77 |
| Figure 4.13 | Résultats de ressuage forcé..... | 78 |
| Figure 4.14 | Résultats du temps de prise initiale des coulis..... | 80 |
| Figure 4.15 | Résultats du temps de prise finale..... | 82 |
| Figure 4.16 | Courbes de chaleur d'hydratation des coulis du groupe B..... | 84 |
| Figure 4.17 | Courbes de chaleur d'hydratation des coulis du groupe H..... | 84 |
| Figure 4.18 | Courbes de flux thermique des coulis du groupe B..... | 85 |
| Figure 4.19 | Courbes de flux thermique des coulis du groupe H..... | 85 |
| Figure 4.20 | Courbes de flux thermique des coulis avec de la gomme de welan..... | 88 |
| Figure 4.21 | Courbes des coulis avec Rheobuild (avec et sans agent colloïdal)..... | 88 |
| Figure 4.22 | Conductivité électrique des coulis du groupe B..... | 91 |
| Figure 4.23 | Conductivité électrique des coulis du groupe H..... | 92 |
| Figure 4.24 | Détails des figures 5.23 et 5.24..... | 93 |
| Figure 4.25 | Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 7 jours..... | 95 |
| Figure 4.26 | Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 28 jours..... | 95 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 4.27 | Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 90 jours..... | 96 |
| Figure 4.28 | Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 7 jours..... | 97 |
| Figure 4.29 | Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 28 jours..... | 97 |
| Figure 4.30 | Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 90 jours..... | 98 |
| Figure 4.31 | Quantité d'ettringite selon l'analyse par DRX à 7 jours..... | 99 |
| Figure 4.32 | Quantités d'ettringite selon l'analyse par DRX à 28 jours..... | 99 |
| Figure 4.33 | Quantité d'ettringite selon l'analyse par DRX à 90 jours..... | 100 |
| Figure 4.34 | Comparaison des pics d'ettringite des mélanges à jeune âge..... | 101 |
| Figure 4.35 | Grain de ciment de la pâte sans adjuvants chimiques après 5 min d'hydratation..... | 104 |
| Figure 4.36 | Produits d'hydratation sur le grain de la pâte sans adjuvants chimiques après 5 min d'hydratation..... | 104 |
| Figure 4.37 | Grain de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal après 5 min..... | 105 |
| Figure 4.38 | Cristaux de gypse secondaire sur le grain de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal..... | 105 |
| Figure 4.39 | Produits d'hydratation après 5 min dans la pâte contenant de la gomme welan et du Disal..... | 106 |
| Figure 4.40 | Grain de ciment du coulis contenant de la gomme welan et du Rheobuild après 5 min..... | 106 |
| Figure 4.41 | Grain de ciment de la pâte contenant du Disal après 1 heure d'hydratation... | 107 |
| Figure 4.42 | Hydratation plus avancée sur le grain contenant de la gomme welan et du Disal après 1 heure..... | 107 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 4.43 | Pâte sans adjuvants chimiques après 10 heures d'hydratation..... | 108 |
| Figure 4.44 | Pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal après 10 heures d'hydratation..... | 108 |
| Figure 4.45 | Ettringite dans la pâte contenant de la gomme welan et du Disal après 10 heures d'hydratation..... | 109 |
| Figure 4.46 | Pâte contenant de la gomme welan et du Rheobuild après 10 heures..... | 109 |
| Figure 4.47 | Cristaux de la portlandite dans une bulle d'air de la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal après 10 heures d'hydratation..... | 110 |
| Figure 4.48 | Pâte sans adjuvants chimiques après 16 heures d'hydratation..... | 110 |
| Figure 4.49 | Abondance d'ettringite dans la pâte contenant de la gomme welan et du Disal après 16 heures d'hydratation..... | 111 |
| Figure 4.50 | Abondance d'ettringite dans la pâte contenant de la gomme welan et du Rheobuild après 16 heures d'hydratation..... | 111 |
| Figure 4.51 | Quantité de CH selon l'ATD-TG à 7 jours..... | 113 |
| Figure 4.52 | Quantité de CH selon l'ATD-TG à 28 jours..... | 113 |
| Figure 4.53 | Quantité de CH selon l'ATD-TG à 90 jours..... | 114 |
| Figure 4.54 | Relation entre les quantités de grains non-hydratés détectés par DRX et les quantités de CH calculées selon ATD-TG..... | 115 |
| Figure 4.55 | Porosité au mercure des pâtes après 28 jours d'hydratation..... | 116 |
| Figure 4.56 | Porosité des coulis du groupe B divisée par familles de pores après 28 jours..... | 117 |
| Figure 4.57 | Porosité des coulis du groupe H divisée par familles de pores après 28 jours..... | 118 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 4.58 | Porosité au mercure des pâtes après 90 jours d'hydratation..... | 119 |
| Figure 4.59 | Porosité des coulis du groupe B divisée par familles de pores après 90 jours..... | 119 |
| Figure 4.60 | Porosité des coulis du groupe H divisée par familles de pores après 90 jours..... | 120 |
| Figure 4.61 | Relation entre la quantité de grands pores et la porosité totale après 28 et 90 jours..... | 121 |
| Figure 4.62 | Connectivité des pores après 28 jours..... | 122 |
| Figure 4.63 | Connectivité des pores après 90 jours..... | 122 |
| Figure 4.64 | Résistance en compression sur cubes de mortier après 7 jours..... | 123 |
| Figure 4.65 | Résistance en compression sur cubes de mortier après 28 jours..... | 124 |
| Figure 4.66 | Taux d'accroissement de la résistance en compression des mortiers entre 7 et 28 jours..... | 127 |
| Figure 4.67 | Relation entre la résistance en compression des mortiers à 28 jours et la porosité des coulis étudiés..... | 128 |
| Figure 4.68 | Relation entre la résistance en compression des mortiers à 28 jours et la quantité des pores de diamètre > 60 nm des pâtes correspondantes..... | 128 |
| Figure 4.69 | Relation entre les quantités de grains non-hydratés détectés par l'analyse par DRX et les résistances en compression..... | 129 |
| Figure 4.70 | Relation entre les résistances en compression et la quantité de CH calculée à partir de l'analyse par ATD-TG..... | 130 |
| Figure 4.71 | Structure dense dans la pâte contenant du Rheobuild en concentration forte et sans agent colloïdal après 7 jours d'hydratation..... | 132 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 4.72 | Pâte contenant du Disal en concentration forte et sans agent colloïdal après 7 jours d'hydratation..... | 132 |
| Figure 4.73 | Pâte contenant du Rheomac en faible concentration et du Rheobuild après 7 jours d'hydratation..... | 133 |
| Figure 4.74 | Pâte contenant du Rheomac en faible concentration et du Disal après 7 jours d'hydratation..... | 133 |
| Figure 4.75 | Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild après 7 jours d'hydratation..... | 134 |
| Figure 4.76 | Produits d'hydratation dans la même pâte comme dans la figure précédente après 28 jours d'hydratation..... | 134 |
| Figure 4.77 | Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheomac en concentration forte et du Rheobuild après 28 jours d'hydratation..... | 135 |
| Figure 4.78 | Présence d'ettringite dans une bulle d'air même à 90 jours d'hydratation dans la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild..... | 135 |
| Figure 4.79 | Empilement de cristaux de portlandite dans une bulle d'air après 90 jours d'hydratation de la pâte contenant du Rheomac en forte concentration et du Disal..... | 136 |
| Figure 4.80 | Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant de la gomme welan en concentration forte et du Disal après 90 jours d'hydratation..... | 136 |
| Figure 4.81 | Absence de portlandite et d'ettringite dans une bulle d'air de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal après 7 jours d'hydratation..... | 137 |
| Figure 4.82 | Absence de portlandite et d'ettringite dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheobuild et sans agent colloïdal après 28 jours d'hydratation..... | 137 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 4.83 | Gel organique dans un pore dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal après 7 jours d'hydratation..... | 138 |
| Figure 4.84 | Gel organique à gauche et de portlandite à droite dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal après 7 jours d'hydratation..... | 138 |
| Figure 4.85 | Gel organique à droite et cristaux de portlandite à gauche dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal après 28 jours d'hydratation..... | 139 |
| Figure 4.86 | Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal après 28 jours..... | 139 |
| Figure 4.87 | Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal avec des cristaux de portlandite au-dessus après 28 jours d'hydratation..... | 140 |
| Figure 4.88 | Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal après 28 jours..... | 140 |
| Figure 4.89 | Gel organique dans la pâte avec Rheomac et Disal après 90 jours..... | 141 |
| Figure 4.90 | Grande région de portlandite dans la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild après 28 jours d'hydratation..... | 141 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|-------------|---|----|
| Tableau 3.1 | Mélanges étudiés..... | 32 |
| Tableau 3.2 | Analyse chimique et minéralogique du ciment utilisé..... | 33 |
| Tableau 4.1 | Mélanges étudiés..... | 63 |
| Tableau 4.2 | Résultats des essais sur la pâte fraîche..... | 65 |
| Tableau 4.3 | Viscosité et fluidité au cône Marsh pour les coulis contenant de l'agent colloïdal Fosroc..... | 72 |
| Tableau 4.4 | Valeurs de la période dormante et du flux maximal des coulis du groupe B..... | 86 |
| Tableau 4.5 | Valeurs de la période dormante et du flux maximal des coulis du groupe H..... | 86 |

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le béton est parmi les matériaux les plus utilisés au monde et sa production s'accroît chaque jour. Avec l'utilisation des fluidifiants il est possible à l'heure actuelle de fabriquer des bétons ayant une très grande maniabilité pour de très faibles rapports E/C. Mais dans ces bétons, avec le temps, peut y avoir une ségrégation des granulats qui se tassent au fond et de l'eau qui resse à la surface. Pour lutter contre cette ségrégation et ce ressuage et pour obtenir les propriétés rhéologiques voulues, on a commencé récemment à utiliser des adjuvants chimiques qui s'appellent les agents colloïdaux.

Même si certains effets des superplastifiants sont assez bien expliqués, leur interaction avec les agents colloïdaux et les effets et le mode d'action des agents colloïdaux sont pratiquement inconnus. Il existent peu de travaux qui traitent des effets des agents colloïdaux sur certaines propriétés du béton frais et durci et surtout sur la microstructure et sur la réaction d'hydratation du ciment. Il est évident aussi que la corrélation entre les propriétés du béton frais et du béton durci est très importante.

Le chapitre 2 de ce mémoire contient une revue bibliographique sur l'hydratation du ciment et sur les effets des agents colloïdaux sur certaines propriétés du béton frais et durci. Le chapitre 3 présente les différents matériaux utilisés et les techniques expérimentales nécessaires pour la réalisation de ce travail. Le chapitre 4 traite de l'interprétation des résultats obtenus sur la pâte fraîche et durcie et leur corrélation. Nous terminerons dans le chapitre 5 avec des conclusions qui se rapportent aux effets des différents agents colloïdaux sur divers propriétés de la pâte fraîche et durci et avec des suggestions concernant les travaux futurs dans le domaine de l'utilisation des agents colloïdaux.

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Introduction

L'utilisation des adjuvants dans les constructions de béton avait commencé déjà du temps des Romains et des Grecs (1) (2) qui réalisaient des bâtiments en mélangeant de la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec des pouzzolanes naturelles. À cette époque les adjuvants du béton étaient le sang et le blanc d'œuf. Les constructeurs en ce temps possédaient beaucoup de connaissances sur ce sujet, l'existence en très bon état de quelques constructions de cette période en témoigne. Ces connaissances ont été perdues au Moyen Âge, étant donné que la qualité et la durabilité des constructions réalisées à cette époque n'étaient pas comparables avec les anciennes.

Ce n'est qu'au début du 18^e siècle que quelques découvertes importantes ont été faites dans la fabrication du ciment portland parmi lesquelles on peut souligner la construction du phare d'Eddystone par l'anglais John Smeaton qui a utilisé les marnes calcaires argileuses au lieu du calcaire dur et pur.

Au début du 19^e siècle, le français Vicat et quelques années plus tard, l'anglais Aspdin ont donné plus de détails sur le rapport argile/chaux, sur la composition des matières premières et sur la température exacte de cuisson. Depuis ce temps toutes les autres découvertes ont seulement été des améliorations du même procédé de fabrication du ciment appelé portland à cause de sa ressemblance avec la couleur des roches calcaires de l'île de Portland.

2.2 Fabrication et composition chimique du ciment portland

Le principe de la fabrication du ciment portland consiste à chauffer dans un four à haute température un mélange de calcaire et d'argile. La préparation de la matière première constitue une étape très importante de la fabrication du ciment. La partie majeure des réactions de formation des silicates et aluminates se fait entre les phases solides. Donc, les particules de matières premières doivent être très rapprochées (très homogénéisées) et de très petites dimensions (la finesse de mouture $< 200 \mu\text{m}$). Sa composition chimique et le traitement thermique (chauffage et refroidissement) ont aussi une grande influence sur les caractéristiques du produit final (2). La cuisson de la matière première se fait dans un four rotatif légèrement incliné, à une température allant jusqu'à $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Après la cuisson, le mélange est trempé dans un refroidisseur à air à la sortie du four à une température inférieure à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et les granules ainsi obtenus s'appellent le clinker. Le clinker est ensuite finement broyé avec une certaine quantité (environ 5 %) de gypse ajouté pour contrôler la prise du ciment lors de l'hydratation. Le gypse est parfois remplacé partiellement par l'anhydrite CaSO_4 ou l'hémihydrate $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Le produit ainsi obtenu s'appelle le ciment portland.

On distingue quatre phases principales dans le clinker :

- le silicate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_3S (50-70 %)
- le silicate bicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_2S (7-20 %)
- l'aluminate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A (0-15 %)
- l'aluminoferrite tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF (4-20 %) (3).

Le silicate tricalcique et le silicate bicalcique du ciment portland contiennent toujours des impuretés. À cause de ces impuretés on les appelle l'alite et la belite.

L'alite peut être présente dans le clinker en 6 variétés polymorphiques, mais sa réactivité ne dépend pas de sa structure cristalline. Dans la structure de l'alite, on peut souvent trouver des ions de Mg^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} comme impuretés qui la stabilisent (4).

Le silicate bicalcique peut être présent dans le clinker dans 5 formes (α'_l , α'_h , α , γ et β) qui n'ont pas la même réactivité. La phase la plus réactive est la phase β et elle est appelée la belite. En général, on peut trouver dans la belite plus d'impuretés que dans l'alite et ce sont le plus souvent les ions de Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} (4).

L'aluminate tricalcique ne présente pas différentes formes morphologiques. Il contient aussi des impuretés parmi lesquelles les plus importants sont les ions Na^+ qui se substituent aux ions Ca^{2+} . Pour garder l'électroneutralité, un autre ion Na^+ entre dans la structure cristalline de l'aluminate tricalcique et diminue de ce fait sa réactivité. En fonction de la quantité d'ions Na^+ on peut avoir 4 formes différentes d'aluminate tricalcique qui n'ont pas toutes la même réactivité. L'aluminoferrite tétracalcique est représenté toujours par la même forme assez stable.

Comme éléments mineurs dans le clinker, on peut trouver de la magnésie (MgO), de la chaux libre (CaO), des alcalis et des sulfates.

Étant donné que le broyeur a une grande consommation d'énergie de l'ordre de 40 à 60 kWh/t pour une finesse de ciment de 270 à 370 m^2/kg (4) pour des raisons d'économie d'énergie, également pour améliorer certaines propriétés du béton frais et durci et pour des raisons écologiques (pour chaque tonne de ciment que l'on économise on supprime l'émission de plus de 400 kg de gaz carbonique dans l'atmosphère) on a de plus en plus tendance à substituer ou additionner des matières plus ou moins hydrauliques au ciment. Ces matières qu'on appelle ajouts cimentaires sont le plus souvent :

- des laitiers de haut-fourneau,
- des cendres volantes,
- des pouzzolanes naturelles ou artificielles,
- des fillers calcaires.

Les ajouts cimentaires ont une finesse suffisante pour jouer aussi un rôle de filler entre les grains des granulats du béton et pour permettre un meilleur compactage et une meilleure

maniabilité. Les ajouts cimentaires améliorent la durabilité et augmentent la résistance aux attaques chimiques, ils contribuent à diminuer la valeur de chaleur d'hydratation.

2.3 Réaction d'hydratation du ciment

Les mécanismes élémentaires de l'action de l'eau sur une particule de ciment sont multiples. Ce sont (2)(5):

- l'adsorption (fixation physique ou chimique en surface de molécules d'eau),
- l'hydrolyse (transformation du solide et décomposition de l'eau, l'adsorption des molécules d'eau est accompagnée par une modification de la charge des sites cristallins, c'est un cas particulier de la solvolysse, dans lequel le solvant est l'eau),
- la dissolution (changement d'état d'un solide ionique en présence d'un solvant, rupture des liaisons ioniques dans le réseau cristallin et dispersion des ions dans le liquide ; H_2O est une molécule polaire, elle exerce des forces d'attraction sur les ions du cristal, si ces forces (énergie de solvation) sont plus grandes que les forces d'attraction ou de répulsion dans les réseaux cristallins (énergie réticulaire) il y aura une dissolution),
- la solvation (les ions du cristal anhydre se dispersent dans la solution, mais sont très rapidement solvatés, c'est-à-dire entourés de molécules d'eau ; les solvates peuvent être des particules colloïdales qui forment une suspension ou sol, lorsque la masse des particules du sol est suffisante il y a formation spontanée d'un gel qui peut être comparé à un treillis emprisonnant dans ses mailles des molécules d'eau, le treillis étant lui-même formé par association des solvates),
- la cristallisation avec tout d'abord la germination ou nucléation (les ions en solution forment des assemblages ou des germes, au hasard de leur rencontre ces assemblages deviennent stables et donnent naissance à un embryon s'ils dépassent une taille critique ; le germe doit donc grossir, sinon celui-ci perd son individualité et retourne dans le liquide, aussi, pour se développer il doit avoir l'espace et le temps suffisants. En croissant le germe donne naissance à un cristal qui est le plus souvent imparfait. Les facteurs de croissance sont multiples et peuvent être distingués en facteurs externes, facteurs cristallins et facteurs interfaciaux.).

La réaction d'hydratation du ciment portland commence quand on ajoute de l'eau dans le ciment. Sa vitesse dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont le rapport E/C, la composition chimique du ciment, la présence d'adjuvants chimiques dans la pâte, la température, etc. C'est un processus complexe car toutes les phases présentes dans le clinker ne possèdent pas un mode d'hydratation et une cinétique comparables. On considère que le C₃S et C₃A jouent un rôle essentiel car ce sont les phases les plus réactives. En réalité, tous les processus physico-chimiques des réactions d'hydratation du ciment sont encore mal connus en raison, entre autre, de la difficulté à identifier la phase C-S-H formée qui est chimiquement mal définie et cristallographiquement plutôt amorphe.

Selon différents auteurs, divers mécanismes ont été proposés pour expliquer le développement de l'hydratation du ciment. Les théories les plus reconnues sont (2-5):

- hydratation à partir de la solution
- hydratation topochemique.

Selon la théorie de l'hydratation à partir de la solution, lorsque on ajoute de l'eau dans le ciment ses phases vont se dissoudre. Elles sont plus solubles que les produits d'hydratation finaux. Donc, elles vont sursaturer la solution et causer la précipitation des hydrates, ce qui va diminuer la concentration des ions en solution et permettre un nouveau passage des ions dans la solution. Le phénomène se poursuit jusqu'à l'hydratation totale (Figure 2.1).

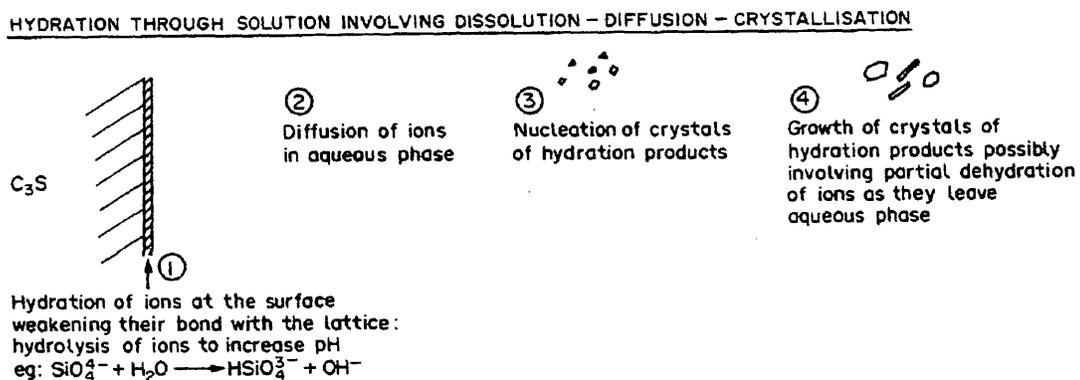


Figure 2.1 - Hydratation à partir de la solution (4)

Selon la théorie topochimique, il y a aussi une dissolution des constituants, sauf la silice. D'après cette théorie la silice est complètement insoluble dans une solution très concentrée en chaux. Donc, la réaction va progresser vers le centre du cristal et donner comme produit d'hydratation une masse gélatineuse de silicate de calcium hydraté qui va en cours d'hydratation devenir de plus en plus compacte et dense. Cette réaction est appelée "topochimique" (Figure 2.2).

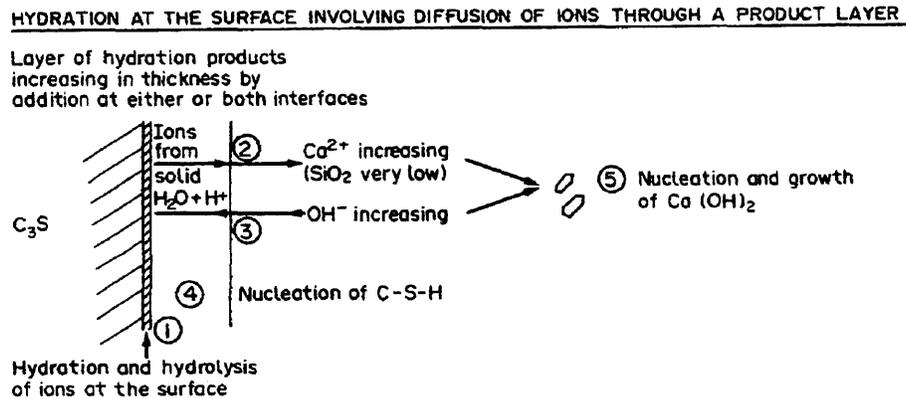


Figure 2.2 - *Hydratation topochimique (4)*

Toutes les phases du ciment portland n'ont pas la même réactivité lors de la réaction d'hydratation de ciment. Les constituants les plus réactifs sont le C_3A et le C_3S tandis que le C_2S et surtout le C_4AF réagissent très lentement.

Les réactions chimiques des silicates de calcium (l'alite et la belite) avec l'eau lors de l'hydratation du ciment sont semblables et s'écrivent comme suit :



Les quantités d'hydrates formés dépendent essentiellement du rapport E/C et du temps de réaction. Habituellement, ces quantités sont :

50 - 70 % de C-S-H
25 - 30 % de $Ca(OH)_2$.

Le gel de C-S-H est la phase hydratée la plus importante, de laquelle dépendent les principales propriétés mécaniques du béton. La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ n'a pas d'importance du point de vue de la résistance mécanique, mais plus pour des questions de la durabilité. Aussi, ses cristaux peuvent être de taille importante ce qui peut réduire la compacité de la microstructure et limiter la résistance en compression du matériau. La quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le béton durci peut être diminuée en utilisant les matières pouzzolaniques.

La réaction de C_3A avec de l'eau et du gypse est la suivante :



Cette réaction est très rapide. Les grains de C_3A se recouvrent immédiatement d'une couche d'ettringite très finement cristallisée qui représente une barrière de diffusion pour les ions, ce qui bloque l'hydratation et cause la période dormante du C_3A . Pendant cette période la croûte d'ettringite éclate de temps à autre à cause de pressions (dont l'origine est encore discutable et fait l'objet de nombreuses recherches et hypothèses), mais tout de suite il se forme à nouveau en ces endroits de l'ettringite qui empêche encore l'hydratation de C_3A . La formation d'ettringite se poursuit tant qu'il y a suffisamment d'ions sulfates SO_4^{2-} . Quand tous les ions SO_4^{2-} sont consommés et s'il reste du C_3A , l'ettringite devient la source d'ions sulfates pour former avec le reste de C_3A du monosulfoaluminate de calcium hydraté ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Aussi, l'hydratation de C_3A accélère l'hydratation de C_3S en augmentant la chaleur et donc la vitesse d'hydratation.

La réaction d'hydratation du C_4AF donne des produits similaires à ceux de C_3A , avec les ions Al^{3+} partiellement remplacés par les ions Fe^{3+} . Cette réaction est lente et dégage moins de chaleur.

Dans la première minute d'hydratation du ciment, il y a une dissolution des constituants les plus réactifs (C_3A et C_3S), c'est une réaction très rapide et exothermique. Il se forme une couche riche en silicates sur la surface du C_3S et une couche d'ettringite sur la surface de C_3A , ce qui entraîne la diminution de la vitesse de dissolution de ces phases ce qui provoque le début de la période dormante ou période d'inertie thermique. Le pH élevé et la

teneur élevée en ions de calcium de la solution ralentit la dissolution des constituants, la formation de C-S-H et de l'ettringite se poursuit lentement et la solution se sursature en chaux.

Sur l'existence de la période dormante il y a aussi plusieurs théories (4). Les deux plus importantes sont :

- théorie de couche protectrice (en début d'hydratation il se forme une enveloppe d'hydrates semi-perméable qui laisse les ions Ca^{2+} sortir dans la solution et les molécules d'eau entrer vers le grain en cours de dissolution ; les ions silicates, peu mobiles, s'accumulent entre l'enveloppe et le grain de ciment ; le C-S-H qui se forme dans cet espace cause des pressions osmotiques qui provoquent la rupture de la couche et la fin de la période dormante en donnant la possibilité aux ions de sortir dans la solution et inversement (Figure 2.3).

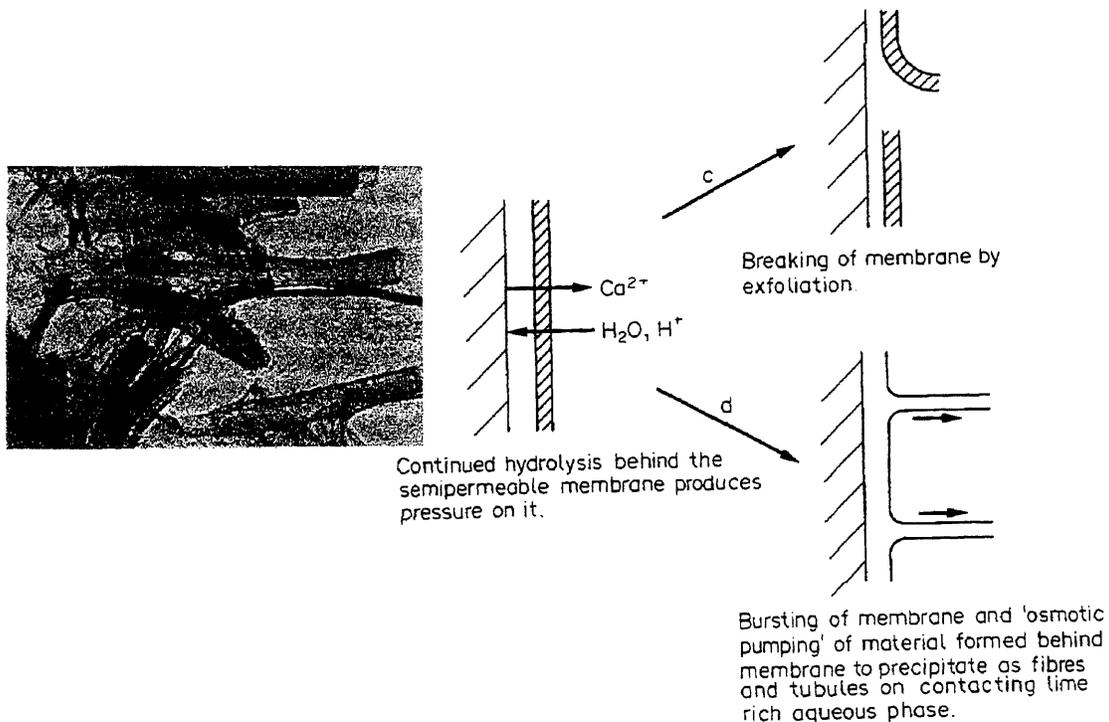


Figure 2.3 - Théorie de rupture de couche protectrice (4)

- théorie de deux couches successives de perméabilité différente (les premiers hydrates forment une couche imperméable sur le grain de ciment, ce qui provoque le début de période dormante ; avec le temps ce C-S-H se transforme en un C-S-H plus perméable (Figure 2.4)

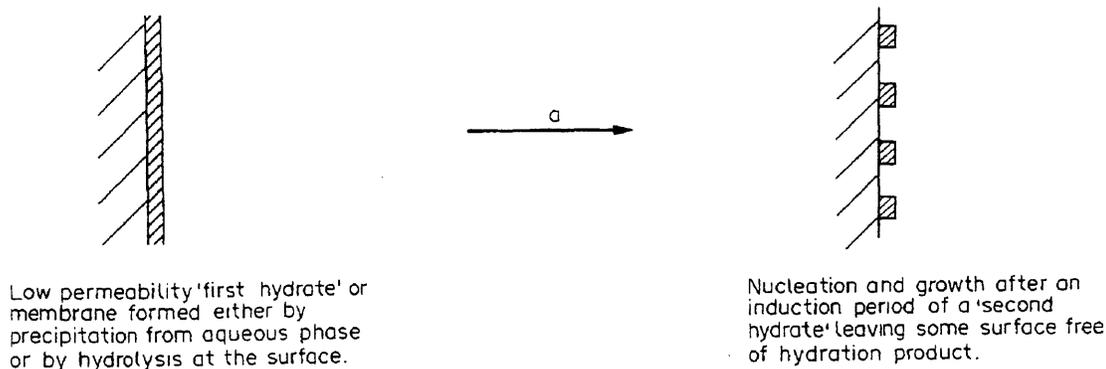


Figure 2.4 - *Théorie de deux couches de perméabilité différente (4)*

La fin de la période dormante est marquée par la sursaturation en Ca^{2+} et par la formation de nucleus stables de C-S-H. La solution se sature peu à peu en Ca^{2+} et quand la saturation atteint un certain seuil, les germes de CH se forment et CH précipite, c'est la fin de la période dormante. Les ions qui précipitent consomment les ions en solution ce qui favorise la dissolution de C_3S et la période d'accélération commence (3).

Dans la période d'accélération la consommation brutale d'ions Ca^{2+} et OH^- par la précipitation de CH accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. On observe une augmentation du flux thermique correspondant.

La période d'accélération est suivie d'une diminution des vitesses de réaction (période de décélération) à cause de la précipitation des hydrates qui remplissent l'espace entre les grains de ciment et qui empêchent la migration des ions.

2.3.1 Effets des adjuvants chimiques sur l'hydratation du ciment

L'addition d'adjuvants chimiques (superplastifiants, retardateurs de prise, accélérateurs de prise et agents colloïdaux) au moment du gâchage modifie la vitesse des processus d'hydratation et la nature des produits formés. Les adjuvants modifient le processus d'hydratation des phases les plus actives (C_3S et C_3A), en activant ou en inhibant la formation des phases hydratées et, aussi, en modifiant les surfaces actives des particules.

La plupart des accélérateurs de C_3S interviennent au cours de la période précoce de l'hydratation. Ils affectent essentiellement la nucléation de C-S-H et de $Ca(OH)_2$. Les retardateurs de C_3S allongent la période dormante et retardent la précipitation de $Ca(OH)_2$ (fluorures et phosphates isolent les grains anhydres de la solution interstitielle par formation des sels insolubles).

Les retardateurs de C_3A sont (2):

- les ions Na^+ : dans la solution interstitielle, ils retardent l'hydratation de C_3A en formant un précipité amorphe de $Ca(OH)_2$ lié à la forte basicité du milieu ; ainsi, les adjuvants des bétons à forte teneur en Na^+ auront un effet retardateur sur l'hydratation,
- le gypse,
- les sucres : ils forment avec le C_3A des aluminates complexes contenant des molécules organiques qui se présentent comme de véritables membranes protectrices.

Les superplastifiants s'adsorbent sur les particules de ciment, préférentiellement sur le C_3S et C_2S , diminuent les forces d'attraction entre elles et donnent naissance à des forces de répulsion. Ces forces peuvent entraîner une (2):

- répulsion due à l'encombrement stérique des molécules,
- répulsion due aux forces électrostatiques (charge négative élevée de la surface)
- diminution de l'énergie superficielle du minéral (grâce à l'adsorption),
- diminution des forces de Van der Waals (plus grande distance intermoléculaire).

Les superplastifiants retardent mais n'empêchent pas la prise. En cours d'hydratation, ils sont consommés chimiquement en s'adsorbant sur les grains de ciment par les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques et par les liaisons d'hydrogène entre les chaînes de polymères et les grains de ciment. Il est aussi prouvé que les adjuvants forment des complexes de calcium sur la surface des grains de ciment. En général, l'adsorption sur le C_3A et C_4AF est plus grande que sur le C_3S ou C_2S . L'adsorption sur le C-S-H est plus grande que sur le C_3S et C_2S , et aussi celle de AFt est plus petite que celle sur C_3A et C_4AF , dépendant de type d'adjuvants (6).

2.4 Produits d'hydratation du ciment portland

Le gel de C-S-H est formé de plusieurs variétés de silicate de calcium hydraté encore peu connus et mal cristallisés du fait de la germination rapide de ces hydrates. Il est souvent appelée "gel" indiquant le faible degré de cristallinité et le caractère de ces composés (gel - rigide agrégation de matériau colloïdal). La composition chimique du C-S-H est variable. Le rapport C/S varie de 0,5 à 2 et dépend de la composition de la solution. On peut dire que :

- le disilicate CS_2H_n se forme dans des milieux pauvres en chaux,
- le silicate CSH_n se forme dans des milieux riches en chaux,
- le silicate basique $C_{1,5}SH_n$ se forme dans des milieux sursaturés en chaux (3).

Aussi, la teneur en eau du C-S-H varie. Plus le rapport C/S augmente, plus l'eau combinée augmente. Des ions Al^{+3} , Fe^{+3} , K^+ , Na^+ ou S peuvent se substituer au Si^{4+} des C-S-H.

Les particules de C-S-H peuvent être classifiées en 4 types morphologiques (4):

- type I qui se présente en feuillets très minces qui s'enroulent sur eux mêmes en formant des tubes creux (des fibres) de longueur de 0,5 à 2 μm , c'est le C-S-H de jeune âge,
- type II : c'est aussi un C-S-H de jeune âge, les fibres de C-S-H se regroupent et forment un réseau réticulaire,
- type III : présente la majorité de C-S-H-gel, sa morphologie est composée de petites particules irrégulières et plates d'environ 0,3 μm ,

- type IV : appelé, aussi, le "grain de Hadley", c'est un type d'hydratation particulier quand le grain du ciment au début de son hydratation forme une couche de produits d'hydratation autour de lui et continue à s'hydrater vers l'intérieur, il est représenté par des grains d'une grandeur de 0,1 μm .

Puisque la structure des C-S-H n'est pas complètement élucidée il existe plusieurs modèles de sa structure. Selon quelques auteurs la structure du C-S-H ressemble à la structure de la tobermorite, selon les autres elle ressemble plutôt à celle de jénite (les deux ont une structure lamellaire), mais il y en a aussi qui pensent qu'elle se situe entre les deux.

D'un point de vue morphologique pour la majorité des auteurs le gel C-S-H est formé de particules fines (100-200 Å de diamètre) de grande surface interne. Une particule élémentaire de C-S-H serait un cristal lamellaire, composé de 2 ou 3 feuillets très minces ayant la composition de la tobermorite (3) entre lesquels l'eau joue un rôle de stabilisation importante. Les cristaux s'enroulent sur eux même pour donner des fibres tubulaires creuses.

Selon le modèle de Sierra (7) le C-S-H a une structure à trois feuillets dans laquelle interviennent trois types d'eau correspondant à trois degrés différents de liaison avec le solide :

- eau hydroxylique OH^- qui fait partie intégrante du solide et qui est liée soit à des atomes de Si, soit à des atomes de Ca,
- eau interfeuillets qui est fixée entre les feuillets par des ponts d'hydrogène ou des OH^- ,
- eau interlamellaire qui est aussi structurée car l'espace entre les lamelles est très faible et les forces de surface des feuillets sont importantes.

La portlandite est la seule phase solide présente sous une forme relativement pure. Elle cristallise en plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment. Une forte concentration de ces cristaux se trouve dans l'auréole de transition ou parfois dans les bulles d'air. Si elle n'a pas assez d'espace pour cristalliser elle peut se trouver à l'état amorphe (3).

L'ettringite $C_3A.3\overline{CS}.H_{32}$ cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale. Le monosulfoaluminate $C_3A.C\overline{S}.H_{12}$ cristallise sous forme de plaquettes hexagonales (souvent formant des rosaces).

2.5 Superplastifiants et agents colloïdaux

Pendant le broyage du ciment la stabilité cristalline sur la surface des grains est détruite et les grains de ciment sont chargés électriquement. Lorsque ces grains entrent en contact avec de l'eau qui est un liquide polaire ils cherchent à atteindre leur stabilité. Certains ions passent en solution, certains entrent en réaction avec les ions de l'eau ou avec les autres grains de ciment. Les grains de ciment de charges opposées sont attirés entre eux et, par conséquent, dans la pâte de ciment on a l'apparition d'un regroupement des grains de ciment qui enferment dans l'espace entre eux de l'eau nécessaire pour lubrifier le mélange et lui donner une certaine fluidité pour un rapport E/C donné.

Pour libérer l'eau emprisonnée entre les grains de ciment et augmenter la fluidité pour une quantité d'eau initiale donnée on ajoute des superplastifiants dans les bétons et les pâtes de ciment. Les superplastifiants donnent la possibilité aussi de diminuer le rapport E/C et d'avoir un béton de même fluidité mais avec moins d'eau, ce qui est de grande importance pour les performances du béton durci. On les appelle souvent les "fluidifiants" des bétons. Sur le marché, il existe deux principales familles des superplastifiants: les polycondensés de naphtalène sulfonate et les polycondensés de mélamine sulfonate. Ce sont des polymères qui avec leurs chaînes enveloppent les particules de ciment, leur donnent une charge négative pour qu'ils commencent à se repousser les uns les autres (8). Les mécanismes exacts de l'action des superplastifiants sont très complexes et pas complètement connus.

Lorsque l'on utilise ces molécules à très forts dosages, elles peuvent retarder l'hydratation des grains de ciment. Elles prolongent la longueur de la période dormante, mais à la fin de cette période dormante prolongée, l'hydratation du ciment se développe à une vitesse

plus rapide que dans le mélange sans superplastifiant. Par conséquent, il n'y a pas de différence entre les quantités de chaleurs dégagées dans un mélange fluidifié et celui qui n'est pas fluidifié (8) (Figure 2.5).

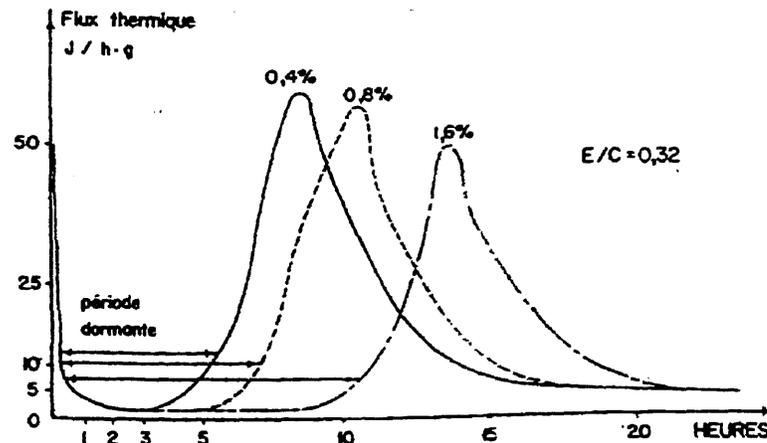


Figure 2.5 - Effet retardateur des superplastifiants utilisés en forts dosages (8)

L'autre problème qu'on rencontre dans le béton frais est la séparation des constituants. Dans tout système qui contient des matériaux de densité différente les constituants ont tendance à se séparer. Dans le béton ou la pâte du ciment, ceci est caractérisé par le ressuage de l'eau libre qui monte à la surface, et par la sédimentation des grains de ciment qui se tassent au fond. Pour lutter contre ces effets néfastes sur les propriétés du béton durci (résistance, durabilité), on a commencé récemment à utiliser des adjuvants chimiques qu'on appelle des agents colloïdaux (9-16). Ce sont des adjuvants chimiques qu'on ajoute dans le béton ou la pâte de ciment pour modifier la viscosité et les propriétés rhéologiques du mélange et améliorer sa stabilité. Ils sont surtout utilisés dans les cas de bétonnage sous l'eau, pour les réparations, pour les injections et récemment dans les bétons extrêmement fluides qui coulent sous l'effet de leur propre poids (bétons auto-nivelants) pour améliorer la cohésion et la stabilité des mélanges.

Mailvaganam (17) divise les agents colloïdaux selon leur action physique dans le béton en cinq classes comme suit:

- Classe A: polymères naturels et synthétiques qui sont solubles dans l'eau et qui augmentent la viscosité de l'eau dans le mélange; ce sont les éthers de cellulose, les oxydes de polyéthylène, etc.

- Classe B: flocculants organiques solubles dans l'eau qui s'adsorbent sur les grains de ciment et augmentent l'attraction entre eux ce qui augmente la viscosité; ce sont les copolymères de styrène avec le groupe carboxylique et les gommes naturelles.

- Classe C: émulsions des différentes matières organiques qui augmentent l'attraction entre les grains de ciment et introduisent les particules super fines dans la pâte de ciment; ce sont les émulsions acryliques et les dispersions aqueuses de l'argile.

- Classe D: matières inorganiques de grande surface spécifique qui gonflent dans l'eau et augmentent les possibilités du mélange à garder de l'eau libre; ce sont les bentonites, les fumées de silice, etc.

- Classe E: matières inorganiques de grande surface spécifique qui augmentent la quantité de particules super fines dans le mélange, comme les cendres volantes et les terres à diatomées.

Kawai (18) a classifié les agents colloïdaux selon leur origine comme suit:

1. polymères naturels - amidons, protéines de plantes et gommes naturelles.
2. polymères semi-synthétiques - amidons décomposés et leurs dérivés, dérivés de la cellulose-éther (hydroxyde propyle méthyle cellulose (HPMC), hydroxyde éthyle cellulose (HEC) et carboxyde méthyle cellulose (CMC)).
3. polymères synthétiques basés sur l'éthylène (oxyde de polyéthylène) ou sur le vinyle (polyvinyle alcool).

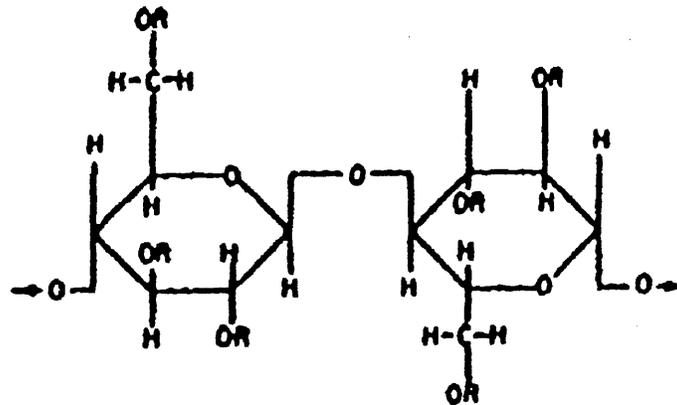
Le mécanisme d'action des agents colloïdaux peut être décomposé en trois phases (15) :

1. Adsorption : les longues chaînes de polymères adhèrent à la périphérie des molécules d'eau par un phénomène d'adsorption et fixation d'une partie de l'eau. Il y aura ainsi une expansion de la chaîne. La quantité d'eau adsorbée dépend de la longueur des polymères et de leur surface spécifique.

2. Association : les molécules des chaînes de polymères adjacentes peuvent développer entre elles des forces attractives de type de Van der Waals ou à travers des ponts d'hydrogène, ce qui bloque les mouvements de l'eau et provoque la formation d'un gel qui augmente la viscosité.
3. Chevauchement : il peut y avoir un chevauchement entre les polymères dans le cas de fortes concentration, ce qui augmente la viscosité.

Sur la figure 2.6 on peut voir les formules chimiques de quelques agents colloïdaux.

a)



R = -CH₃ : MÉTHYLE CELLULOSE
 R = -CH₂ - CH₂ - OH : HYDROXYDE ÉTHYLE CELLULOSE
 R = H : CELLULOSE

b)

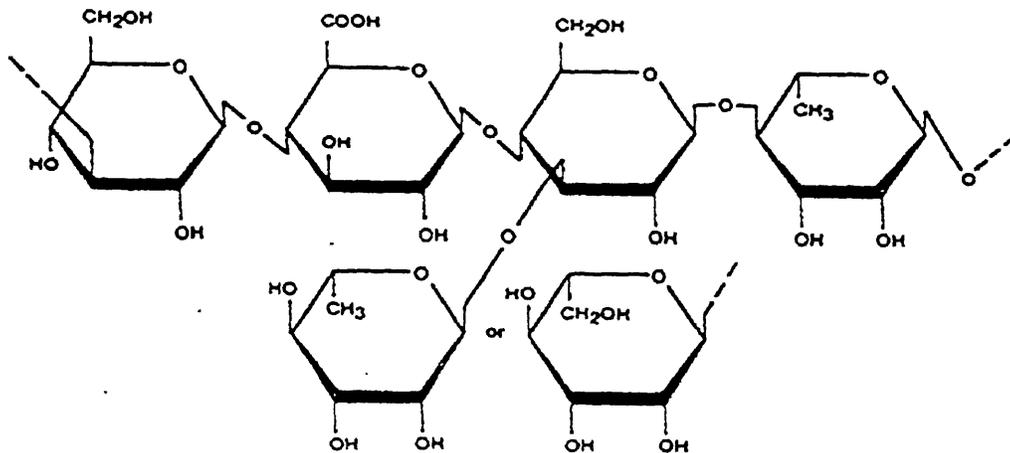


Figure 2.6 - Structure moléculaire des agents colloïdaux. (a) Éthers de cellulose (19); b) gomme de welan (12)

Dans les mélanges contenant les agents colloïdaux la viscosité et la cohésion des mélanges augmentent pour de faibles taux de cisaillement tandis qu'aux taux élevés la viscosité apparente diminue à cause de l'orientation des chaînes de polymères dans la direction de malaxage (figure 2.7). Cette propriété de pseudoplasticité accrue des mélanges avec agents colloïdaux est très importante pour la mise en place des bétons projetés ou pompés qui sont suffisamment fluides pendant leur mise en place, cependant après leur mise en place la viscosité reprend ce qui empêche la sédimentation des granulats et des grains de ciment et le ressuage de l'eau sur la surface ou sous barres d'armatures.

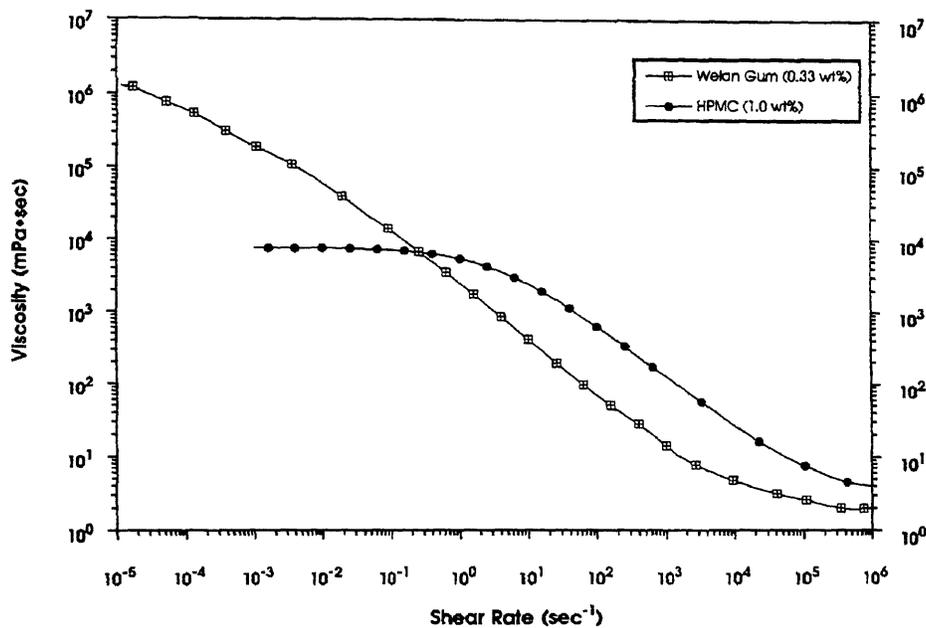


Figure 2.7 - Changement de la viscosité apparente pour les dosages typiques des agents colloïdaux (15)

Avec l'ajout d'un agent colloïdal la pâte de ciment devient très visqueuse et pour améliorer son ouvrabilité (diminuer le seuil de cisaillement et augmenter la fluidité) il est nécessaire d'ajouter un certain dosage de superplastifiant, sans augmenter le rapport E/C. On peut ainsi ajouter l'agent colloïdal et le superplastifiant et obtenir une bonne fluidité sans réduire la stabilité.

Les agents colloïdaux les plus utilisés dans le béton sont des dérivés de la cellulose et des polysaccharides de source microbienne (gomme de welan). La gomme de welan est un polysaccharide à masse moléculaire élevée (autour de 2 millions) produit par un procédé de fermentation (15). Sa structure est présentée sur la figure 2.6 b. Si on compare la viscosité causée par la présence de la gomme de welan dans la solution avec celle causée par la présence du HPMC, la gomme de welan donne une plus grande viscosité pour des bas taux de cisaillement tandis qu'à des hauts taux de cisaillement sa viscosité est plus faible (Figure 2.7). La gomme de welan est très efficace et est utilisée à faibles concentrations (0,02 % - 0,2 % de la masse de ciment) (20). La présence d'un superplastifiant, soit à base de mélamine, soit à base de naphthalène, ne change pas ses effets rhéologiques s'il est utilisé en dosages habituels (jusqu'à 3 %) (12) (15).

Les dérivés de la cellulose ont une masse moléculaire comprise entre 10 000 et un million. Ils sont souvent utilisés avec les superplastifiants à base de mélamine à cause de leur incompatibilité avec les superplastifiants à base de naphthalène. Ils entrent en réaction chimique avec ces derniers pour former un gel qui provoque un fort accroissement de la viscosité (15, 18, 21). Dans l'industrie du béton les dérivés de la cellulose sont utilisés à des dosages de 0,02 - 2 % de la masse de ciment (20). Certains agents colloïdaux à base de cellulose (HPMC, HEC) peuvent entraîner une importante quantité d'air dans le béton (jusqu'à 15 %) et il est recommandé de les utiliser avec une certaine quantité d'agent desentraîneur d'air (18).

Selon l'étude de Sakata et coll. (22), la viscosité des solutions contenant de la gomme de welan en quantité de 1 % par rapport à la masse d'eau ne change pas considérablement dans les solutions ayant différentes valeurs de pH (entre 2 et 12), ce qui n'est pas le cas pour les solutions contenant des dérivés de la cellulose (méthyle cellulose - MC) en quantité de 1,4 %, où la viscosité est plus grande dans les solutions presque neutres (pH = 6), tandis qu'elle diminue dans les solutions acides ou alcalines. Dans la même étude, le changement de la viscosité des solutions alcalines contenant 1 % de différents agents colloïdaux à différentes températures (entre 5 et 30 °C) a été étudié. Les résultats ont montré que la viscosité des

solutions contenant de la gomme de welan ou de la gomme de xanthan était constante aux températures étudiées, tandis que la viscosité des solutions contenant les dérivées de cellulose (méthyle cellulose et hydroxyde éthyle cellulose) diminuait durant l'accroissement de la température. Ceci est très important pour la perte d'affaissement des bétons préparés à différentes températures.

2.5.1 Effets des agents colloïdaux sur les propriétés rhéologiques

La rhéologie est la science de l'écoulement d'une matière. Les plus importantes des propriétés rhéologiques sont le seuil de cisaillement et la viscosité. Le seuil de cisaillement est la contrainte minimale qu'on doit appliquer à une matière pour obtenir son écoulement. Ce paramètre est très important surtout pour le malaxage, le pompage et l'injection des coulis. La viscosité est la mesure des frictions internes (résistance à l'écoulement) d'une matière pendant son écoulement.

Beaucoup de recherches ont été faites sur les effets des agents colloïdaux sur les propriétés rhéologiques des bétons et des pâtes de ciment modifiés avec ces adjuvants (14-15, 21, 23-26). Les agents colloïdaux augmentent la viscosité apparente et le seuil de cisaillement. Les solutions contenant des agents colloïdaux sont caractérisées comme pseudoplastiques, c'est-à-dire qu'en augmentant la vitesse de pompage ou de malaxage le mélange devient plus fluide (la viscosité diminue). Si on arrête de malaxer ou de pomper la viscosité augmente. C'est une des raisons pour laquelle les agents colloïdaux augmentent la stabilité des mélanges. Le degré de pseudoplasticité dépend de type et du dosage en polymère. Selon des résultats de recherche (12), (15), (20) sur les agents colloïdaux, la gomme de welan donne les mélanges plus pseudoplastiques que les mélanges modifiés avec des produits à base de cellulose comme l'hydroxyde propylène méthyle cellulose (HPMC). Les pertes de fluidité peuvent être évitées en ajustant le dosage de superplastifiant (21). En utilisant ces deux adjuvants on peut avoir une pâte de ciment assez fluide et assez cohésive pour éviter la séparation des constituants.

Ghio et coll. (23) ont étudié l'effet d'une gomme de polysaccharide en combinaison avec un superplastifiant à base de naphthalène sur la rhéologie des pâtes de ciment. Selon leur étude l'agent colloïdal a un plus grand effet sur la viscosité à bas taux de cisaillement qu'à haut taux de cisaillement. Selon la même étude, l'effet pseudoplastique est plus marqué dans les pâtes contenant un agent colloïdal et un superplastifiant que dans les pâtes contenant seulement un agent colloïdal.

Yurugi et coll. (27) ont étudié la variation de la fluidité des mortiers causée par l'utilisation de forts dosages de superplastifiants (dans leur étude ils ont utilisé le dosage de superplastifiant de 2,5 % par rapport à la masse des matières cimentiers). Les mortiers avaient des rapports E/C entre 0,30 et 0,60 et contenaient un agent colloïdal en quantité de 0,05 % d'eau. Une partie du ciment a été remplacée par un ajout minéral (laitier de haut fourneau, cendre volante ou filler calcaire). Ils ont constaté que l'ajout d'un agent colloïdal diminue la variation de la fluidité, que la fluidité des mortiers peut être améliorée en remplaçant une quantité de ciment par ajouts minéraux (plus grand était le remplacement du ciment, plus petits étaient la variation de la fluidité et le temps nécessaire pour l'écoulement dans un cône spécifié. Cet effet est plus marqué pour des rapports E/C faibles.

2.5.2 Effets des agents colloïdaux sur la stabilité du béton

La séparation des constituants du béton frais ou de la pâte fraîche a des conséquences importantes sur les propriétés du béton ou de la pâte durcie. Elle diminue les résistances mécaniques, le module d'élasticité et augmente la porosité du matériau.

En gardant la même fluidité il est possible d'éviter le ressuage, la sédimentation et la ségrégation dans le béton en utilisant des agents colloïdaux (12), (15), (20), (27). Ils réduisent la ségrégation et le lessivage (Figure 2.8) à cause de la valeur élevée de la viscosité et de la cohésion dans le béton et prennent de l'eau libre dans leurs chaînes, ce qui également évite l'apparition d'eau de ressuage. Par exemple, le ressuage de bétons ayant un rapport E/C = 0,60

diminue de quatre fois en augmentant le dosage d'agent colloïdal de 0,07 % à 0,2 % (15). À cause de l'absence d'eau de ressuage sur la surface des bétons avec les agents colloïdaux ces bétons sont exposés à un retrait plastique plus grand, surtout à un taux d'évaporation élevé (il faut faire attention au mûrissement du béton à jeune âge) (15). L'amélioration du ressuage est très importante pour les bétons armés car la corrosion des armatures est diminuée, la qualité de la zone de transition est améliorée également. Dans une étude Phyfferoen et coll. (24) ont montré qu'à concentration égale la gomme de welan est dix fois plus efficace pour éliminer le ressuage que le HPMC et par conséquent le HPMC est utilisé en concentrations beaucoup plus fortes que la gomme de welan.

Différentes études (15), (28) montrent que les bétons contenant des agents colloïdaux améliorent la résistance au lessivage par rapport aux bétons ordinaires. Khayat (15) a étudié cet effet sur 9 bétons de différents rapports E/C de 0,60 (low), 0,45 (med.) et 0,30 (high) (Figure 2.8). Les mélanges marqués 1 sont sans agent colloïdal, les mélanges 2 avec de la gomme de welan et les mélanges 3 avec le HPMC. On voit que les agents colloïdaux ont réduit le lessivage des bétons d'une manière très importante.

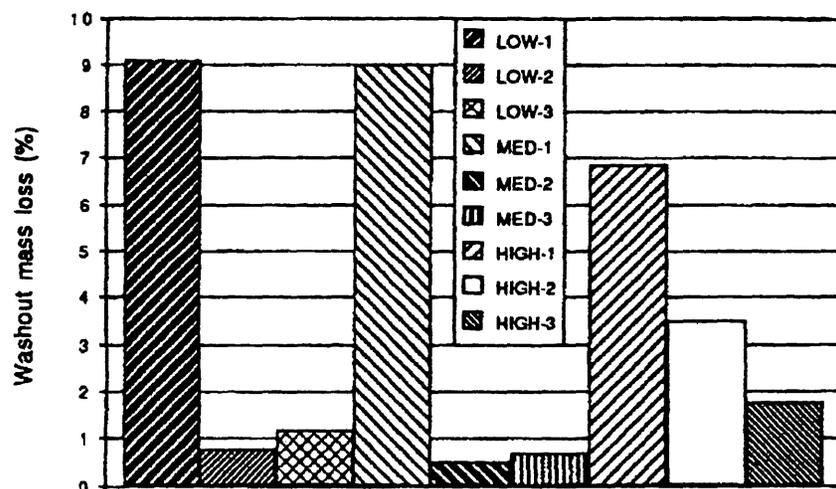


Figure 2.8 - Pertes cumulatives de masse du béton après trois descentes dans l'eau (15)

Selon Khayat (15), l'écoulement d'un béton visqueux est plus lent que celui d'un béton sans agent colloïdal en gardant le même diamètre d'étalement ce qui diminue l'immixtion de l'eau avec du béton frais et la séparation des grains de ciment et des particules fines dans l'eau environnante. En ajoutant de l'agent colloïdal l'eau est mieux retenue dans la matrice de la pâte donc il y aurait moins de lessivage.

2.5.3 Effets des agents colloïdaux sur le temps de prise

Sur la figure 2.9 de la même étude de Khayat (15) on peut voir l'effet d'un agent colloïdal (le dérivé de cellulose) sur le temps de prise du béton. On voit que le retard dans la prise du béton est plus grand pour le mélange contenant l'agent colloïdal et le superplastifiant, par rapport à l'addition d'agent colloïdal ou du superplastifiant seul. Donc, il s'agit d'un effet couplé entre l'agent colloïdal et le superplastifiant.

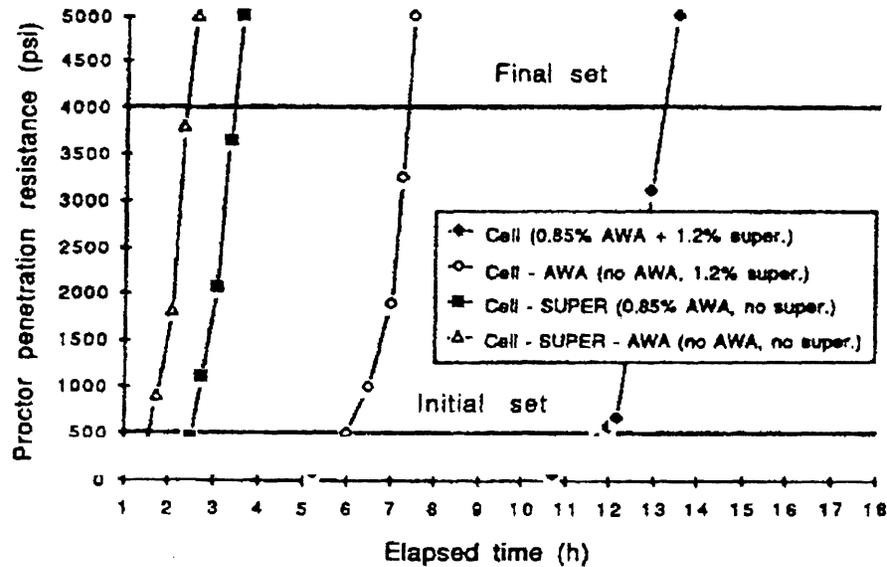


Figure 2.9 - Prise des mélanges avec le dérivé de cellulose et le superplastifiant (15)

Selon une autre étude de Khayat - Yahia (21) le temps de prise des pâtes de béton est plus affecté par le dosage de l'agent colloïdal que par celui de superplastifiant. En augmentant

le dosage en superplastifiant des pâtes de rapport E/C = 0,40 de 1 à 2 % avec 0,05 % agent colloïdal, le temps de prise initiale augmente de 25 à 28 heures. Mais, l'augmentation du dosage de l'agent colloïdal de 0 à 0,03 % dans les pâtes contenant 0,8 % de superplastifiant, le temps de prise initiale change considérablement de 11,5 heures à 20,5 heures. Selon les mêmes auteurs, ceci peut être causé par l'adsorption des chaînes de polymères sur les grains de ciment ce qui peut empêcher la dissolution et la précipitation de différents minéraux dans la solution.

Selon l'étude de Kawakami et coll. (13), ce sont les superplastifiants qui sont responsables du changement de temps de prise. La figure 2.10 montre des bétons de même rapport E/C = 0,60 qui ont le même dosage d'agent colloïdal et différents dosages de superplastifiant. On voit que chaque temps de prise est proportionnel au dosage de superplastifiant ce qui montre qu'il est contrôlé par le dosage de superplastifiant.

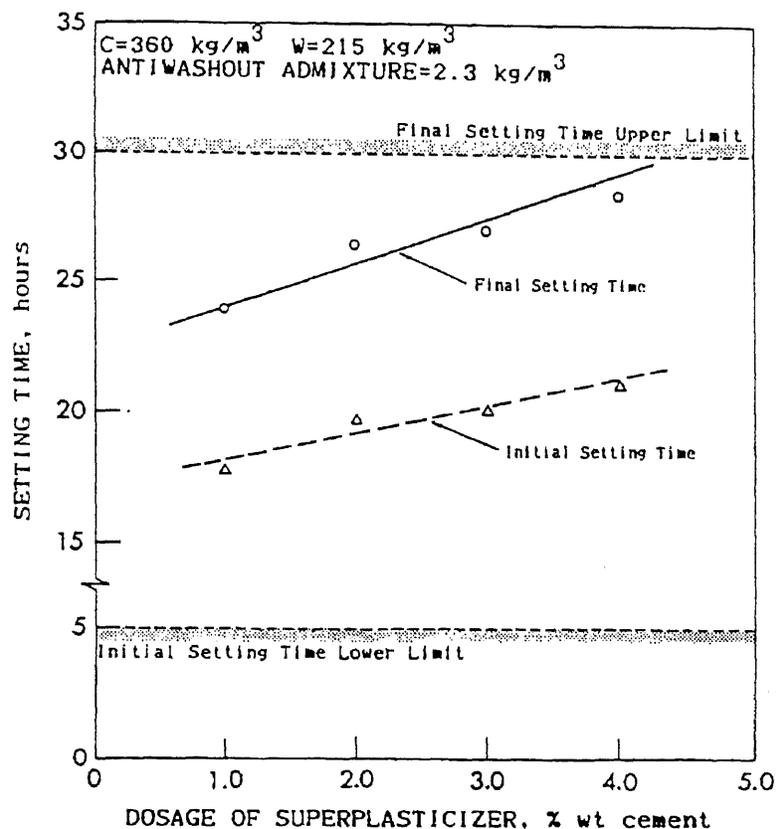


Figure 2.10 - Relations entre le temps de prise et différents dosages de superplastifiants (13)

Dans une de ses études Rakitsky (12) a constaté également que de la gomme de welan n'affecte pas considérablement le temps de prise du béton par rapport à un béton ordinaire (sans agent colloïdal).

2.5.4 Effets des agents colloïdaux sur les propriétés mécaniques

Khayat a fait une étude complète (16) sur les effets de deux différents agents colloïdaux (le HPMC et de la gomme de welan) sur les propriétés du béton durci. Selon cette étude, la résistance en compression, en flexion et le module d'élasticité des bétons contenant un agent colloïdal sont plus faibles que ceux d'un béton sans agent colloïdal. Sur la figure 2.11 les résistances à la compression des bétons de différents rapports E/C (0,60, 0,45 et 0,30) contenant de la gomme de welan sont comparés avec ceux sans agent colloïdal.

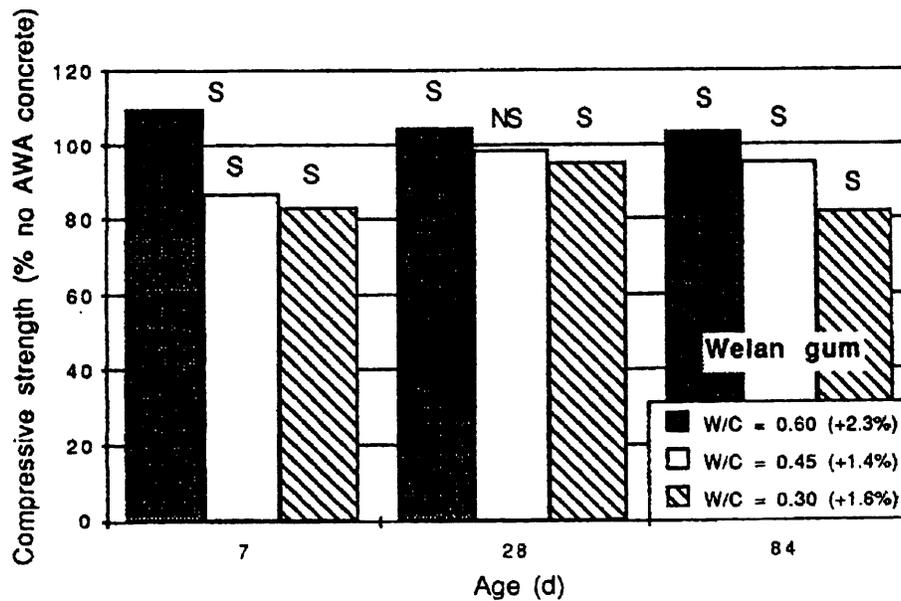


Figure 2.11 - Valeurs relatives des résistances en compression des bétons avec de la gomme de welan (16)

On voit que les bétons contenant de la gomme de welan de rapport E/C = 0,60 donnent des résistances plus élevées que les bétons-témoins aux trois âges observés, tandis

que les résistances des bétons contenant de la gomme de welan ayant des rapports E/C de 0,45 et de 0,30 sont plus faibles que les résistances des témoins correspondants. Les bétons de rapport E/C de 0,45 contenant de la gomme de welan ont atteint 87 % de la résistance du béton de contrôle à 7 jours, tandis que les bétons contenant du HPMC n'ont atteint seulement 70 % de résistance du béton de contrôle. À 84 jours les bétons de même rapport E/C et contenant de la gomme de welan et du HPMC ont atteint respectivement 95 % et 84 % de la résistance du béton-témoin.

Dans la même étude (16) la porosité des bétons avec et sans agent colloïdal a été étudiée. Selon les résultats obtenus, les bétons ayant de faibles rapports E/C contenant des agents colloïdaux semblent avoir une concentration de grands pores capillaires (qui peuvent affaiblir les résistances mécaniques) plus importante que les bétons qui ne contiennent pas d'agent colloïdal.

Sur la figure 2.12 on voit l'effet de l'ajout de la gomme de welan sur le module d'élasticité des bétons de la même étude.

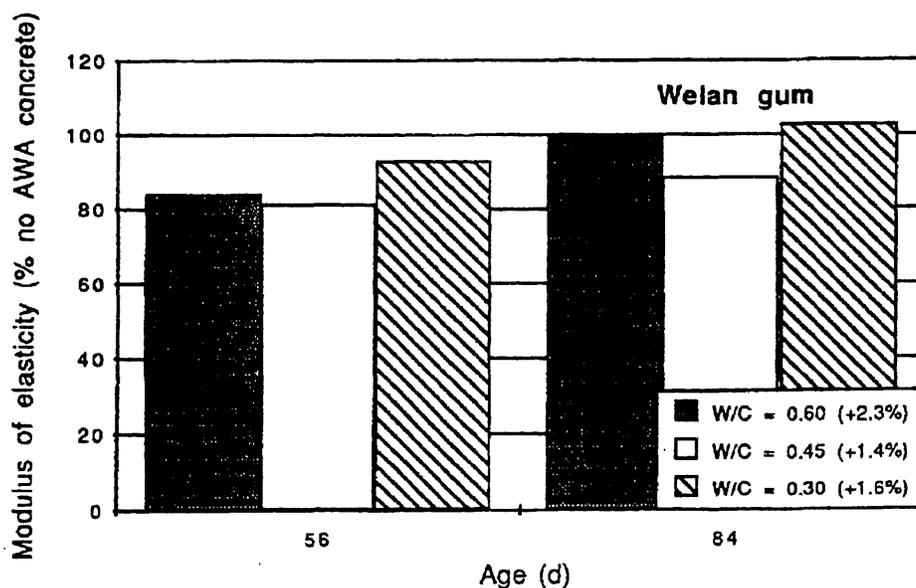


Figure 2.12 - Modules d'élasticité des bétons avec de la gomme de welan comparés avec les bétons sans agent colloïdal (16)

Les bétons contenant de la gomme de welan ont eu les modules d'élasticité plus faibles de 0 à 20 % que ceux des bétons sans agent colloïdal. Le module d'élasticité du béton dépend des modules d'élasticité des granulats, de la pâte de ciment et également de la qualité de la zone de transition entre le granulat et la pâte. Étant donné que les granulats utilisés étaient les mêmes dans tous les bétons, leur module d'élasticité était le même. Les différences entre les modules d'élasticité ont été donc, attribuées aux pâtes plus poreuses et par conséquent moins résistantes des bétons contenant un agent colloïdal.

2.5.5 Effets des agents colloïdaux sur la résistance au gel - dégel

Pour un béton qui va être exposé à des cycles de gel - dégel on doit entraîner de l'air dans le béton. Les essais ont montré que les bétons contenant des agents colloïdaux exigent une demande importante en agent entraîneur d'air (16). Ceci peut être causé par une plus grande viscosité et une plus grande tension superficielle de l'eau et la pression dans les bulles d'air, ce qui réduit le diamètre des bulles jusqu'à ce que certaines disparaissent complètement.

L'une des très rares études sur l'effet des agents colloïdaux sur la résistance au gel-dégel et à l'écaillage a été faite par Khayat (29). Il a montré que la séquence d'ajout de l'agent entraîneur d'air pendant le malaxage du béton joue un rôle important pour assurer un bon réseau de bulles d'air dans le béton durci (selon ACI le volume spécifique d'air entraîné (α) devrait être plus grand que $24 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$, l'espacement entre des bulles d'air \bar{L} devrait se situer autour de $200 \mu\text{m}$). En ajoutant l'agent entraîneur d'air après le superplastifiant et l'agent colloïdal dans le béton, le réseau de bulles d'air a de meilleures caractéristiques que celui obtenu en ajoutant l'agent entraîneur d'air avant le superplastifiant et l'agent colloïdal. Dans la même étude Khayat a constaté que la résistance aux cycles de gel-dégel (déterminée selon la norme ASTM C 666) de bétons ayant des rapports E/C entre 0,45 et 0,49 et préparés avec de la gomme de welan ou hydroxyde propyle méthyle cellulose pouvait être satisfaisante (coefficient de durabilité plus grand que 75 %) si le facteur d'espacement \bar{L} était plus petit

que 400 μm . Les bétons ayant des rapports E/C compris entre 0,32 et de 0,40 ont montré une excellente résistance aux cycles de gel-dégel (coefficient de durabilité plus grand que 100 %) si le facteur d'espacement entre les bulles d'air était plus petit que 260 μm . Cependant, la résistance à l'écaillage a été toutefois plus faible et ce quelque soit le rapport E/C.

CHAPITRE 3

CONTRIBUTION DES AGENTS COLLOÏDAUX À L'HYDRATATION DU CIMENT

3.1 Introduction

Les coulis de ciment sont utilisés dans plusieurs applications (injections dans les terrains à consolider, consolidation des puits de pétrole, réparations des ouvrages en béton, remplissage de gaines dans le béton post-tensionné, etc.). Dans chaque application, pour augmenter les performances des coulis chaque cas doit être traité séparément en fonction de plusieurs facteurs (pression d'injection, profondeur et épaisseur des fissures, méthode de mise en place utilisée, etc.), ce qui impose des exigences spéciales pour les coulis, telles que :

- fluidité suffisante pour faciliter la mise en place, injectabilité, pénétrabilité,
- stabilité satisfaisante pour assurer une homogénéité du produit durci,
- performance mécanique et durabilité.

Parfois le temps de prise doit être assez long pour donner la possibilité au coulis d'atteindre la profondeur des fissures à des températures et pressions élevées (par exemple dans les puits de pétrole).

Les injections des gaines de béton post-tensionnées s'effectuent après la mise en tension des fils et ont pour but d'enrober les câbles, de les lier au béton environnant et de les protéger de la corrosion. Pour ce type d'application le coulis doit être suffisamment fluide et stable, sans ressuage. Par ailleurs, certains travaux exigent la mise en place du béton sous l'eau. Ce béton ne doit pas être le siège de phénomène de ségrégation et de lessivage.

Pour satisfaire tous ces exigences on utilise de plus en plus des adjuvants chimiques, tels que les superplastifiants, pour réduire le seuil de rigidité et augmenter la fluidité, et parfois des agents colloïdaux pour répondre aux exigences de stabilité et de viscosité. Dans le marché, actuellement il y a plusieurs types d'agents colloïdaux et de superplastifiants et la question du bon choix devient d'importance principale.

Cette étude est réalisée dans le but de mettre en évidence l'influence de trois différents agents colloïdaux en interaction avec des superplastifiants à base de mélamine et à base de naphthalène sur la consistance, la cinétique d'hydratation, les produits d'hydratation, la microporosité et la microstructure des pâtes hydratées. Les agents colloïdaux utilisés sont la gomme de welan et deux autres à base de cellulose ayant des noms commerciaux tel que Rheomac UW 450 et Fosroc Celbex 653. Les superplastifiants utilisés sont le Disal, à base de naphthalène, et le Rheobuild 2000 B, à base de mélamine.

Dans toutes les analyses, le rapport E/C a été maintenu constant et égal à 0,40, ce qui représente une valeur typique pour les coulis de performance destinés à la réparation et à l'injection. Les pâtes ont été préparées à partir du même ciment et la température de l'eau a été contrôlée afin d'obtenir une température des coulis de 20 à 23 °C après malaxage. Cette température a été fixée afin d'éviter l'introduction d'autres facteurs dans l'analyse et avoir comme facteurs les plus importants le type et la quantité d'adjuvant chimique.

3.2 Programme expérimental

Le programme expérimental consiste à évaluer les effets de différents types d'agents colloïdaux et de superplastifiants sur plusieurs propriétés de la pâte fraîche et durcie et sur la cinétique d'hydratation du ciment.

Nous avons évalué la fluidité, les propriétés rhéologiques (la viscosité apparente et le seuil de cisaillement), la stabilité et le temps de prise. Nous avons aussi mesuré la chaleur libérée et l'évolution de la conductivité électrique des ions dans la solution pendant les premières 24 heures de la réaction d'hydratation. Sur pâte durcie, nous avons étudié les phases hydratées à l'aide de l'analyse de diffraction des rayons X et de l'analyse thermique différentielle - thermogravimétrie à 7, 28 et 91 jours. Pour l'analyse de la microstructure de la pâte du ciment, à 7, 28 et 91 jours, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage. La porosité de la pâte durcie a été évaluée par intrusion du mercure dans les échantillons prélevés à l'âge de 28 et 91 jours d'hydratation. La résistance en compression a

été évaluée selon la norme ASTM C-109 sur des cubes de mortier à 7 et 28 jours d'hydratation (E/C = 0,40, sable / ciment = 2,75). Tous les essais réalisés sont présentés dans la figure 3.1.

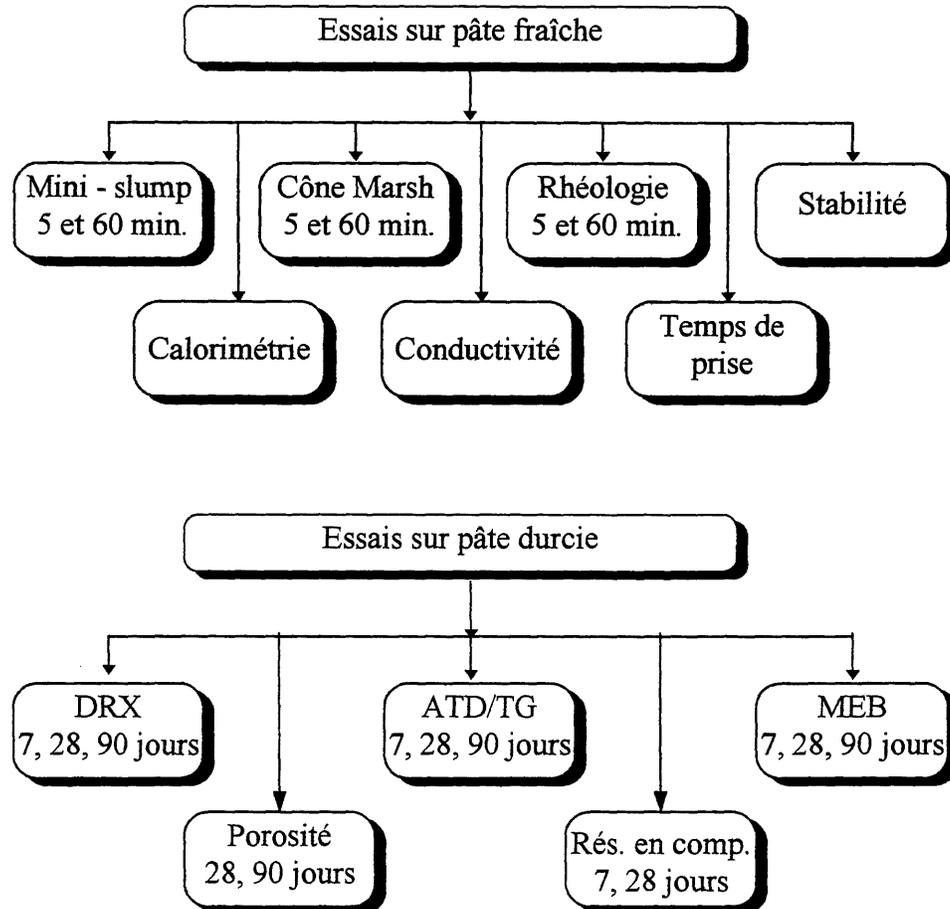


Figure 3.1 - *Programme expérimental*

3.2.1 Procédure de préparation des coulis de ciment

Lors de cette phase, 12 coulis ont été préparés en combinant trois types de différents agents colloïdaux (AC) avec deux types de superplastifiants (SP). Pour certains essais nous avons fait des mélanges additionnels afin de mieux comprendre et expliquer les résultats obtenus. Les agents colloïdaux choisis sont : la gomme de welan et deux produits à base de

cellulose de noms commerciaux Rheomac UW 450 et Fosroc Celbex 653. Les superplastifiants utilisés dans l'étude sont l'un à base de naphthalène (Disal) et l'autre à base de mélamine (Rheobuild 2000 B). Les mélanges d'étude sont présentés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 - MÉLANGES D'ÉTUDE

| | Coulis | Fluidité | AC | SP |
|----|---------------------|----------|-------------------|-------|
| 1 | Disal Témoin-B | basse | --- | 0,5 % |
| 2 | Disal Témoin-H | haute | --- | 1,0 % |
| 3 | Rheomac Disal-B | basse | 600 ml / 100 kg C | 0,8 % |
| 4 | Rheomac Disal-H | haute | 300 ml / 100 kg C | 1,1 % |
| 5 | Rheomac Rheobuild-B | basse | 600 ml / 100 kg C | 1,0 % |
| 6 | Rheomac Rheobuild-H | haute | 300 ml / 100 kg C | 1,8 % |
| 7 | Welan gum Disal-B | basse | 0,055 % | 1,6 % |
| 8 | Welan gum Disal-H | haute | 0,025 % | 1,6 % |
| 9 | Fosroc Disal-B | basse | 0,12 % | 1,5 % |
| 10 | Fosroc Rheobuild-B | basse | 0,12 % | 1,8 % |
| 11 | Rheobuild Témoin-B | basse | --- | 0,6 % |
| 12 | Rheobuild Témoin-H | haute | --- | 1,1 % |

Les quantités d'adjuvants chimiques à ajouter dans les coulis ont été déterminées en fixant la quantité d'agent colloïdal et en faisant varier la quantité de superplastifiant en fonction de la fluidité du coulis.

Pour évaluer la fluidité des coulis, nous avons réalisé des essais au mini-cône d'affaissement et, par conséquent, nous avons divisé les coulis en deux groupes:

- coulis à basse fluidité : grande quantité d'agent colloïdal (calculée par rapport à la masse de ciment) et quantité de superplastifiant en extrait sec (calculée aussi par rapport à la masse de ciment) ajustée pour avoir un diamètre d'étalement de mini-slump de 120 ± 5 mm,

- coulis à haute fluidité : petite quantité d'agent colloïdal et quantité de superplastifiant ajustée pour avoir un diamètre d'étalement de mini-slump de 140 ± 5 mm.

3.2.2 Matériaux utilisés

3.2.2.1 Ciment

Pour tous les essais réalisés nous avons utilisé un ciment portland de Type 10 produit par la cimenterie de Ciment Saint-Laurent. Pour le considérer constant et éviter ainsi les effets de la variation de composition d'un sac à l'autre qui peuvent causer différentes réactivités du ciment (à cause de différentes finesses du ciment et différentes réactivités des composants du ciment) nous avons mélangé 6 sacs d'un même type de ciment et nous avons gardés dans des sacs de plastique hermétiquement fermés. L'analyse chimique du ciment après homogénéisation présentée au tableau 3.2 est conforme à la norme canadienne CSA - CAN A5.

TABLEAU 3.2. - ANALYSE CHIMIQUE ET PHASIQUE DU CIMENT UTILISÉ

| Analyse chimique | % en masse | Composition de Bogue | % en masse |
|--------------------------------|------------|----------------------|------------|
| SiO ₂ | 21,11 | C ₃ S | 51 |
| Al ₂ O ₃ | 4,41 | C ₂ S | 22 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,64 | C ₃ A | 7 |
| CaO | 62,03 | C ₄ AF | 8 |
| MgO | 2,78 | | |
| SO ₃ | 2,71 | | |
| K ₂ O | 0,68 | | |
| Na ₂ O | 0,25 | | |
| Na ₂ O équivalent | 0,70 | | |
| Perte au feu | 2,72 | | |

3.2.2.2 Eau de gâchage

Pour la confection des pâtes et des mortiers nous avons utilisé de l'eau provenant du robinet à une température comprise entre 13 et 15 °C, pour obtenir la température de la pâte après malaxage constante et comprise entre 20 et 23 °C.

3.2.2.3 Agents colloïdaux

Lors des essais nous avons utilisé trois types d'agents colloïdaux dont les noms commerciaux sont Fosroc Celbex 653, la gomme de welan (Kelco-Crete) et Rheomac UW 450.

- La gomme de welan (produit de la compagnie Kelco, division de Monsanto Performance Materials, Inc.) est un polysaccharide de source microbienne qui a une masse moléculaire très élevée. Elle est produite par un procédé de fermentation. Sur le marché, elle se trouve sous forme de poudre ou de liquide. À cause de ses propriétés pseudoplastiques et sa compatibilité avec les ions Ca^{2+} à pH élevé elle est recommandée par la compagnie Kelco pour les travaux d'injections, les réparations, le bétonnage sous l'eau ou les injections de gaines de béton post-tensionné. Elle est très efficace et peut être utilisée en faible concentration (0,025-0,075 % par rapport à la masse du ciment pour des coulis de ciment ayant un rapport E/C = 0,40). Son utilisation réduit le ressuage, le lessivage, et améliore la cohesivité du béton. La gomme de welan est compatible avec les superplastifiants à base de naphthalène et à base de mélamine (30).

- Rheomac UW 450 est un liquide de couleur blanche à base de cellulose, conçu par la compagnie Master Builders Inc. pour le bétonnage sous l'eau. Selon le producteur, il améliore la résistance au lessivage du béton placé sous l'eau et aussi sa maniabilité, sa pompabilité et sa mise en place. Étant donné qu'il contient un agent desentraîneur d'air, une quantité supplémentaire d'agent entraîneur d'air peut être exigée pour avoir le contenu d'air voulu (31).

- Fosroc 81 -75 Celbex 653 est une poudre blanche, produite par la compagnie Fosroc et conçue pour des bétonnages rapides dans les tunnels (le béton devient très vite gélatineux après sa mise en place) et aussi pour améliorer la stabilité du béton, diminuer la sédimentation, le ressuage et le lessivage (32).

3.2.2.4 Superplastifiants

Les superplastifiants utilisés lors de la fabrication des pâtes et des mortiers sont des sels de sodium obtenu pour l'un par condensation de formaldéhyde et de naphtalène sulfonate (le nom commercial est Disal) et obtenu pour l'autre par condensation de formaldéhyde et de mélamine sulfonate (le nom commercial Rheobuild 2000 B).

- Le Disal est produit par la compagnie Handy Chemicals (La Prairie); il contient de 42 % de matières solides. Sa densité est de 1,21.

- Le Rheobuild 2000 B est un superplastifiant vendu par la compagnie Master Builders. C'est aussi un liquide, de couleur beige pâle, contenant de 40 % de matières solides.

3.2.3 Séquence de malaxage

Les quantités d'adjuvants chimiques, d'eau et de ciment ont été préalablement mesurées. La température de l'eau a été ajustée entre 13 et 15 °C pour prévenir l'échauffement des coulis pendant le malaxage et pour avoir une température de la pâte après malaxage de l'ordre de 20 à 23 °C. Nous avons tenu compte de la quantité d'eau contenue dans le superplastifiant lors du calcul de la quantité d'eau totale pour obtenir le rapport $E/C = 0,40$.

Nous avons utilisé un malaxeur à hélice. Le malaxage a été effectué durant 3 min. à une vitesse de 3000 tour/min. Avant le malaxage, nous avons mélangé l'eau et les adjuvants chimiques dans un récipient et pendant la première minute de malaxage nous avons ajouté

graduellement le ciment, raclé les bords du récipient avec une spatule de caoutchouc et continué à malaxer encore pendant deux minutes. Pour assurer leur meilleure incorporation, les agents colloïdaux en poudre (la gomme de welan et Fosroc) qui sont ajoutés en très petites quantités ont été mélangés avec 200-300 g du ciment (cette quantité a été soustraite de la quantité totale de ciment) et ajoutés avant le reste du ciment. Tous les coulis ont été préparés en quantité de 4 litres.

Après le malaxage, nous avons d'abord contrôlé la fluidité par l'essai de mini-slump. Les autres essais n'ont été réalisés que si la fluidité était satisfaisante. Sinon, nous avons ajouté une certaine quantité de superplastifiant pour améliorer la fluidité, nous avons remalaxé et remesuré la fluidité. Après l'essai de mini-slump nous avons effectué les autres essais dans l'ordre suivant :

- temps d'écoulement au cône Marsh à 5 min après le contact entre le ciment et l'eau,
- mesure de la densité,
- mesure de viscosité et du seuil de cisaillement à l'aide du rhéomètre,
- essai de ressuage forcé,
- essai de lessivage,
- mini-slump à 60 min après le contacte entre le ciment et l'eau,
- temps d'écoulement au cône Marsh à 60 min.

Le déroulement de ces essais est décrit dans le chapitre suivant. Entre 5 et 60 minutes le coulis a été gardé dans un contenant bien fermé pour éviter les pertes d'humidité. Avant de faire les essais à 60 minutes le coulis a été malaxé manuellement pendant 20 secondes pour bien homogénéiser la pâte.

Des échantillons d'une même gâchée ont été prélevés pour les essais de temps de prise, de porosité, de même que pour les observations au MEB et les analyses par ATD/TG et DRX. Les essais de calorimétrie et de conductivité ont été faits sur d'autres gâchées étant donné la particularité de ces essais. La résistance en compression a été évaluée sur des cubes de mortier préparés à partir d'une autre gâchée (C : S : E = 1 : 2,75 : 0,40).

3.3 Méthodes d'analyse de la pâte fraîche

Nous avons utilisé plusieurs méthodes d'analyse de la pâte fraîche pour mieux caractériser et comprendre les propriétés et les comportements des coulis, certaines de ces méthodes ne sont pas normalisées. Elles sont décrites ici selon l'ordre dans lequel elles ont été utilisées.

3.3.1 Méthodes d'analyse de la fluidité des coulis

3.3.1.1 Diamètre d'étalement au mini-cône (mini-slump)

On mesure dans le temps le diamètre d'étalement d'un certain volume de coulis placé dans le mini-cône sur une plaque de plexiglas. Le résultat est un indice de la maniabilité du coulis en fonction du temps. Les dimensions de ce mini-cône présentées sur la figure 3.2 sont proportionnelles à celles du cône d'Abrams utilisé pour le béton (la norme ASTM C-143).

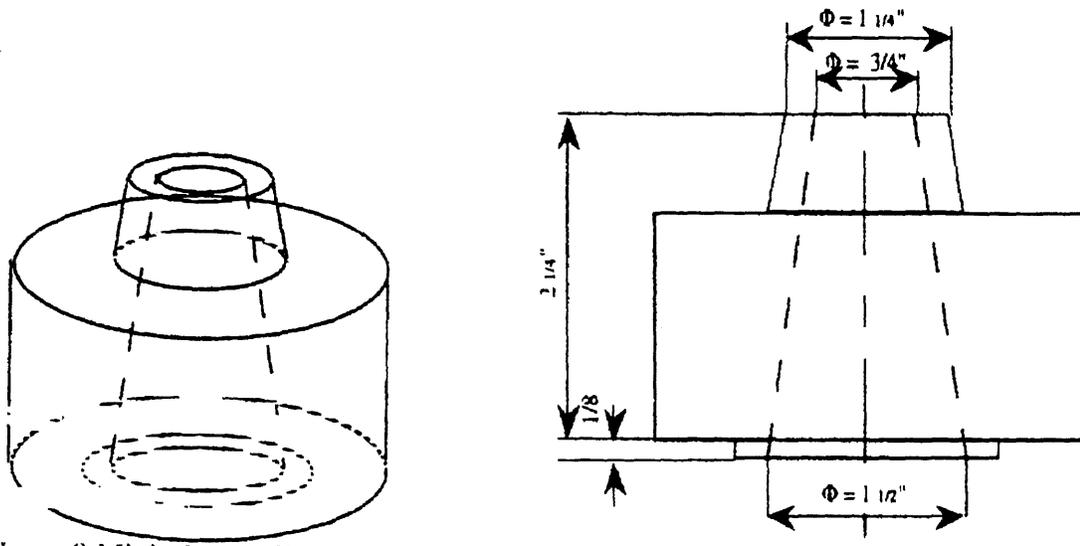


Figure 3.2 - Mini cône d'étalement (33)

3.3.1.2 Mesure du temps d'écoulement au cône Marsh

La mesure du temps d'écoulement au cône Marsh est une méthode simple et souvent utilisée. Elle consiste à mesurer le temps d'écoulement de 1000 mL de coulis à travers un cône dont les dimensions sont bien déterminées et ayant un orifice de 5 mm. Le temps d'écoulement du coulis est fonction de sa viscosité ainsi que des forces de frottement sur les parois du cône.

Il faut noter que le cisaillement n'est pas constant pendant l'écoulement parce que le volume du coulis dans le cône n'est pas constant et, par conséquent, il est recommandé de mesurer le temps à chaque 100 mL du coulis et, après le traçage du graphique, faire la correction (l'interpolation) pour bien déterminer le temps d'écoulement à 700 mL qui est le point de comparaison.

3.3.2 Méthodes d'analyse des propriétés rhéologiques du coulis de ciment

Les facteurs qui affectent la rhéologie des pâtes sont:

- le rapport E/C : l'eau est le fluidifiant des bétons (les premières couches de molécules d'eau adsorbées sur les surfaces des grains du ciment sont formées de molécules orientées non mobiles qui compactent le mélange et augmentent la cohésion; quand la quantité d'eau augmente les couches deviennent plus épaisses et on aura à leur périphérie des molécules mobiles ayant des propriétés lubrifiantes, ce qui diminue la cohésion par dispersion des particules),
- la granulométrie du ciment, sa surface spécifique,
- la nature chimique du ciment, sa réactivité,
- la présence des adjuvants chimiques,
- les conditions de malaxage (vitesse et durée de malaxage),
- la température; l'augmentation de la température accélère les réactions d'hydratation et diminue la période d'ouvrabilité du coulis.

Pendant l'écoulement, les coulis ont un comportement Binghamien, c'est-à-dire que pour initier l'écoulement, il faut dépasser une certaine valeur de contrainte appliquée au coulis, appelée seuil de cisaillement, après laquelle le gradient de vitesse de déformation (le taux de cisaillement) est proportionnel à la contrainte appliquée au coulis (la contrainte de cisaillement). Le rapport entre la contrainte appliquée au coulis et son gradient de vitesse de déformation s'appelle la viscosité, c'est une mesure de sa résistance interne à l'écoulement.

Pour mesurer la viscosité, il y a plusieurs méthodes directes ou indirectes qui donnent les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité. Nous avons utilisé le viscosimètre rotatif à cylindres coaxiaux (Chan 35) (Figure 3.3). Il s'agit d'un appareil possédant 12 vitesses de rotation entre 1 et 600 tour/min, ce qui correspond à un taux de cisaillement de 1,7 à 1020 s^{-1} .

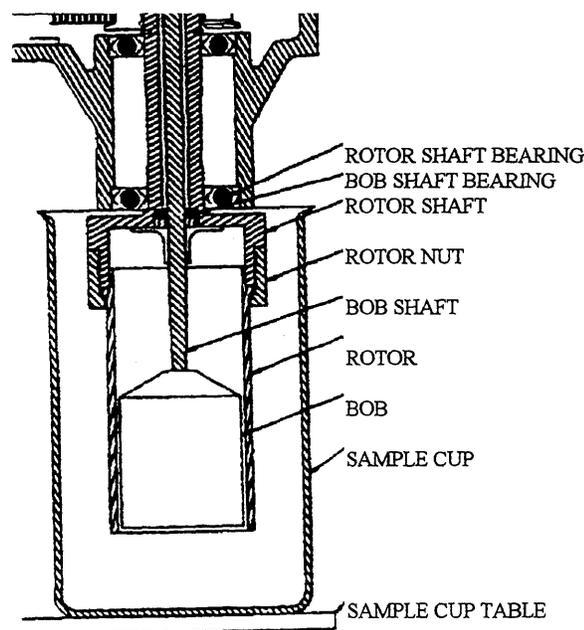


Figure 3.3 - Accessoire du viscosimètre rotatif (33)

Le principe de fonctionnement du viscosimètre rotatif est le suivant: dans un récipient cylindrique on place le coulis (un échantillon de 350 mL) et on le cisaille avec un cylindre placé au milieu. Le coulis de ciment exerce une force de frottement qui se traduit

par un moment de cisaillement proportionnel à la viscosité du coulis, aux dimensions des cylindres et au taux de cisaillement qui est déduit de la vitesse de rotation. On commence à cisailier avec une vitesse lente, on augmente la vitesse à chaque 20 secondes et on prend les mesures de la résistance au cisaillement du coulis.

Pour un coulis, la relation entre la force appliquée au coulis (la contrainte du cisaillement) et la résistance à l'écoulement (la viscosité) est suivante (le modèle Binghamien):

$$\tau = \tau_0 + \mu_{pl} (dv/dx)$$

où :

| | | |
|------------|---|------------------------------------|
| τ | : | contrainte de cisaillement (Pa) |
| τ_0 | : | seuil de cisaillement (Pa) |
| μ_{pl} | : | viscosité plastique (Pa.s) |
| dv/dx | : | taux de cisaillement (s^{-1}). |

La contrainte de cisaillement exercée par le frottement du coulis sur les parois des cylindres coaxiaux se traduit par une torsion du ressort (θ). La valeur de la contrainte de cisaillement (τ) est obtenue à l'aide de la formule suivante :

$\tau = C \times \theta$ (C : constante qui dépend des caractéristiques du viscosimètre, dans le cas du viscosimètre utilisé $C = 0,511$).

Le taux de cisaillement ($dv/dx = \gamma$) exprimé en s^{-1} est proportionnel à la vitesse de rotation du viscosimètre (n) exprimée en t/min. Dans le cas du viscosimètre utilisé :

$$\gamma = 1,7 \times n$$

La viscosité apparente est calculée comme le rapport entre la contrainte de cisaillement (τ) et le taux de cisaillement (γ) pour chaque taux de cisaillement.

Donc, à partir des mesures effectuées, on peut déduire trois paramètres décrivant la rhéologie des coulis :

- la viscosité apparente (Pa.s)
- la viscosité plastique (Pa.s)
- le seuil de cisaillement (Pa).

3.3.3 Méthodes d'analyse de la stabilité du coulis de ciment

Après la mise en place du béton ou du coulis, on voit souvent apparaître des phénomènes de sédimentation et de ressuage, ce qui affecte la qualité du béton ou de la pâte durcie. La stabilité de la pâte est la mesure de sa résistance à la séparation de ses constituants. Si on utilise des agents colloïdaux dans les coulis de ciment l'eau emprisonnée dans les molécules colloïdales ne pourra pas migrer à la surface du béton sous l'action des pressions capillaires et on aura une réduction du ressuage externe et de la sédimentation des matières fines. Aussi, pendant le bétonnage sous l'eau l'écoulement visqueux permet de réduire la vitesse à l'interface eau - béton et on assiste à une amélioration significative de la résistance au lessivage. Pour évaluer la stabilité, nous avons utilisé les méthodes du ressuage forcé et du lessivage.

3.3.3.1 Ressuage forcé

Le ressuage forcé consiste à appliquer une pression constante à l'échantillon de 200 mL de coulis placé dans une cellule fermée et mesurer la quantité d'eau extraite pendant 10 min. (Figure 3.4). De l'azote a été utilisé pour assurer une pression constante de 0,55 MPa. L'eau a été filtrée à travers un filtre qui retient 99,7 % de solides ayant un diamètre supérieure à 0,3 μm . Si le coulis est instable, il y aura une grande quantité d'eau qui sortira et quelques temps après il n'y aura pas de filtration. Si le coulis est stable, il y aura très peu d'eau.

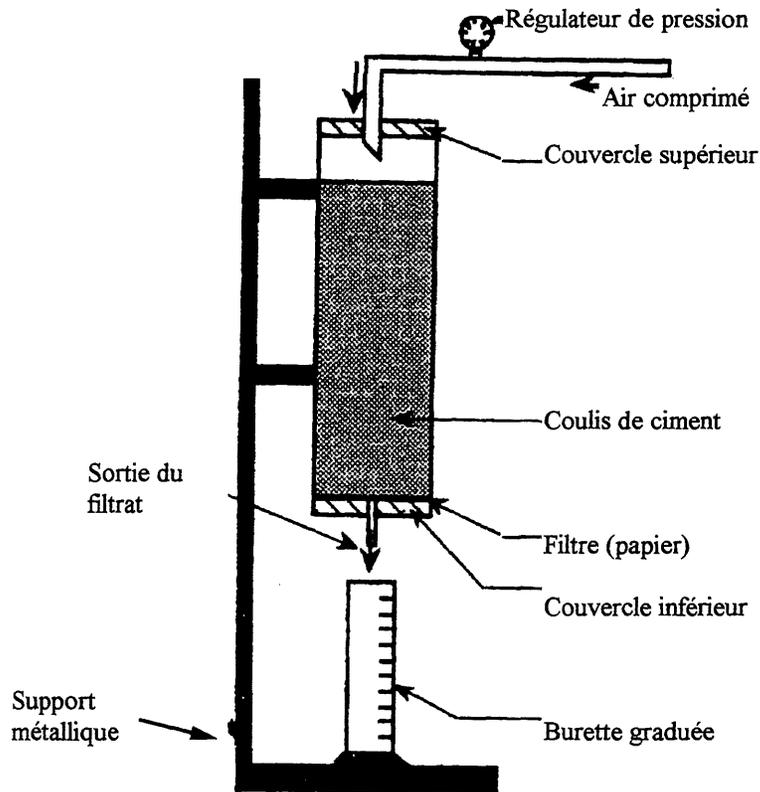


Figure 3.4 - *Appareil de ressuage forcé (33)*

3.3.3.2 Essai de lessivage

Lors de travaux d'injection de fissures dans des barrages ou de travaux d'injection sous-marins, le coulis de ciment subit un lessivage. Le degré de lessivage dépend de la possibilité de la pâte de garder son eau et les particules du ciment. Donc, le coulis mis en place aura des caractéristiques mécaniques et physiques différentes du coulis de départ.

Pour évaluer au laboratoire la résistance au lessivage des coulis de ciment on utilise un essai qui consiste à verser d'une hauteur fixe un volume constant de coulis (500 mL) à travers un entonnoir dans le même volume d'eau et de mesurer la quantité de coulis qui a remplacé l'eau, donc qui ne s'est pas lessivé (Figure 3.5). Le lessivage est calculé comme la différence de la masse de coulis avant et après l'essai (33).

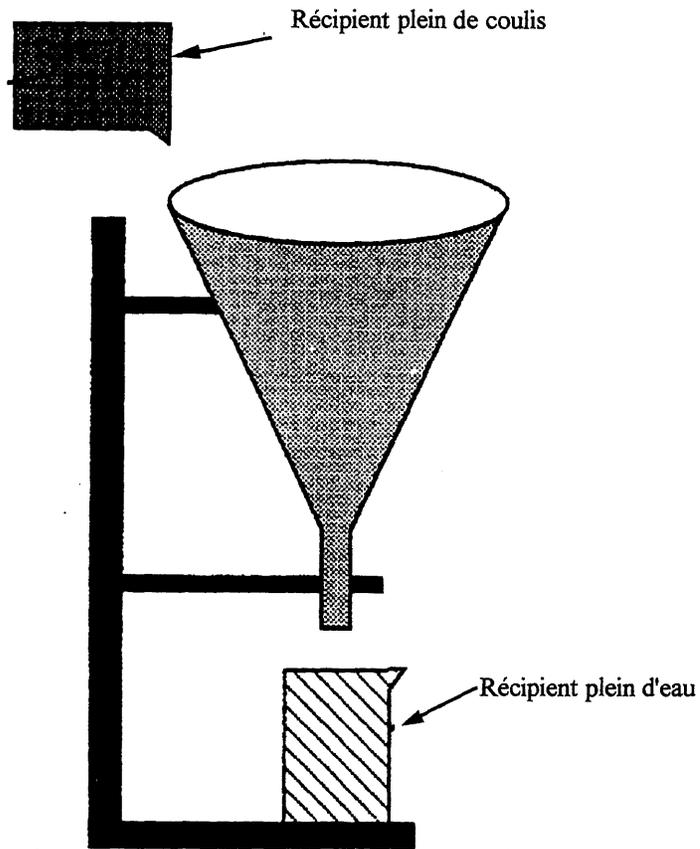


Figure 3.5 - *Essais de lessivage (33)*

3.3.4 Temps de prise à l'aide de l'appareil Vicat

Les adjuvants chimiques ont une grande influence sur la vitesse d'hydratation du ciment. Leur utilisation de plus en plus grande dans le béton impose la nécessité de connaître le temps de début et la durée de la prise. Pour déterminer le temps de prise de nos coulis, nous avons utilisé l'appareil Vicat (norme ASTM C953-87) présentée sur la figure 3.6.

Cette méthode consiste à placer le coulis dans un anneau de forme conique et de dimensions normalisées et de mesurer, en fonction du temps, l'enfoncement d'une aiguille. Le temps de prise initiale du coulis est le temps nécessaire pour avoir une certaine rigidité de la pâte de

ciment qui correspond à un enfoncement de l'aiguille de 25 mm dans la pâte, tandis que le temps de prise finale est le temps nécessaire pour que la pâte devienne pour la première fois complètement rigide ce qui correspond à un enfoncement nul.

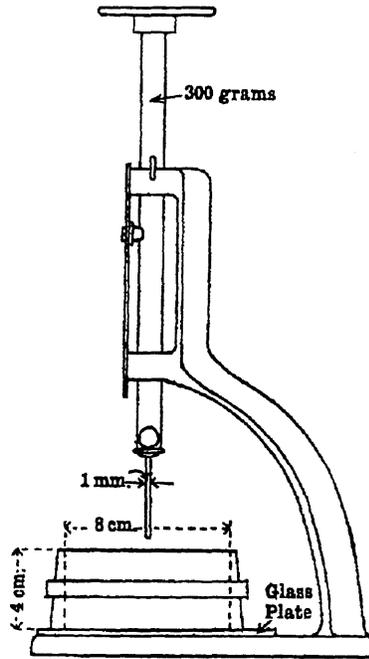


Figure 3.6 - Appareil Vicat (34)

3.3.5 Conductivité électrique

La conductivité électrique de la solution dépend de la concentration des ions dissous dans la solution et varie avec la différence entre des ions dissous et des ions précipités. La composition ionique de la phase liquide dépend non seulement de la composition chimique du ciment, mais aussi de celle des adjuvants chimiques présents. La conductivité est mesurée à l'aide du conductomètre de marque CDM210. L'échantillon de rapport E/C = 2 (100 g d'eau contenant des adjuvants chimiques en plus et 50 g de ciment) a été placé dans une cellule fermée et mélangé pendant l'essai avec une sonde magnétique suspendue. La cellule

est liée avec un ordinateur qui enregistre les changements de conductivité pendant 24 heures. Cette cellule se trouve à l'intérieur d'une autre cellule à paroi double (Figure 3.7).

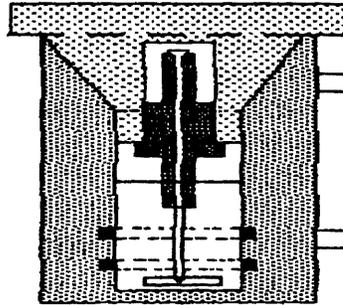


Figure 3.7 - Cellule de conductomètre pour suspension (35)

Étant donné que la température de l'échantillon varie dans le temps et que la conductivité dépend de la température, pour pouvoir comparer les mesures prises à différentes températures les valeurs de conductivité sont corrigées automatiquement par ordinateur avec un coefficient de température.

L'analyse de la conductivité électrique et du flux thermique peut nous donner beaucoup d'information sur les 24 premières heures d'hydratation. Le changement de la conductivité de la pâte de ciment permet de déterminer deux points importants durant la réaction d'hydratation, à savoir, la durée de la période dormante et le temps nécessaire pour l'épuisement du gypse, c'est-à-dire le début de transformation de l'ettringite au monosulfoaluminate. Dans le premier cas, c'est le pic maximum de la courbe, dans le deuxième ça peut être le deuxième pic ou le changement de la pente de la courbe. De plus amples explications sont données dans le chapitre suivant.

3.3.6 Calorimétrie

Le ciment portland est un liant hydraulique qui réagit chimiquement avec de l'eau lors de la réaction qu'on appelle l'hydratation et donne des produits stables dans l'eau.

L'hydratation du ciment est une réaction exothermique, c'est-à-dire que durant la réaction il y a une libération de chaleur. La quantité de chaleur dégagée varie en fonction du temps. On peut diviser la courbe de chaleur d'hydratation du ciment (Figure 3.8) en 5 étapes :

1. Période de pré-induction : dissolution des constituants (surtout de C_3S et C_3A) dès qu'il y a contact avec de l'eau. C'est une réaction très rapide et exothermique, on peut observer une augmentation rapide de la conductivité électrique et du pic de flux thermique, c'est-à-dire du taux de changement de la chaleur dégagée. Après quelques minutes, en fonction du rapport E/C, la solution devient saturée et la précipitation des premiers hydrates à germination rapide commence. Ce sont:

- l'ettringite, formé par combinaison des ions Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} et OH^- , provenant de l'aluminate tricalcique du clinker et du sulfate de calcium.

- le silicate de calcium hydraté (C-S-H), formé par combinaison des ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- provenant des silicates de calcium du ciment,

Donc, après quelques minutes les grains du ciment sont recouverts d'une couche d'hydrates, ce qui ralentit la réaction d'hydratation et le flux thermique dQ/dt diminue.

2. Période dormante (période d'induction) : la réactivité chimique et le dégagement de chaleur sont faibles, le pH de la solution est élevé, la concentration des ions Ca^{2+} en solution augmente lentement, ce qui augmente la conductivité. La fin de cette période est caractérisée par la précipitation de la portlandite, c'est le point maximum sur la courbe de la conductivité et c'est le point de début de deuxième pic sur la courbe de calorimétrie;

3. Période d'accélération : les ions dans la solution sont consommés dans la réaction de précipitation de la portlandite, la conductivité diminue, le flux thermique augmente à cause de l'hydratation accélérée de C_3S et il y a un dépôt de C-S-H dans les espaces intergranulaires;

4. Période de décélération : il y a un entassement des produits d'hydratation entre les grains, ce qui diminue la porosité du système et affaiblit le transport des ions dans l'interface

solide-liquide, cela correspond à la phase descendante de la courbe de chaleur d'hydratation, période au cours de laquelle le gypse est en majorité consommé. En absence d'ions sulfates, l'ettringite commence à se décomposer et réagit avec le reste du C_3A en donnant le monosulfoaluminate, la consommation rapide du C_3A donne un pic thermique, ce qui accélère aussi la réaction de C_3S ;

5. Période totalement contrôlée par la diffusion qui est une conséquence de l'étape précédente, la conductivité et le flux thermique diminuent.

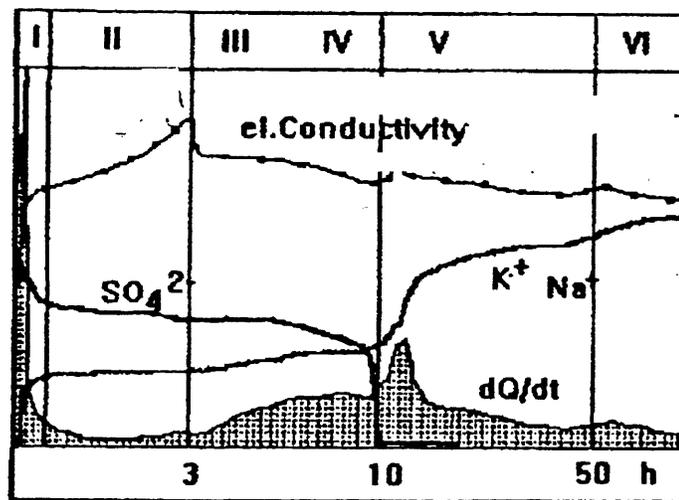


Figure 3.8 - Cinétique d'hydratation du ciment portland (36)

L'analyse calorimétrique est utilisée pour mesurer l'évolution de la chaleur d'hydratation de la pâte de ciment dans les 24 premières heures d'hydratation. Le calorimètre utilisé opère dans des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur. L'échantillon (environ 120 g du coulis préparé) est placé dans une bouteille de plastique. La bouteille est ensuite placée dans un vase de Dewar rempli d'eau à 20 °C. Ce dernier est entouré d'une enceinte remplie d'eau chauffée constamment égale à celle de la pâte de ciment (Figure 3.9). Ainsi, aucune quantité de chaleur ne devrait s'échanger entre le Dewar et son environnement. La température dans le calorimètre n'augmentera donc que par la réaction se produisant dans la pâte de ciment. L'évolution de la température de la pâte est

mesuré à l'aide d'une sonde, placée dans la pâte, et enregistrée par ordinateur à chaque minute (37).

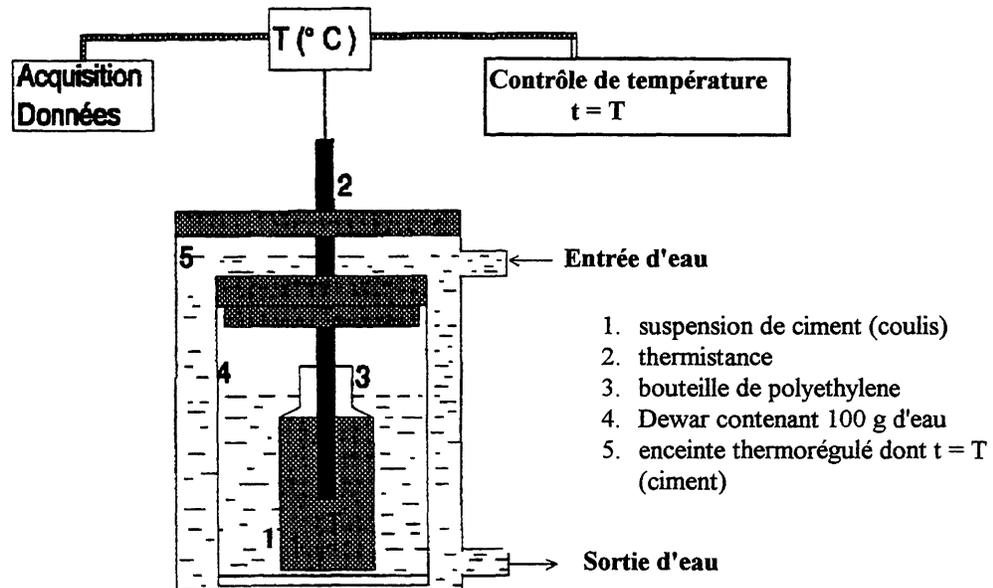


Figure 3.9 - Schéma du calorimètre adiabatique (37)

Avant d'effectuer une série de mesure des essais d'ajustement de l'appareil ont été faits dans le but de minimiser les pertes thermiques du système, c'est-à-dire pour que l'appareil chauffe l'eau dans l'enceinte à un taux égal à celui de la chaleur dégagée par la pâte. Dans la cellule qui devait contenir l'échantillon, de l'eau à 25 °C a été versée et un ajustement électronique pour éliminer toute dérivée de la température a été effectué. L'eau à 25 °C a été ensuite remplacée par de l'eau à 50 °C et un autre ajustement pour éliminer la dérivée à haute température a été effectué. Ces ajustements ont été refaits jusqu'à l'obtention de la variation de la température entre l'eau et la pâte inférieure à 0,25 °C en 24 heures (37).

Le flux thermique, qui est la dérivée de la chaleur d'hydratation ($\phi = dQ/dT$) est calculé selon une méthode différentielle développée par Savitzky (37); il dépend du taux de réaction d'hydratation du ciment. Plus le taux de réaction chimique est élevé, plus la chaleur

dégagée est importante. Donc, en mesurant le changement de température pendant l'hydratation on peut déterminer de façon indirecte le degré d'hydratation de la pâte.

3.4 Méthodes d'analyse de la pâte durcie

3.4.1 Résistance à la compression

Le but de cet essai est d'évaluer les effets de l'utilisation des agents colloïdaux et des superplastifiants sur la résistance mécanique de la pâte durcie. La résistance en compression correspond à la charge maximale que peut supporter un échantillon de mortier en forme de cube de dimension 50×50×50 mm. Les cubes étaient préparés selon la norme ASTM C-109, sauf qu'on a gardé le même rapport E/C = 0,40. Les mortiers sont fabriqués avec le sable d'Ottawa de granulométrie normalisée à l'aide d'un malaxeur de marque Hobart. Pour la confection des cubes on a utilisé des moules normalisées. Après leur fabrication les échantillons ont été conservés à la température du laboratoire (18-20 °C) jusqu'au démoulage, après 24 h. Une fois démoulés ils ont été immergés et mûris dans l'eau saturée en chaux jusqu'au moment de l'essais, à 7 et 28 jours. La résistance à la compression des différents mélanges a été obtenue en calculant la moyenne de trois essais sur les cubes de mortier.

La résistance à la compression est calculée selon la formule :

$$f'_c = F / A$$

où :

- f'_c : résistance à la compression d'échantillon traité (MPa)
- F : charge de rupture (N)
- A : surface sur laquelle la charge est appliquée (2500 mm²).

Dans le développement de la résistance, les paramètres les plus importants sont la maturité, la porosité capillaire, la répartition dimensionnelle des pores, la nature des phases

présentées et leur degré de cristallinité. Les pâtes contenant le même type de produits d'hydratation devraient avoir des répartitions de dimension de pores similaires. D'après différentes études il semble que les faibles résistances sont associées à la formation d'hydrates de porosité moyenne à élevée. Les résistances élevées sont quant à elles associées à un C-S-H peu cristallisé et à une faible porosité.

3.4.2 Porosimétrie au mercure

Cette méthode d'analyse a été utilisée afin de caractériser le réseau des pores et identifier les différences au niveau de la distribution des pores et de la porosité totale causée par les différentes quantités et sortes des agents colloïdaux et des superplastifiants.

La masse d'eau nécessaire pour l'hydratation complète des grains du ciment est de 20 à 25 % de la masse du ciment anhydre. Lors de fabrication d'un béton pour diminuer la floculation des particules de ciment et avoir un béton maniable, on utilise une quantité d'eau supérieure à celle nécessaire à l'hydratation du ciment. Le surplus d'eau va provoquer l'apparition de pores capillaires. Ces derniers diminuent la résistance et la durabilité du béton. Une autre partie de l'eau va rester dans les pores très fins.

L'eau dans la pâte durcie peut être divisée de la façon suivante (38) :

- eau zéolithique (partie de l'eau intégrée entre les feuillets du gel de C-S-H par les liaisons d'hydrogène),
- eau combinée chimiquement avec les hydrates (l'eau dans les hydroxydes, elle est perdue seulement dans le cas de décomposition thermique des hydrates),
- eau adsorbée (liée par des forces de surface sur les parois des cristaux),
- eau de capillarité (contenue dans les macropores de diamètre plus grand que 50 Å ; si les pores sont plus petites que 500 Å, l'eau est retenue dans ces pores par les phénomènes de tension de surface, elle est considérée comme eau non-libre ; si l'eau est à l'intérieur des

pores plus grands que 500 Å, elle est considérée comme eau libre, c'est-à-dire que sa perte ne cause pas de changement de volume).

La porosité d'une pâte durcie est représentée par les pores capillaires (détectables par porosimétrie au mercure) jusqu'aux pores situés entre les feuillets de C-S-H, et va de quelques Angströms (selon Powers, la distance entre les feuillets de C-S-H est de l'ordre de 18 Å) à une dizaine de micromètres. Elle dépend du rapport E/C, de la finesse du ciment, de la présence des adjuvants chimiques, de l'âge de la pâte ou du béton, etc. Selon Mehta (38), seuls les pores de rayons plus grands que 50 nm (500 Å) ont des effets néfastes sur la résistance et la perméabilité du matériau. Aussi, la discontinuité des pores est un facteur très important pour assurer une bonne résistance et une faible perméabilité.

La porosimétrie au mercure consiste à mesurer la quantité de mercure qui a pénétré dans un solide sous vide en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Étant donné que l'angle de contact du mercure avec le solide est compris entre 130 et 140 degrés, un excès de pression ΔP est nécessaire pour entraîner le mercure liquide dans les pores du solide. La pression appliquée est augmentée graduellement. On mesure le volume cumulé de mercure entrant dans les pores (V_p) et la pression appliquée (P_{Hg}) et on en tire la relation entre ces deux paramètres $V_p = V_p(P_{Hg})$ en fonction de P_{Hg} . Ainsi, la valeur V_i pour n'importe quelle pression appliquée P_i permet d'avoir le volume cumulatif des pores ayant un rayon supérieur ou égal à r_{pi} . Les courbes de distribution des pores sont obtenues par différentiation des courbes de volume cumulatif (V_p) en fonction de r_p , donnant ainsi les courbes dV_p/dr_p en fonction de r_p .

L'idée de l'utilisation d'une intrusion du mercure pour mesurer la taille des pores n'est pas nouvelle, elle a été proposée par Washburn en 1921 qui a établi l'équation suivante (39) :

$$r_p = (-2\gamma \cos\theta)/\Delta p$$

r_p : le rayon du pore supposé cylindrique,

γ : tension de surface du mercure (= 0,474 N/m, entre $T = 20$ et $T = 25^\circ\text{C}$),

θ : angle de contact du mercure avec le solide,

Δp : excès de pression nécessaire à la pénétration du mercure dans le pore cylindrique de rayon r_p .

On obtient la courbe d'intrusion du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit (le volume poreux) en fonction du volume poreux directement accessible. Par différentiation de cette courbe, on obtient une deuxième courbe qui représente la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores, c'est-à-dire la famille des pores caractéristiques pour un échantillon donné (Figure 3.10).

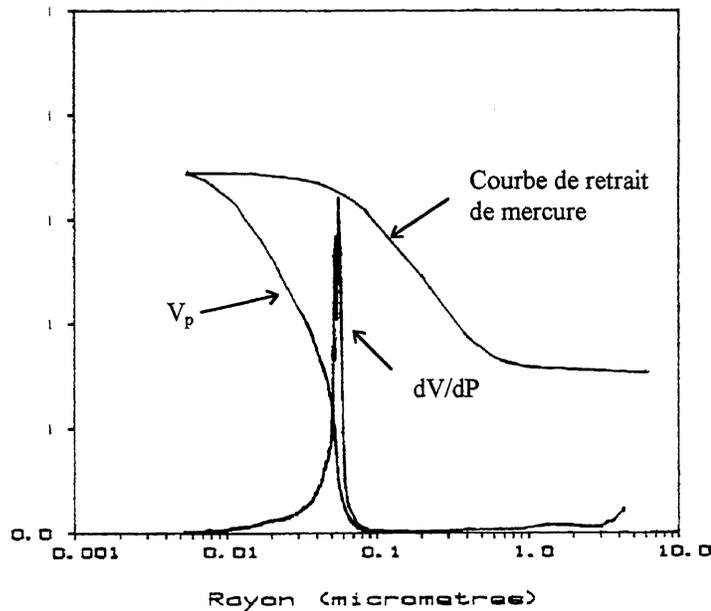


Figure 3.10 - Courbe d'intrusion de mercure et sa dérivée

Lors d'une expérience de porosimétrie au mercure, après la première intrusion on diminue pas à pas la pression et on obtient une courbe de retrait de mercure. Tout le mercure introduit n'est pas sorti lors de la baisse de pression et un volume important de mercure reste piégé dans le réseau poreux dû aux ruptures de continuité du mercure à cause des formes et des tailles très irrégulières du réseau poreux.

La taille des pores accessibles est limitée par la pression maximale utilisée de l'appareil. Les limites du porosimètre utilisé dans la pâte vont de $r_p \approx 50 \text{ \AA}$ jusqu'à $r_p = 7,5 \text{ \mu m}$, qui est la taille d'un pore pénétré par le mercure à la pression atmosphérique. La pression maximale d'intrusion du mercure était de 150 MPa. Les essais ont été effectués sur des carottes de 20 mm de diamètre et d'environ 50 mm de longueur. Sur les échantillons prélevés nous avons d'abord effectué l'essai d'absorption d'eau de la façon suivante : les échantillons sont immergés dans l'eau pendant 22 heures et ensuite placés dans une cloche sous vide pendant 2 heures pour être complètement saturés en eau. Après cet essai, ils ont été mis dans l'isométhanol pour arrêter l'hydratation, séchés et gardés dans l'étuve à 55 °C jusqu'au jour de l'essai.

La porosité au mercure a été évaluée à 28 et 91 jours d'hydratation de la pâte. Pour chaque mélange nous avons testé 2 carottes et nous avons pris la valeur moyenne comme la valeur représentative de l'échantillon.

Le processus expérimental de cet essai conduit à des modifications de l'échantillon liées au séchage et, aussi, à l'effet destructeur de l'intrusion du mercure dans la matrice minérale. Les modifications de la microstructure conduisent à la rupture des parois de petits pores isolés et à l'intrusion de mercure dans l'espace ainsi ouvert. Mais, malgré ça, la méthode d'analyse de la porosité par intrusion du mercure reste un essai facile à faire qui donne des résultats relativement exacts.

3.4.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X est utilisée pour identifier des phases cristallines ou, quelques fois, pour l'estimation quantitative des phases présentes. Dans notre recherche la méthode d'analyse aux rayons X a été effectuée afin d'évaluer qualitativement l'hydratation du ciment par la disparition des pics des silicates anhydres et par l'apparition des produits d'hydratation.

Si on bombarde les électrons des couches extérieures d'un atome avec des photons ou des particules qui ont des énergies de l'ordre de l'électronvolt (eV), l'atome va, pour revenir à un état de stabilité, émettre une radiation de même ordre de grandeur. Si on bombarde l'atome avec des particules beaucoup plus énergétiques (de l'ordre de 50 keV) elles vont perturber les électrons des couches intérieures et cet atome va émettre, pour trouver sa stabilité, une radiation très énergétique de l'ordre de quelques dizaines de keV. Cette radiation s'appelle la radiation X ou les rayons X. Ce sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde, $0,5\text{Å} < \lambda < 2,5\text{Å}$ pour les rayonnements effectivement utilisés en radiocristallographie.

Dans l'appareil utilisé (de marque Rigaku, de modèle D/MAX, série B, l'anode est en cuivre), les rayons X sont produits à l'aide d'un tube sous vide (Fig. 3.11), appelé le tube de Coolidge, et formé d'une cathode et d'une anode faites d'un métal lourd.

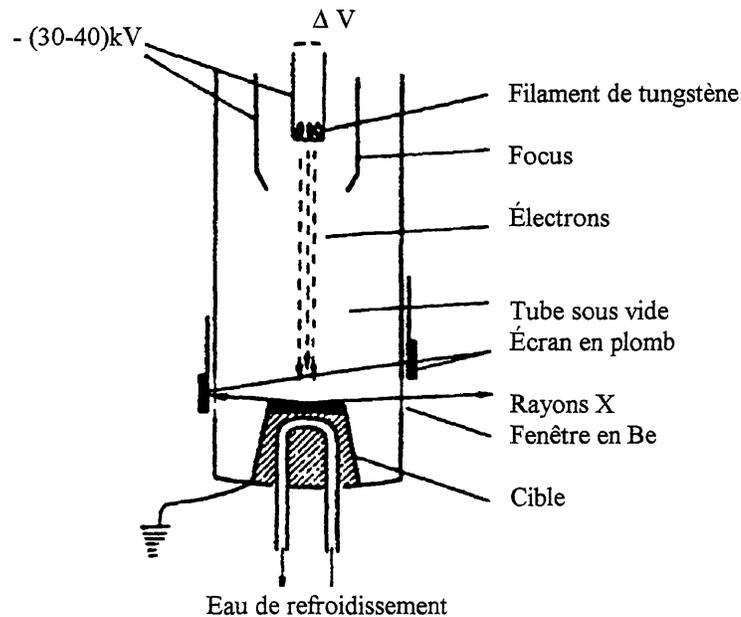


Figure 3.11 - Tube de Coolidge (40)

Quand on établit une différence de potentiel de l'ordre de 50 kV, la cathode qui est chauffée émet des électrons qui frappent brusquement l'anode, ce qui provoque l'émission des

rayons X. Ces rayons X sont diffractés par les cristaux de l'échantillon et détectés et mesurés à l'aide de détecteurs. Les directions des rayons diffractés sont fonction des caractéristiques du réseau cristallin des phases de l'échantillon et l'intensité des différentes raies de diffractions est déterminée par la répartition des atomes dans ce réseau.

Un cristal est formé par une répétition périodique d'atomes, d'ions ou de molécules. Les atomes peuvent être ordonnés dans des rangées parallèles qui se groupent en une série de plans identiques appelés plans réticulaires. La distance entre deux plans est la distance interréticulaire d_{hkl} . Quand les rayons X frappent une succession de plans parallèles, chacun de ces plans produit un rayon réfléchi. Si tous les rayons diffractés sont en phase on a un rayon diffracté par la structure totale. Mais cette réflexion existe seulement pour certaines valeurs de l'angle de diffraction θ . Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg (Figure 3.12):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$$

où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : longueur d'onde du rayonnement X,

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller $h k l$ (Å),

θ : angle de diffraction.

Donc, chaque espèce cristalline va donner un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline, c'est-à-dire à l'équidistance des plans réticulaires et de l'angle θ . Quand on irradie une poudre comportant plusieurs espèces minérales, chaque cristal diffracte pour son propre compte, le spectre résultant est la somme des diffractions correspondant à chaque espèce. La connaissance des diffractions correspondant aux différentes espèces pures permet l'identification des composants du mélange soumis à l'analyse.

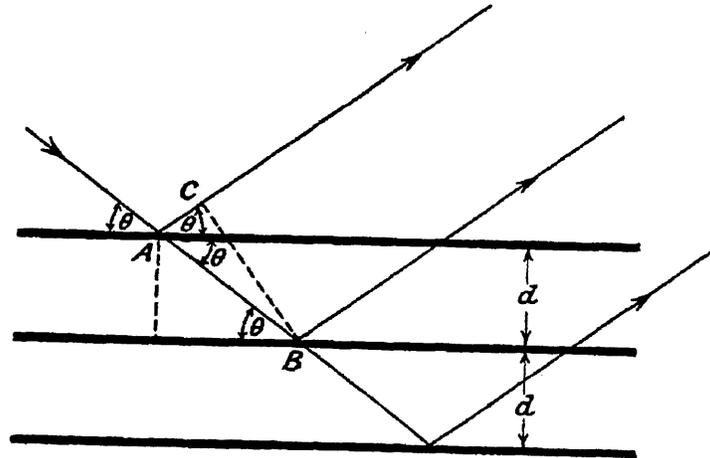


Figure 3.12 - *Diffraction par des plans réticulaires (34)*

Le schéma de l'appareil utilisé est montré sur la figure 3.13. Le matériau est placé dans le porte-échantillon et tourne sur un cercle à une vitesse de θ/min en offrant sa surface plane aux rayonnements. Un détecteur des rayons diffractés tourne sur le même cercle à la vitesse de $2\theta/\text{min}$ pour former un angle égal θ avec l'échantillon. Donc, on obtient un diagramme sur lequel l'intensité des pics est en fonction de l'angle 2θ . L'analyse de ces diagrammes est faite à l'aide de cartes qui contiennent des raies caractéristiques pour les cristaux propres.

Dans notre étude l'angle 2θ varie entre 5° et 60° étant donné que les informations cherchées se trouvent dans cette intervalle. Le produit majeur d'hydratation du ciment est le gel C-S-H très peu cristallisé qui se présente sous forme de large bosse située entre 28 et $35^\circ 2\theta$. Dans cette région, on trouve la plupart des pics des silicates non-hydratés de C_3S et C_2S . Par ailleurs, dans la pâte hydratée on peut détecter les pics des cristaux de la portlandite et de l'ettringite. L'ettringite a son pic majeur à $9^\circ 2\theta$. La portlandite a plusieurs pics, parmi lesquels le pic majeur se situe à $34^\circ 2\theta$.

Avant d'effectuer une diffraction des rayons X, les échantillons sont broyées manuellement jusqu'à une finesse inférieure à $45\ \mu\text{m}$ et déposés et compactés sur la surface

rugueuse d'une lame de verre pour être parfaitement désorientés sur le porte-échantillon d'aluminium.

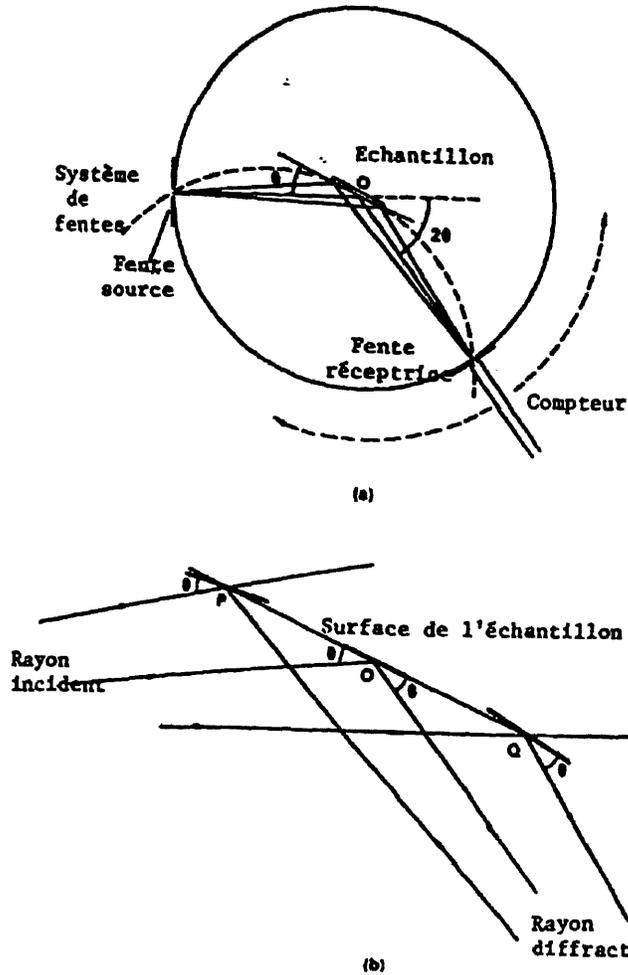


Figure 3.13 - Principe d'un diffractomètre à poudre (40)

L'analyse par diffraction des rayons X permet de faire l'analyse qualitative des phases cristallines et de caractériser des solides non-cristallins ou amorphes. L'analyse quantitative est aussi possible si on incorpore dans l'échantillon un étalon interne à un pourcentage défini en comparant les intensités des pics de différentes phases de l'échantillon avec les intensités des pics de l'étalon par rapport au bruit du fond (41).

3.4.4 Analyse thermique différentielle - thermogravimétrie (ATD-TG)

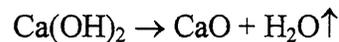
C'est une méthode d'analyse quantitative avec laquelle il est possible d'évaluer le taux d'hydratation de la pâte de ciment en mesurant les quantités des produits formés et les effets thermiques durant le chauffage de l'échantillon jusqu'à 1050 °C. La différence de température (analyse thermique différentielle - ATD) et le changement de masse de l'échantillon (analyse thermogravimétrie - TG) dans une atmosphère d'azote sont mesurés à l'aide de l'appareil (modèle Seiko Instruments (SII) TG/DTA 320), ce qui permet de déterminer les réactions exothermiques et endothermiques durant le chauffage de l'échantillon. Les résultats sont comparés avec la référence de même masse et thermiquement inerte (dans notre cas l'alumine Al_2O_3).

Les réactions qui ont lieu pendant le chauffage de l'échantillon de la température ambiante jusqu'à 1050 °C sont les suivantes (Figure 3.14):

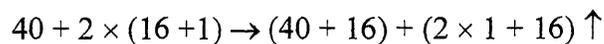
- entre 20 et 120 °C, évaporation de l'eau libre, la décomposition de l'ettringite et du gypse et, aussi, déshydratation partielle du C-S-H ; ces réactions se passent en même temps et il est difficile de les différencier ; si on regarde les graphiques de l'analyse d'ATD/TG, on remarque une perte de masse sur la courbe de TG et une courbe descendante de changement de température ATD (l'évaporation d'eau est une réaction endothermique),

- entre 140 et 150 °C, déshydratation du C-S-H (perte d'eau entre les feuillets de CSH),

- entre 450 et 480 °C, décomposition de la portlandite selon la réaction suivante :



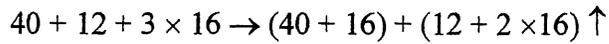
Sur les courbes d'ATD/TG, on remarque une perte de chaleur et une perte de masse rapide causée par l'eau qui s'évapore ce qui nous permettra de calculer notamment la teneur en $Ca(OH)_2$ en pourcentage à l'aide de l'ordinateur. Étant donné que la quantité de portlandite qui se décompose est pour nous un paramètre très important nous l'avons calculé à l'aide des masses moléculaires des constituants, dans cette réaction de la façon suivante :



- à 750 °C, décomposition de $CaCO_3$ selon la réaction suivante :



avec l'application du même principe que celui de la réaction précédente nous avons:



La quantité de CaCO_3 dans la pâte durcie provient, premièrement, de la décomposition du filler calcaire qui est un des constituant de notre ciment et, deuxièmement, de la décomposition de la portlandite qui s'est carbonatée.

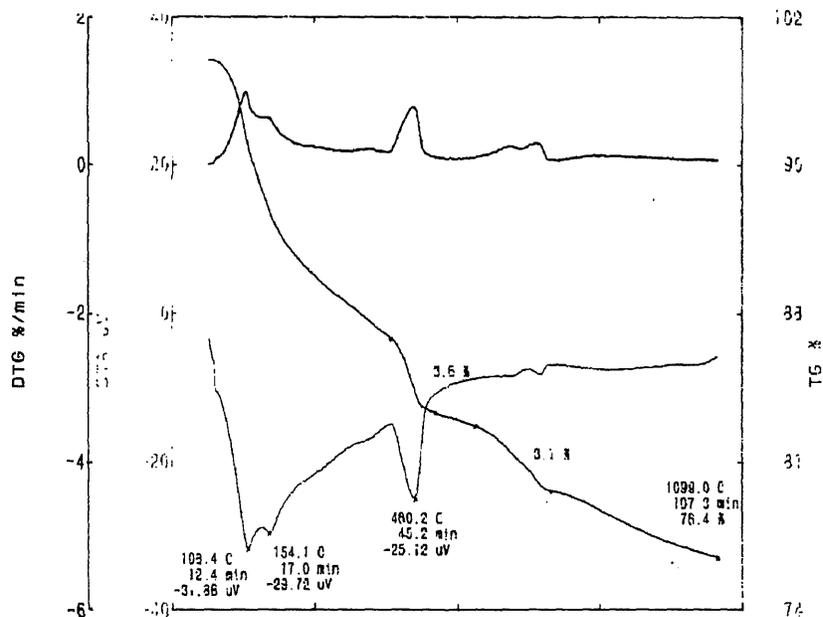


Figure 3.14 - Graphique typique de l'analyse ATD-TG

Étant donné qu'il s'agit d'une quantité d'échantillon très petite (40 à 45 mg) il est difficile d'éviter l'évaporation de l'eau libre pendant le broyage et la mise en marche de l'essai d'une part, et la carbonatation de la portlandite d'autre part. De plus, selon des recherches récentes le filler calcaire n'étant pas inerte lors de la réaction d'hydratation du ciment donne des carboaluminates (42), ce qui peut compliquer l'analyse des résultats.

3.4.5 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise les informations provenant des électrons secondaires et rétrodiffusés. Ses principales parties sont (43) :

- la colonne avec le canon à électrons et le système de condenseur (deux lentilles),
- la chambre de l'échantillon qui consiste en une platine goniométrique permettant le déplacement de l'échantillon dans divers directions, le système d'introduction de l'échantillon et les différents détecteurs,
- le système de pompage qui entretient la chambre de l'échantillon sous le vide (10^{-5} à 10^{-6} torr),
- l'électronique de contrôle avec le système de balayage qui permet de déplacer la sonde.

Le principe de fonctionnement (Figure 3.15) consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électron focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques. Le diamètre du faisceau est d'environ 100 Å. Sous l'effet de ce bombardement, l'échantillon émet des électrons secondaires et des électrons retrodifusés et aussi un rayonnements X des atomes caractéristiques de la cible. Les électrons secondaires et retrodifusés sont utilisés pour l'examen morphologique, c'est-à-dire pour avoir une image de l'échantillon.

Les rayons X qui sont caractéristiques pour des éléments présents dans la cible sont détectés à l'aide d'un spectromètre. On obtient ainsi un spectre dans lequel l'intensité des pics dépend de la concentration de l'élément caractéristique. Sur la figure 3.16 est présenté le spectre caractéristique de l'alite.

Le microscope électronique utilisé était de marque Jeol JSM840A, associé à un système d'analyse à dispersion d'énergie X (Link System AN-10085) avec l'agrandissement qui peuvent varier jusqu'à 300 000 x. Ce microscope a une très grande profondeur de champ ce qui donne une image tridimensionnelle.

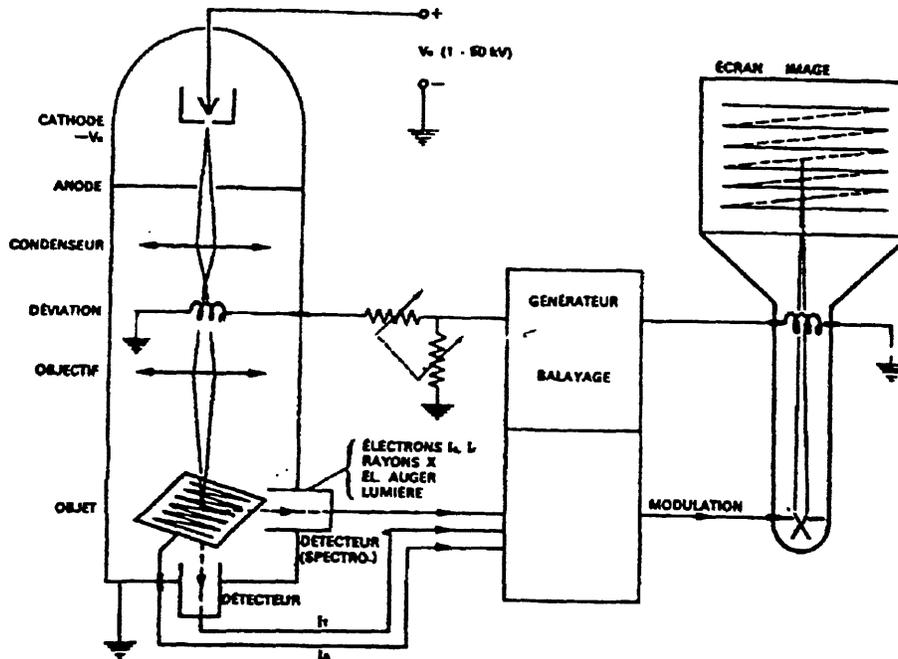


Figure 3.15 - Schéma de principe de fonctionnement du MEB (40)

Pour l'analyse sur MEB nous avons utilisé des échantillons massifs et l'image était formée par réflexion sur la surface de rupture. On a aussi observé quelques échantillons de ciment hydraté à jeune âge (à 5 min. et à 1 heure d'hydratation) en poudre (grains dispersés et collés sur le porte-échantillon). Pour augmenter la conductivité de la surface les échantillons ont été métallisés sous vide (une couche mince d'or et de palladium d'épaisseur de 100-200 Å était appliquée sur la surface).

D'une façon générale, on observe sur toutes les images une évolution de la microstructure au cours de l'hydratation et l'apparition des différents hydrates. Au cours de l'hydratation, l'ettringite est le premier hydrate qui se forme. Elle précipite sous forme de petits cristaux hexagonaux sur la surface des grains de C_3A , mais également sous forme d'aiguilles de dimensions plus importantes dans l'espace intergranulaire. Sur les particules de C_3S il se forme un produit amorphe qui évolue dans le temps et forme un maillage en trois dimensions. C'est le C-S-H de type I (fibreuse) et de type II (réseau de fibres entrelacées). Une observation plus détaillée montre que la morphologie de ces fibres est en réalité tubulaire. Au

cours de l'hydratation de la pâte durcie, on retrouve le C-S-H de type III (gel dense) ou parfois de type IV (grains de Hadley - hydratation intérieure des grains du ciment).

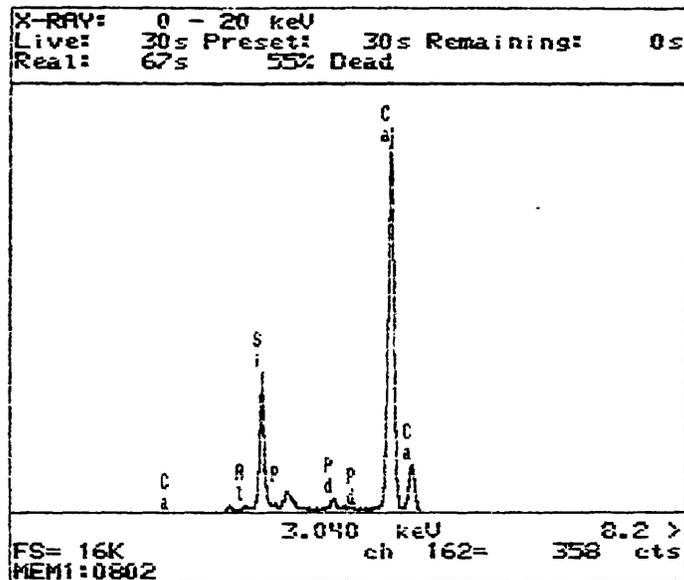


Figure 3.16 - *Spectre de l'alite sur MEB*

L'analyse au microscope électronique à balayage a été utilisée pour confirmer certains résultats déjà obtenus car il est difficile de tirer les conclusions seulement de l'observation sur le MEB (la surface couverte par chaque micrographie est très faible et peut ne pas être représentative de l'échantillon).

CHAPITRE 4

DISCUSSION DES RÉSULTATS D'ANALYSES

4.1 Discussion des résultats d'analyses de la pâte fraîche

Nous avons évalué plusieurs propriétés des coulis contenant différents pourcentages d'adjuvants chimiques. Comme adjuvants chimiques, nous avons utilisé deux superplastifiants, l'un à base de naphthalène (Disal) et l'autre à base de mélamine (Rheobuild 2000 B) et des agents colloïdaux, de la gomme de welan et deux produits à base de cellulose (Rheomac UW 450 et Fosroc Celbex 653). Dans notre étude de la pâte fraîche nous avons préparé 12 coulis présentés dans le tableau 4.1, ainsi que le coulis contenant de la gomme de welan et du Rheobuild afin de mieux éclaircir les résultats obtenus.

TABLEAU 4.1 - MÉLANGES D'ÉTUDE

| | Coulis | Fluidité | AC | SP |
|----|---------------------|----------|-------------------|-------|
| 1 | Disal Témoin-B | basse | --- | 0,5 % |
| 2 | Disal Témoin-H | haute | --- | 1,0 % |
| 3 | Rheomac Disal-B | basse | 600 ml / 100 kg C | 0,8 % |
| 4 | Rheomac Disal-H | haute | 300 ml / 100 kg C | 1,1 % |
| 5 | Rheomac Rheobuild-B | basse | 600 ml / 100 kg C | 1,0 % |
| 6 | Rheomac Rheobuild-H | haute | 300 ml / 100 kg C | 1,8 % |
| 7 | Welan gum Disal-B | basse | 0,055 % | 1,6 % |
| 8 | Welan gum Disal-H | haute | 0,025 % | 1,6 % |
| 9 | Fosroc Disal-B | basse | 0,12 % | 1,5 % |
| 10 | Fosroc Rheobuild-B | basse | 0,12 % | 1,8 % |
| 11 | Rheobuild Témoin-B | basse | --- | 0,6 % |
| 12 | Rheobuild Témoin-H | haute | --- | 1,1 % |

Nous avons choisi deux dosages des agents colloïdaux habituellement utilisés dans l'industrie du béton dépendant de la fluidité désirée. Dans les coulis qui contenaient un dosage faible d'agent colloïdal nous avons ajouté une quantité de superplastifiant pour avoir le diamètre d'étalement au mini cône de 140 ± 5 mm (ce groupe des coulis est marqué comme groupe H) et dans les coulis qui contenaient un dosage fort d'agent colloïdal la quantité de superplastifiant a été ajustée pour avoir le diamètre d'étalement au mini cône de 120 ± 5 mm (ce groupe des coulis est marqué comme groupe B). Le déroulement des essais réalisés est décrit dans le chapitre 3. Les résultats des essais effectués sur la pâte fraîche sont résumés dans le tableau 4.2.

4.1.1 Évaluation de la fluidité et des propriétés rhéologiques

La fluidité a été évaluée en mesurant le diamètre d'étalement au mini-cône et le temps d'écoulement au cône Marsh. Les valeurs de mini-slump (présentés dans la figure 4.1) ont été de 120 ± 5 mm pour le groupe B de faible fluidité et de 140 ± 5 mm pour le groupe H de fluidité élevée.

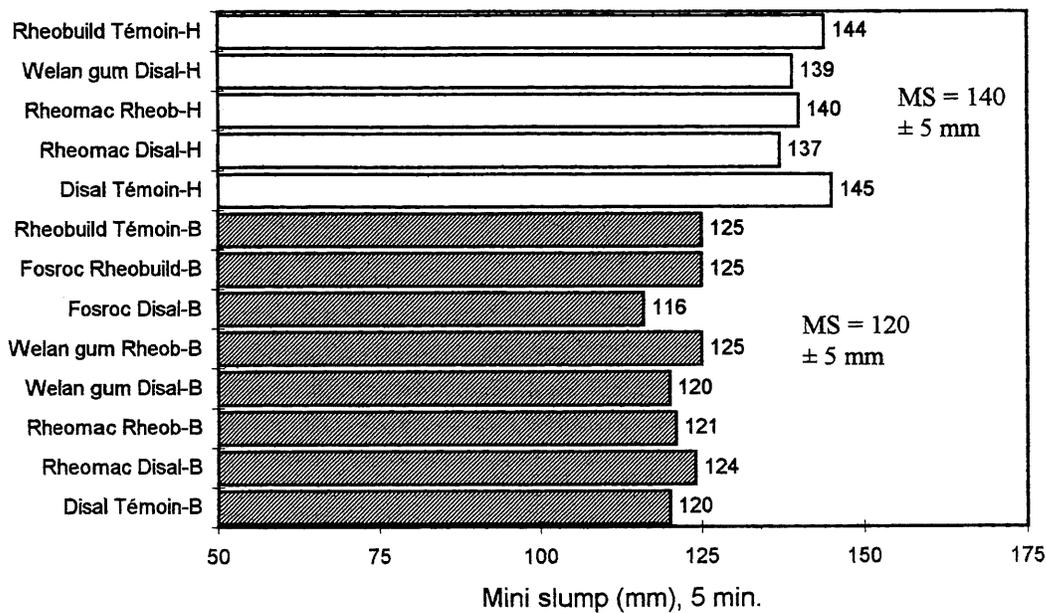


Figure 4.1 - Diamètres d'étalement au mini - cône des différents coulis

TABLEAU 4.2 - RÉSULTATS DES ESSAIS SUR LA PÂTE FRAÎCHE

| | Disal Témoin | | Rheomac Disal | | Rheomac Rheobuild | | Welan gum Disal | | Fosroc Disal | Fosroc Rheobuild | Rheobuild Témoin | | Welan gum Rheobuild | |
|--|-----------------|-------|------------------|--------|----------------------|--------|--------------------|-------|-----------------|---------------------|---------------------|-------|------------------------|------|
| | basse | haute | basse | haute | basse | haute | basse | haute | basse | basse | basse | haute | basse | |
| Fluidité | | | | | | | | | | | | | | |
| SP (%) | 0,5 | 1,0 | 0,8 | 1,1 | 1,2 | 1,8 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 18 | 0,6 | 1,1 | 1,8 | |
| AC (%) | -- | -- | 600ml* | 300ml* | 600ml* | 300ml* | 0,055 | 0,025 | 0,12 | 0,12 | -- | -- | 0,055 | |
| Densité | 1,99 | 1,97 | 1,96 | 1,92 | 1,96 | 1,98 | 1,95 | 1,93 | 1,93 | 1,97 | 2,00 | 1,99 | 2,00 | |
| Température (°C) | 20,3 | 16,2 | 23,1 | 20,4 | 23,5 | 22,6 | 23,5 | 22,9 | 18,1 | 22 | 22,2 | 22,5 | 20,1 | |
| Mini-slump 5 min. (mm) | 120 | 145 | 124 | 137 | 121 | 140 | 120 | 139 | 116 | 125 | 125 | 144 | 125 | |
| Temps d'écoul. 5 min. (s) | 57,5 | 39 | 47 | 44 | 225 | 132 | 97 | 48 | 59,5 | 145 | 44 | 39 | 125 | |
| Seuil de cisaillement (Pa) | 2,47 | 0,74 | 1,84 | 1,44 | 24,86 | 10,04 | 16,21 | 3,68 | 3,93 | 4,82 | 14,43 | 1,57 | 20,96 | |
| Visc. app. à 5,1s ⁻¹ (Pa.s) | 0,601 | 0,200 | 0,401 | 0,401 | 2,000 | 1,00 | 2,906 | 0,601 | 1,904 | 0,802 | 1,904 | 0,301 | 2,9 | |
| Visc. app. à 510s ⁻¹ (Pa.s) | 0,082 | 0,058 | 0,083 | 0,070 | 0,300 | 0,217 | 0,188 | 0,102 | -- | 0,105 | 0,135 | 0,077 | 0,22 | |
| Viscosité plastique (Pa.s) | 0,07 | 0,055 | 0,07 | 0,076 | 0,16 | 0,15 | 0,14 | 0,09 | 1,47 | 0,08 | 0,09 | 0,07 | 0,15 | |
| Ressuage forcé (mL) | 35 | 7 | 19,5 | 10 | 4 | 6 | 1 | 1 | 1,5 | 7 | 34 | 18 | 3 | |
| Lessivage (%) | 12,3 | 13,06 | 11,7 | 11,2 | 7,5 | 11,05 | 7,26 | 12,4 | 10,6 | 9,3 | 10,9 | 10,7 | 5,8 | |
| Mini-slump 60 min. (mm) | 109 | -- | 115 | -- | 107 | 114 | 80 | 114 | -- | -- | 77 | 125 | 89 | |
| Temps d'écoul. 60 min. (s) | 64 | -- | 55 | -- | -- | 225 | -- | 92 | -- | -- | -- | 71 | -- | |
| Temps de prise (h) | initiale | 7,3 | 11,25 | 8,50 | 10,65 | 11,70 | 12,15 | 11,75 | 11,55 | 10,85 | 11,25 | 7,10 | 9,3 | 13,5 |
| | finale | 8,75 | 12,90 | 10,00 | 12,25 | 13,25 | 14,00 | 13,00 | 13,00 | 12,30 | 12,75 | 8,50 | 10,75 | 15 |

* mL/100kg C

Tel que prévu dans nos essais nous avons ajouté pour chaque coulis la quantité voulue d'agent colloïdal (quantité fréquemment utilisée dans l'industrie du béton) puis nous avons ajusté la quantité de superplastifiant pour avoir deux séries d'étalement sur mini slump (une série à haute fluidité de diamètre d'étalement de 140 ± 5 mm et une autre à faible fluidité de diamètre d'étalement de 120 ± 5 mm).

Malgré que les coulis ont eu des valeurs de mini slump presque identiques (dans les groupes B et H) leur temps d'écoulement à travers le cône Marsh pour 700 mL de coulis sont très différents. Ces différences sont surtout marquées dans le groupe B (coulis plus visqueux et moins fluides) où les effets pseudoplastiques peuvent être plus importants que dans le groupe H (les coulis moins visqueux et plus fluides). Les résultats de cet essai sont présentés sur la figure 4.2.

Nous pouvons noter que les coulis - témoins (sans agent colloïdal) et ceux contenant plus de superplastifiant (le groupe H) se sont écoulé plus vite que ceux qui contenaient une quantité d'agent colloïdal. Les raisons de ce comportement des coulis seront données plus loin dans ce chapitre.

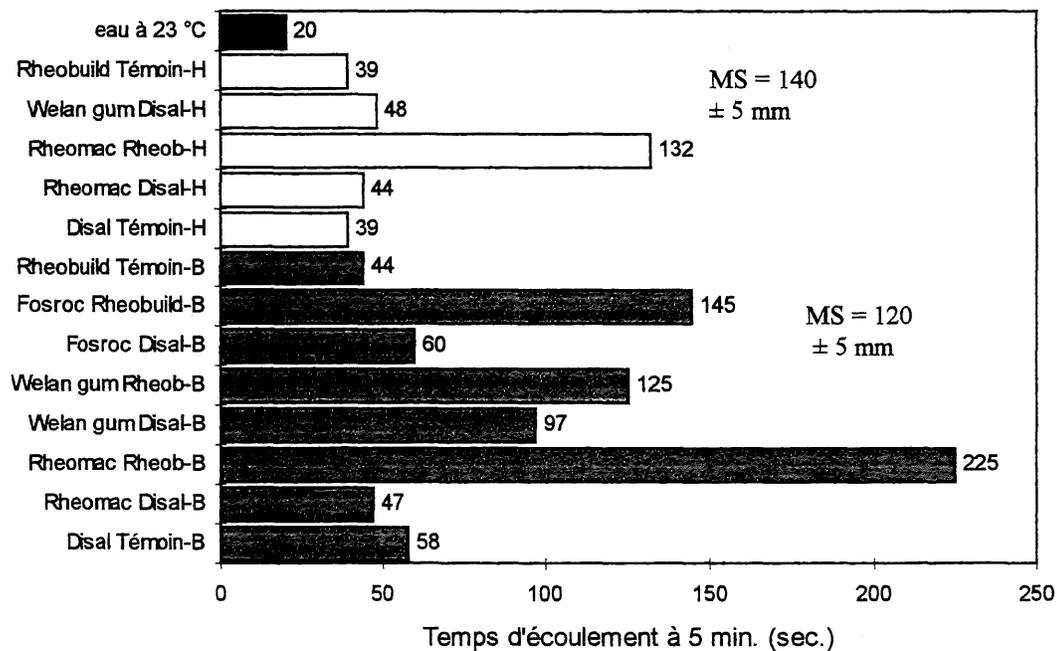


Figure 4.2 - Temps d'écoulement au cône Marsh de différents coulis

L'examen des résultats de la viscosité à bas taux de cisaillement (Figure 4.3) montre que les coulis - témoins (sans agent colloïdal) ont eu des viscosités plus faibles que ceux contenant un agent colloïdal, et que les coulis contenant plus de superplastifiant (groupe H: mini slump = 140 ± 5 mm) ont eu une viscosité apparente plus faible que les coulis qui contenaient le même superplastifiant mais en quantité plus faible dans le groupe B (mini slump = 120 ± 5 mm).

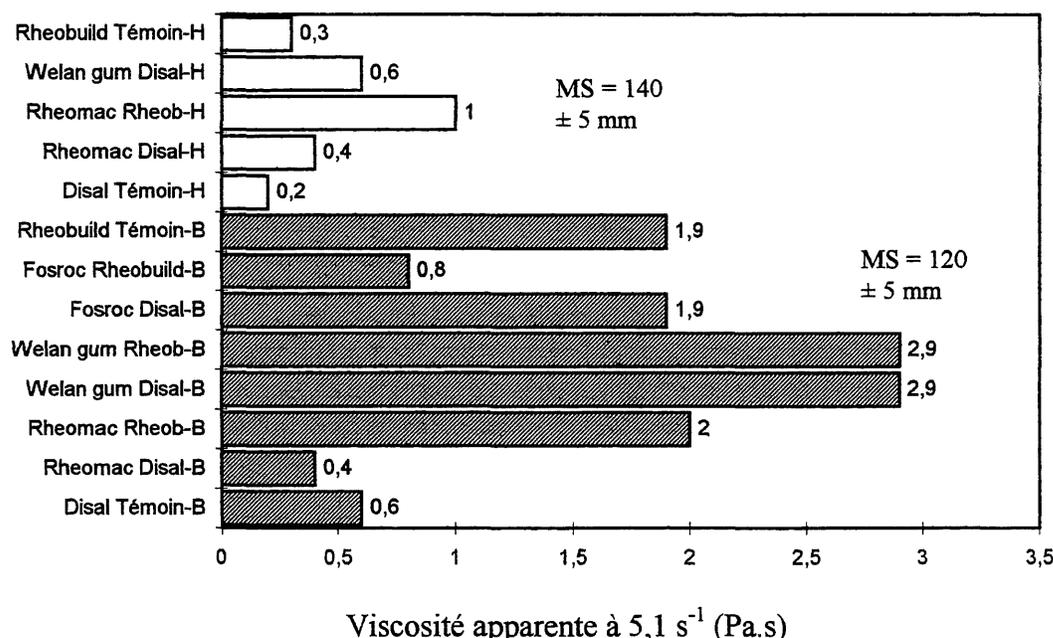


Figure 4.3 - Viscosité apparente à bas taux de cisaillement ($5,1 \text{ s}^{-1}$)

Par ailleurs, les résultats du seuil de cisaillement montrés à la figure 4.5 nous indiquent que les mélanges dans le groupe H ont des seuils de cisaillement plus faibles que ceux qui contiennent moins de superplastifiant. Ceci est dû à l'effet du superplastifiant qui diminue le seuil de cisaillement et la viscosité apparente des coulis.

Parmi les coulis contenant un agent colloïdal, les viscosités apparentes à bas et haut taux de cisaillement (Figure 4.4) et les seuils de cisaillement sont très différents. On peut remarquer que les coulis du groupe B ont des viscosités plus grandes que celles des coulis contenant le même superplastifiant et agent colloïdal du groupe H, ceci grâce à l'action de la

quantité plus élevée d'agent colloïdal, mais aussi à la quantité moins grande de superplastifiant dans ce groupe.

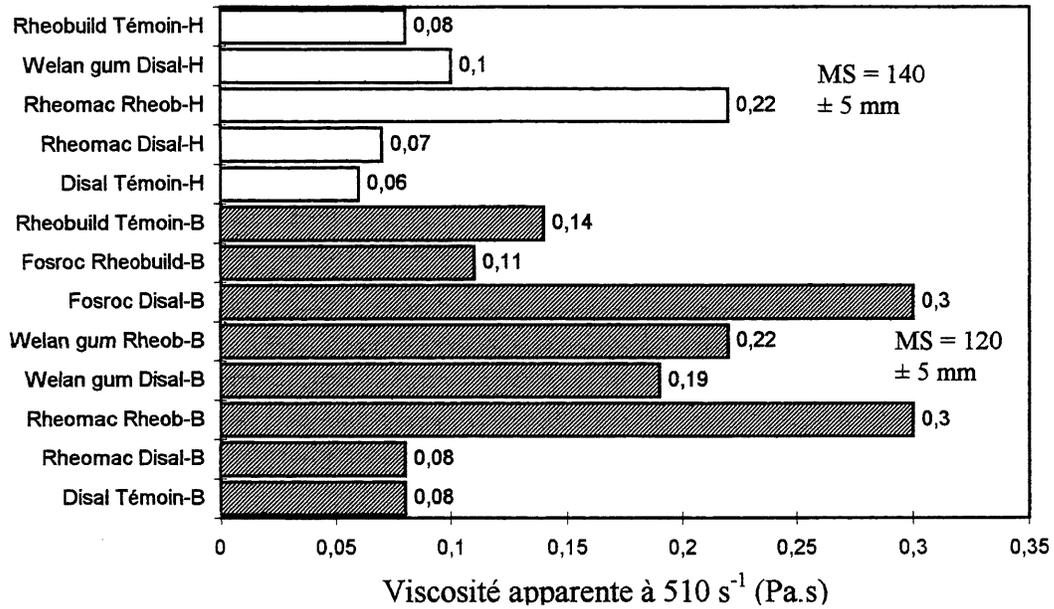


Figure 4.4 - Viscosité apparente à haut taux de cisaillement (510 s⁻¹)

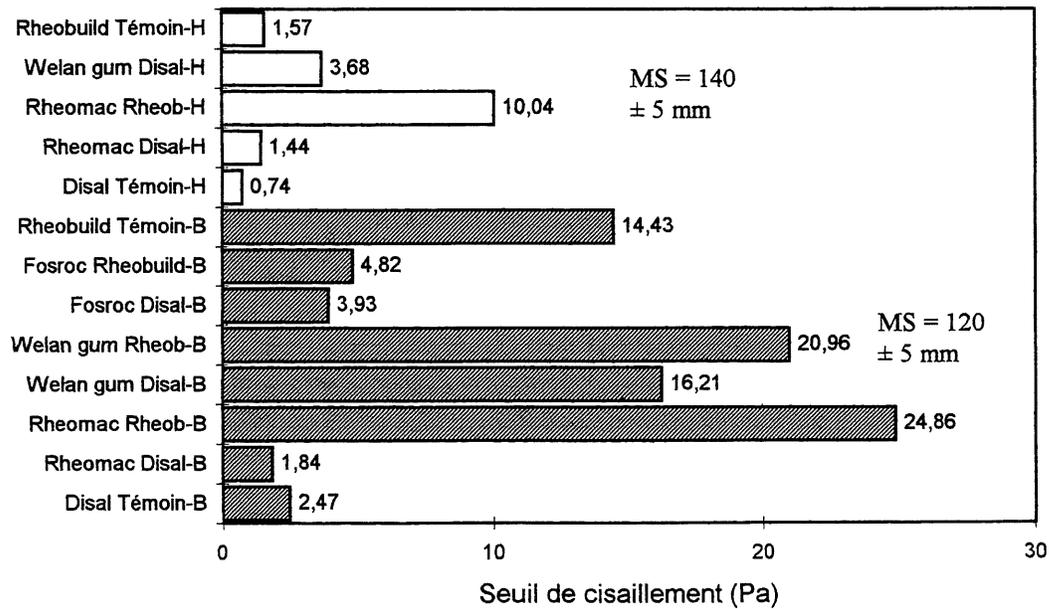


Figure 4.5 - Seuil de cisaillement

Ce phénomène s'explique par le fait que les longues chaînes moléculaires hélicoïdales des agents colloïdaux emprisonnent des molécules d'eau libre dans leur structure, donc s'il y a plus d'agent colloïdal il prendra plus d'eau et il en restera moins dans le coulis. Les molécules d'agent colloïdal étant plus nombreuses et plus longues, elles peuvent s'entremêler et s'associer, ce qui empêche les mouvements de l'eau qui rend le mélange moins fluide et plus visqueux.

Par exemple, en examinant les résultats des coulis contenant de la gomme de welan et du Disal on constate que pour un certain dosage de superplastifiant (1,6 %) en augmentant le dosage d'agent colloïdal de 0,025 % à 0,055 % par rapport à la masse du ciment, nous avons les résultats suivants :

- le seuil de cisaillement augmente de 3,68 Pa à 16,21 Pa,
- la viscosité apparente à bas taux de cisaillement (5,1 s⁻¹) augmente de 0,6 à 2,91 Pa.s,
- la viscosité apparente à haut taux de cisaillement (510 s⁻¹) augmente de 0,1 à 0,19 Pa.s.

La différence entre les viscosités de ces coulis est plus grande (5 fois) à bas taux de cisaillement qu'à haut taux de cisaillement (2 fois), ce qui montre que les agents colloïdaux augmentent le degré de pseudoplasticité des coulis. Ceci est dû à l'effet d'enchevêtrement des molécules d'agent colloïdal à bas taux de cisaillement, tandis qu'à haut taux de cisaillement les molécules de ce polymère s'orientent dans la direction du malaxage et, par conséquent, la viscosité diminue. Cette propriété de pseudoplasticité (montrée dans les figures 4.6 et 4.7) des coulis est très importante pour la fluidité mesurée à l'aide du cône Marsh. Nous considérons que pendant l'écoulement au cône Marsh le taux de cisaillement est élevé, donc, un mélange plus pseudoplastique va couler plus vite même si sa viscosité apparente à bas taux de cisaillement est plus grande qu'un mélange moins pseudoplastique.

Il faut noter aussi que la mélamine seule donne des coulis plus visqueux que le naphthalène seul. Dans le coulis avec Rheobuild (0,6 % de Rheobuild, 0 % AC) la viscosité apparente est de 1,9 Pa.s à bas taux de cisaillement et de 0,14 Pa.s à haut taux de cisaillement. Tandis que pour le mélange avec Disal (0,5 % de Disal, 0 % AC) la viscosité apparente est de 0,6 Pa.s à bas taux de cisaillement et de 0,08 Pa.s à haut taux de cisaillement. Il est déjà

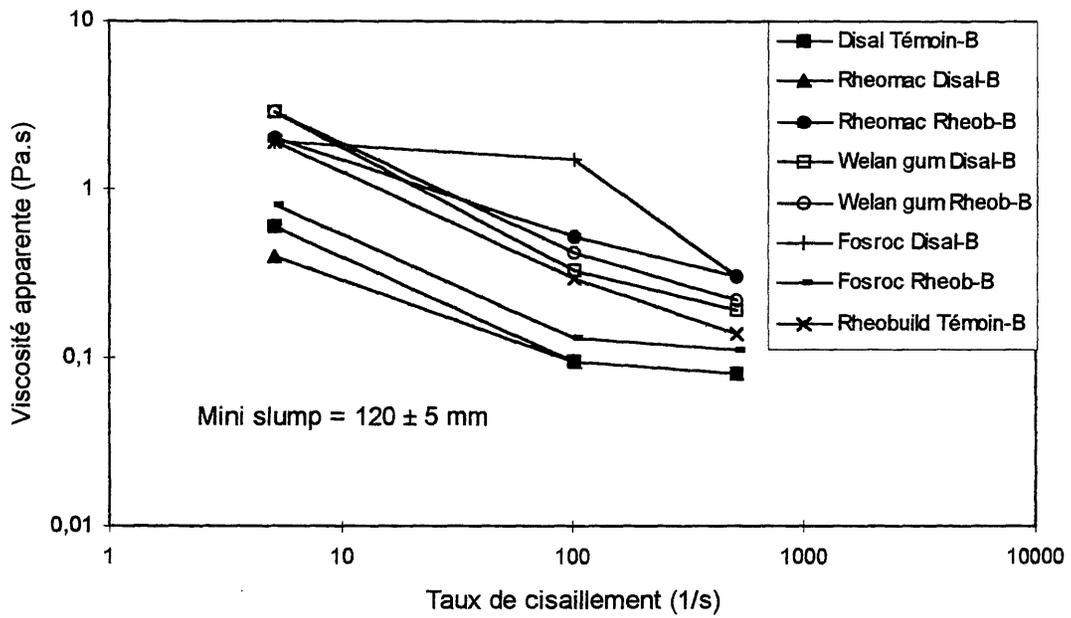


Figure 4.6 - Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des mélanges du groupe B montrant le comportement pseudoplastique de ces derniers

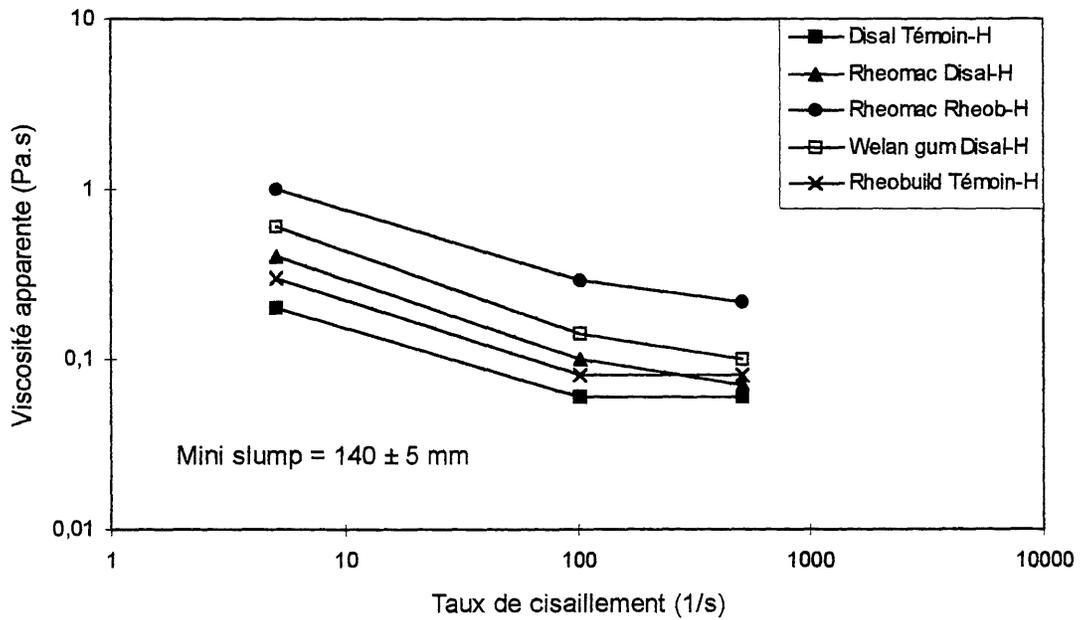


Figure 4.7 - Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des mélanges du groupe H montrant le comportement pseudoplastique de ces derniers

prouvé que les naphthalènes utilisés dans notre projet sont plus efficaces, pour un même dosage en extrait sec, comme dispersants que les mélamines. Les grains de ciment dans le coulis contenant du naphthalène sont donc plus dispersés ce qui diminue le seuil de cisaillement et la viscosité.

En solution avec l'agent colloïdal Rheomac les résultats sont semblables, c'est-à-dire que dans les coulis qui contiennent la même quantité d'agent colloïdal c'est la mélamine qui donne le mélange le plus visqueux et le moins fluide, même si la quantité de superplastifiant est plus grande en la comparant à la quantité de naphthalène (en général, l'augmentation de la quantité de superplastifiant diminue la viscosité et le seuil de cisaillement). Les coulis avec Rheomac et la mélamine ont les plus grands temps d'écoulement, les seuils de cisaillement et les viscosités apparentes à haut taux de cisaillement dans les deux groupes et la viscosité apparente à bas taux de cisaillement dans le groupe H. Aussi, ces coulis sont plus pseudoplastiques que les coulis qui contiennent du naphthalène (Figure 4.6).

Les coulis contenant de la gomme de welan en combinaison avec le naphthalène et la mélamine à bas taux de cisaillement ont les mêmes viscosités apparentes (2,9 Pa.s). À haut taux de cisaillement le mélange contenant du Rheobuild (la mélamine) est plus visqueux (0,22 Pa.s en comparaisons avec 0,19 Pa.s dans le coulis avec Disal). Ce mélange a aussi un plus grand seuil de cisaillement (21 Pa en comparaison avec 16 Pa dans le coulis avec Disal).

En comparaison avec les autres coulis, les coulis avec de la gomme de welan sont très pseudoplastiques. Dans le groupe B les deux coulis contenant de la gomme de welan sont les plus visqueux des 13 mélanges à bas taux de cisaillement (à taux de cisaillement de $5,1 \text{ s}^{-1}$ la valeur de viscosité apparente est de 2,9 Pa.s). Les propriétés pseudoplastiques (la diminution de viscosité apparente durant l'augmentation du taux de cisaillement) peuvent être très utile dans différentes applications, par exemple dans les injections, pour les bétons projetés ou pompés, où on cherche des mélanges qui seront peu visqueux pendant la mise en place pour faciliter les travaux, mais qui vont reprendre leur viscosité après ce qui empêchera la séparation des constituants et assurera de bonnes propriétés du matériau durci.

Le coulis fabriqués avec l'agent colloïdal Fosroc et le naphthalène est plus visqueux à bas et à haut taux de cisaillement, mais, par contre, plus fluide qu'avec la mélamine. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.3. Les coulis étaient fluides seulement quelques minutes après le malaxage, ils ont perdu très rapidement leur fluidité, ce qui a empêché la réalisation des essais. Pour avoir une fluidité satisfaisante nous avons malaxé trois fois pendant trois minutes ces coulis: la première fois pour homogénéiser le mélange et faire les essais de mini-slump et au cône Marsh, la deuxième fois pour faire les essais au viscosimètre et de ressuage forcé et la troisième fois pour faire l'essai de lessivage. C'est sûr que ces remalaxages ont eu les effets sur les résultats obtenus de la pâte fraîche, mais on était obligé à les faire pour rendre possible l'exécution des essais. Après le troisième malaxage le mélange est resté longtemps fluide. (Nous avons aussi essayé d'augmenter le temps de malaxage à 5 minutes au lieu 3 minutes mais le mélange après malaxage était dans le même état).

Dans le mélange avec la mélamine, le Fosroc n'a pas montré les effets décrits ci-dessus. Donc, il s'agit d'une sorte d'incompatibilité entre l'agent colloïdal Fosroc et le naphthalène.

TABLEAU 4.3 - VISCOSITÉ ET FLUIDITÉ AU CÔNE MARSH POUR LES COULIS AVEC FOSROC

| | Fosroc - naphthalène | Fosroc - mélamine |
|----------------------------|----------------------|-------------------|
| Visc.app.5,1s-1 (Pa.s) | 1,904 | 0,802 |
| Visc.app.510s-1 (Pa.s) | > 0,300 | 0,105 |
| Temps d'écoul.(s) à 5 min. | 59,5 | 145 |

Il est important de noter que la compagnie qui produit Fosroc le recommande en combinaison avec le naphthalène pour certains travaux (ex. bétonnage rapide dans les excavations dans les tunnels) justement à cause de cette propriété de produire un béton gélatineux presque instantanément après la mise en place (32).

Les résultats de temps d'écoulement au cône Marsh ont montré une certaine dépendance (Figure 4.8) de la viscosité apparente à 510 s^{-1} (300 rpm) mesurée à l'aide du rhéomètre selon la relation suivante proposée par Khayat et Yahia (44):

$$T \text{ (s)} = 29,2 - 725,9 \mu_{300\text{rpm}} / \text{Ln}(\mu_{300\text{rpm}}).$$

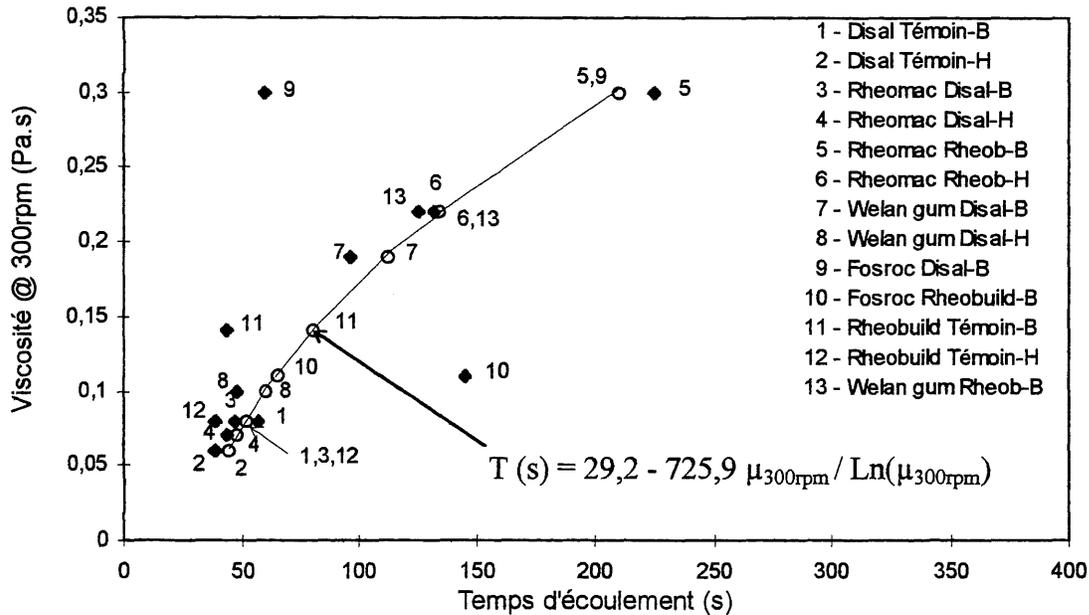


Figure 4.8 - Relation entre le temps d'écoulement à 5 minutes et la viscosité apparente à 300 t/min

Les coulis les plus éloignés de la courbe de tendance sont ceux fabriqués avec l'agent colloïdal Fosroc. On peut voir que sans ces coulis les autres suivent très bien la relation proposée.

Selon Khayat et Yahia (44) il y a également une relation entre la viscosité apparente à taux de cisaillement de $5,1 \text{ s}^{-1}$ et le seuil de cisaillement et qui suit:

$$\tau_0 = -0,19 + 5,5 \mu_{3\text{rpm}}$$

τ_0 : seuil de cisaillement (Pa)

$\mu_{3\text{rpm}}$: viscosité apparente à 3 t/min (Pa.s)

Sur la figure 4.9 on peut voir encore une fois que les coulis suivent assez bien la relation proposée. Donc, plus grande est la viscosité d'une matière, plus grande est la force nécessaire pour son écoulement.

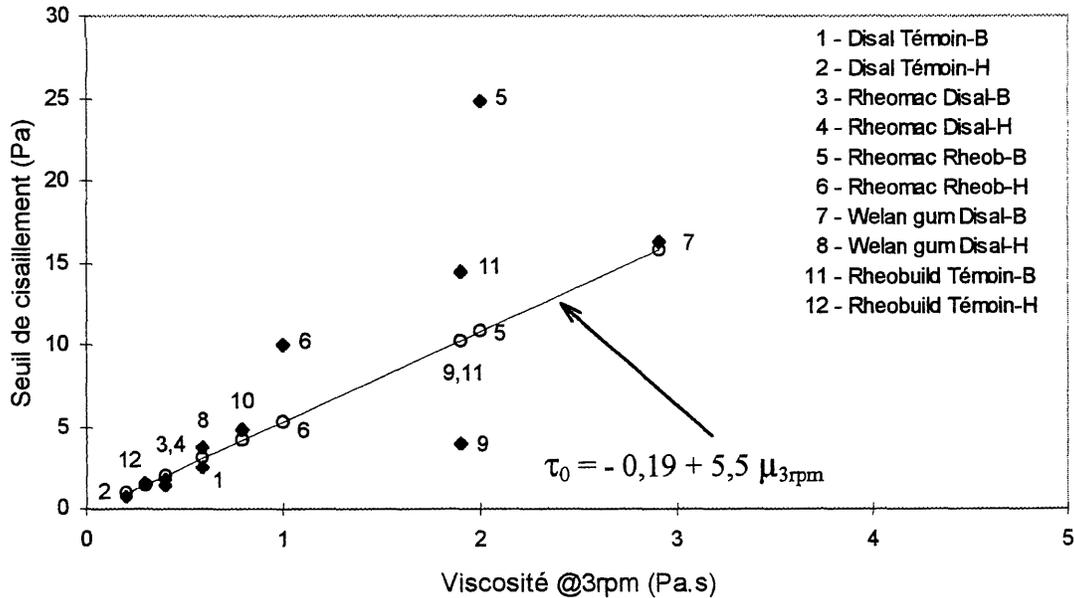


Figure 4.9 - Relation entre le seuil de cisaillement et la viscosité apparente à 3 t/min

4.1.2 Analyse des résultats de stabilité

4.1.2.1 Lessivage

Les résultats d'essai de lessivage sont illustrés sur la figure 4.10. Parmi les coulis ayant les mêmes valeurs de mini-slump il est évident que les mélanges contenant les agents colloïdaux ont eu des pertes de masse moins grandes que les mélanges de contrôle (sans agents colloïdaux), ce qui prouve l'efficacité des agents colloïdaux comme agents antilessivage. Nous pouvons remarquer cet effet sur le lessivage dans les coulis contenant la gomme de welan et du naphthalène. L'addition de 0,025 % à 0,055 % de gomme de welan diminue le lessivage de 12,4 % à 7,3 % (la quantité de superplastifiant est la même, 1,6 %). Aussi, les coulis du groupe B (avec plus d'agent colloïdal, mini slump de 120 ± 5 mm) ont été

moins lessivés que les coulis du groupe H (avec moins d'agent colloïdal, mini slump de 140 ± 5 mm).

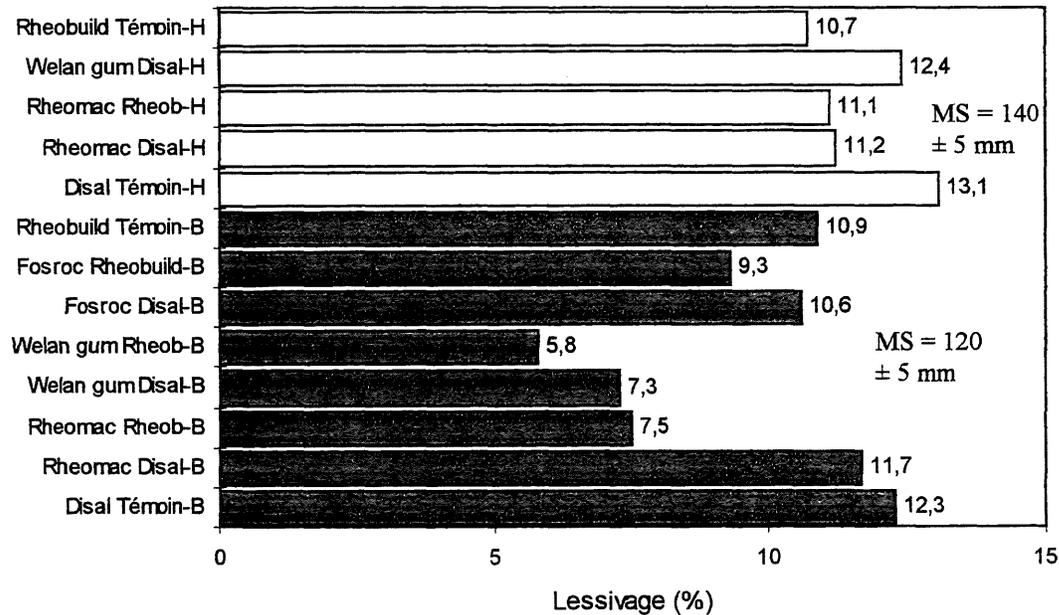


Figure 4.10 - Résultats des essais de lessivage

La gomme de welan a donné une bonne stabilité au lessivage même dans le coulis avec la mélamine (Rheobuild). La valeur du lessivage est même la plus faible (5,8 %) parmi celles des 13 coulis. Le coulis contenant l'agent colloïdal Rheomac et Rheobuild du groupe B a montré une bonne résistance au lessivage (7,5 %) tandis que le même coulis du groupe H a eu la résistance au lessivage au niveau de son témoin (11,1 % et 10,7 %, respectivement). Les coulis contenant le même agent colloïdal et du Disal n'ont pas montré une bonne stabilité dans les deux groupes. Leurs valeurs de lessivage sont de 11,7 % pour le groupe B et de 11,2 % pour le groupe H. Les coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc n'ont également pas montré une bonne stabilité au lessivage, mais par rapport aux témoins correspondants elle est améliorée (10,6 % en comparant avec 12,3 % dans le coulis avec Disal et 9,3 % en comparant avec 10,9 % dans le coulis avec Rheobuild).

Les résultats de lessivage présentent une relation avec la viscosité apparente à $5,1 \text{ s}^{-1}$ (Figure 4.11) et avec le seuil de cisaillement (Figure 4.12). Les valeurs marquées "théoriques"

sur la figure 4.11 sont calculées selon la formule ci-dessous présentée par Khayat et Yahia (44) :

$$\text{Lessivage (\%)} = 17,8 - 7,7 \times \sqrt{\mu_{3\text{rpm}}}$$

où $\mu_{3\text{rpm}}$ représente la valeur de la viscosité apparente à taux de cisaillement de 3 t/min. On remarque que les coulis (sauf ceux marqués 11 et 9) suivent très bien cette relation.

Avec l'augmentation du seuil de cisaillement le lessivage diminue, comme c'est montré sur la figure 4.12. Nous avons encore utilisé une relation trouvée par Khayat - Yahia (44) comme la référence. En regardant les figures 4.11 et 4.12 on peut dire que pour prédire la stabilité il est toujours préférable de l'évaluer à partir des résultats de la viscosité qu'à partir du seuil de cisaillement ou du diamètre d'étalement au mini slump parce que les résultats sont moins dispersés.

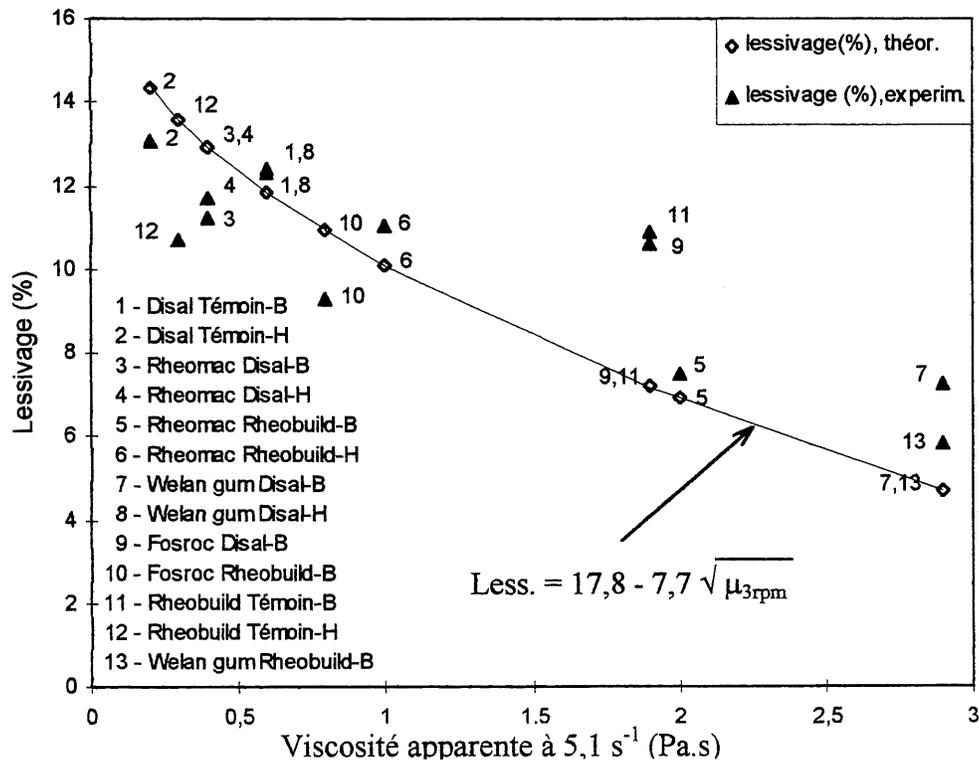


Figure 4.11 - Relation entre le lessivage et la viscosité apparente à taux de cisaillement de $5,1 \text{ s}^{-1}$

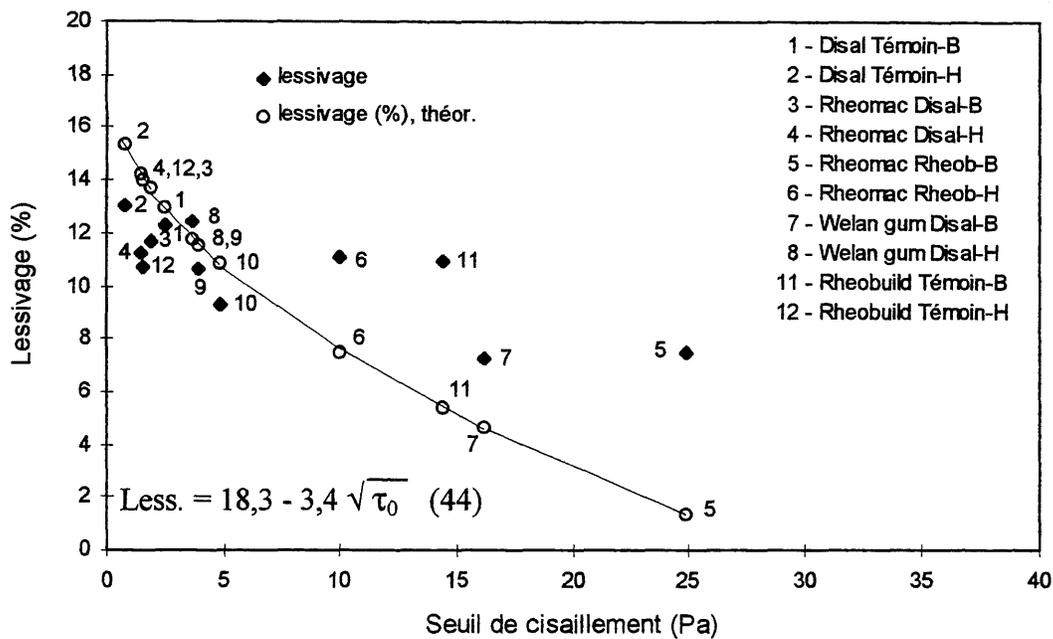


Figure 4.12 - Relation entre le seuil de cisaillement et le lessivage

En examinant les résultats des essais de stabilité on peut remarquer que les coulis les plus visqueux sont les moins lessivés. Donc, dans ces coulis il y a moins d'eau libre qui peut migrer entre les grains du ciment. Aussi, les chaînes des polymères s'associent ou développent des forces d'attraction entre elles ce qui empêche les pertes d'eau lors de l'essai.

Les molécules des agents colloïdaux peuvent être adsorbées sur les grains de ciment et former une espèce de ponts entre eux. Les grains de ciment sont retenus avec ces liaisons dans le mélange pendant le contact avec l'eau ce qui empêche leur séparation de la pâte. Donc, on peut effectuer la mise en place sous l'eau sans immixtion de l'eau.

Il est important de noter que ces coulis avaient le même diamètre d'étalement au mini-cône (de 120 ± 5 mm ou de 140 ± 5 mm) que les coulis beaucoup moins stables, donc en ajoutant un agent colloïdal on peut avoir un coulis stable et de fluidité voulue.

4.1.2.2. Ressuage forcé

Les essais de ressuage forcé (Figure 4.13) ont montré des résultats semblables à ceux du lessivage. Les coulis-témoins (sans agents colloïdaux) (sauf le coulis avec Disal du groupe H, ce qui sera expliqué plus tard) ont eu les plus grandes quantités d'eau ressuées.

Les coulis les plus stables dans les essais de lessivage ont montré encore dans cet essai la plus grande stabilité. Ce sont les couples Rheomac-Rheobuild et la gomme de welan contenant du Disal et du Rheobuild qui donnent aussi les coulis les plus visqueux à bas et haut taux de cisaillement. Le coulis contenant du Rheomac et du Disal n'a pas montré une bonne stabilité. Les deux coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc (avec mélamine et naphtalène) ont montré une bonne stabilité.

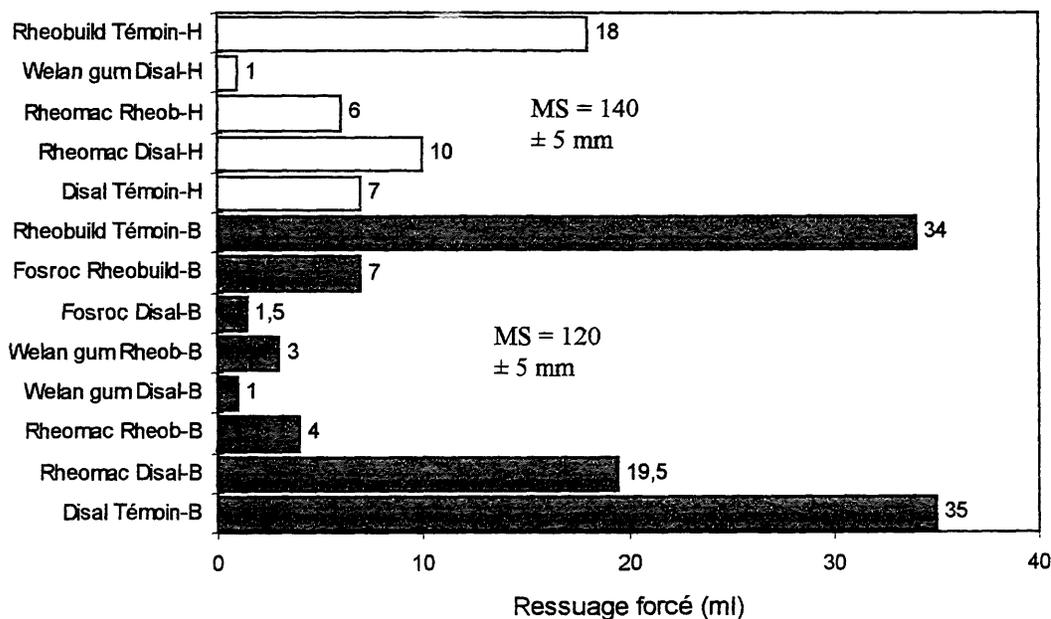


Figure 4.13 - Résultats de ressuage forcé

En comparant les coulis témoins et les coulis contenant du Rheomac et du Disal (qui étaient peu visqueux) dans les groupes B et H on peut remarquer que les mélanges H sont plus stables que les mélanges B. C'est probablement dû à l'effet des superplastifiants sur la

dispersion des grains de ciment. Grâce aux quantités importantes de superplastifiant dans les coulis H, les grains de ciment sont plus dispersés et quand on applique la pression sur un tel coulis les grains de ciment se compactent plus facilement que dans le cas des coulis B, ce qui donne une imperméabilité plus faible et une quantité d'eau ressué plus petite. Ceci est en accord avec la loi de Darcy selon laquelle :

$$Q = - k A / \mu (dP/dZ)$$

où : Q - quantité de fluide traversant la matière

k - coef. de perméabilité de la matière à travers laquelle le fluide coule

A - surface de passage

μ - viscosité de la matière

dP/dZ - gradient de pression.

Cette supposition est confirmée en regardant les résultats obtenus sur les coulis contenant de la gomme de welan et du naphthalène. Dans les deux groupes on a eu la même quantité de superplastifiant (1,6 %) et différentes quantités d'agent colloïdal (0,025 % et 0,055 % par rapport à la masse du ciment). Mais dans les deux cas on a eu la même quantité d'eau ressuée (1 mL). En même temps ils représentent les mélanges qui sont les moins ressués. Le naphthalène a montré aussi de bons résultats de ressuage forcé avec l'agent colloïdal Fosroc, mais pas avec le Rheomac. Ceci montre l'importance du choix de superplastifiant et d'un agent colloïdal compatible pour avoir les effets désirables et éviter ceux non-désirables.

En observant les quantités d'eau ressuées dans les mélanges sans agent colloïdal on peut remarquer que les mélanges avec moins de superplastifiants (0,5 % de Disal et 0,6 % de Rheobuild) ont les quantités d'eau ressuées les plus grandes, ce qui est probablement due au fait que ces quantités de superplastifiants ne suffisaient pas pour disperser les grains de ciment pour avoir un bon compactage. Donc, il y a une floculation des grains, ce qui augmente l'espace intergranulaire et la perméabilité d'un tel coulis à l'état frais.

Nous pouvons donc conclure que les meilleurs résultats de ressuage forcé sont dus soit aux agents colloïdaux, soit aux superplastifiants. Les agents colloïdaux par leur mode d'action (rétention de l'eau libre) constituent un mélange visqueux ce qui empêche l'eau de sortir. Les superplastifiants dispersent les grains de ciment et constituent un mélange bien compacté pendant l'application de la pression, ce qui empêche également l'eau de sortir.

4.1.3 Temps de prise

Les résultats des temps de prise initiale et finale sont présentés dans les figures 4.14 et 4.15, respectivement. Les mélanges de contrôle, c'est-à-dire sans agents colloïdaux présentent les temps de prise initiaux les plus courts et avec des quantités de superplastifiant plus faibles que dans les mélanges avec agents colloïdaux. Dans le groupe B ces temps de prise initiaux sont 7,3 heures pour le coulis avec le naphtalène et 7,1 heures pour le coulis avec la mélamine et dans le groupe H de 11,3 heures et de 9,3 heures, respectivement.

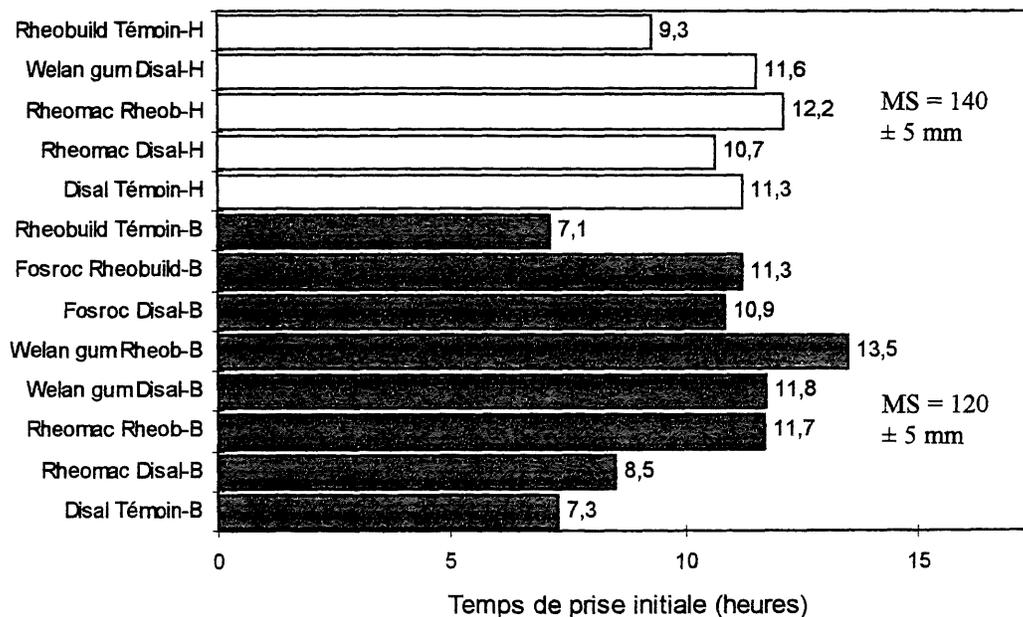


Figure 4.14 - Résultats du temps de prise initiale des coulis

Malgré que dans les coulis avec naphthalène il y avait moins de superplastifiant ces coulis ont eu les temps de prise les plus longs, ce qui est dû au type de superplastifiant, étant donné qu'il a été déjà prouvé que les naphthalènes retardent plus la réaction d'hydratation que les mélamines.

Parmi les mélanges contenant des agents colloïdaux, le temps de prise initiale le plus long dans les deux groupes a été enregistré dans le mélange contenant de la gomme de welan et de la mélamine (13,5 h), il est suivi par les coulis contenant du Rheomac et de la mélamine (11,7 h dans le groupe B et 12,2 h dans le groupe H) et les mélange contenant de la gomme de welan et du naphthalène (11,8 h dans le groupe B et 11,6 h dans le groupe H). Ces coulis ont présenté dans les essais précédents une viscosité élevée à bas et haut taux de cisaillement et une meilleure stabilité. En comparant les coulis contenant la même quantité de naphthalène de 1,6 % et de quantités différentes de la gomme de welan, de 0,025 % et de 0,055 %, nous remarquons que dans les deux coulis le temps de prise est de 11,6 et de 11,8 h, respectivement, c'est-à-dire que les temps de prise sont affectées par la présence de superplastifiant seulement.

Si on compare le coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild du groupe B (1,0 % de superplastifiant) et le coulis contenant du Rheobuild seulement (1,1 %) on remarque que les temps de prise initiaux sont différents (11,7 heures et 9,3 heures, respectivement). Donc, il y a aussi un effet retardateur de cet agent colloïdal lorsqu'il est combiné avec la mélamine. Dans le cas du naphthalène nous avons l'effet contraire. Le coulis contenant le même agent colloïdal Rheomac et Disal du groupe H (en quantité de 1,1 %) a un temps de prise initiale plus court que le coulis contenant du Disal seulement (en quantité de 1,0 %) sans agent colloïdal (10,7 heures en comparant avec 11,3 heures). Donc, dans ce cas l'effet retardateur de l'agent colloïdal n'est pas marqué et on peut même dire qu'il a un effet accélérateur.

Pour le temps de prise finale les résultats (Figure 4.15) sont semblables. Ce sont encore les coulis-témoins qui ont eu le temps de prise finale plus court que les coulis contenant des agents colloïdaux. Les différences entre les temps de prise finale sont moins

grandes dans le groupe H que dans le groupe B et elles vont de 10,8 heures (coulis contenant du Rheobuild seulement) à 14 heures (coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild).

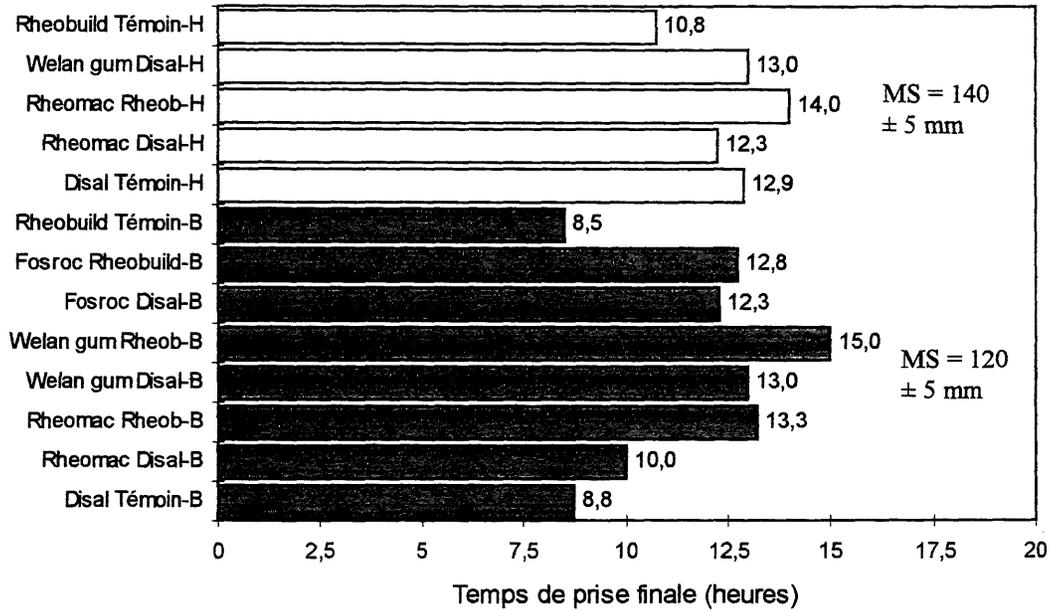


Figure 4.15 - Résultats du temps de prise finale

Dans le groupe H les temps de prise les plus longs ont été obtenus avec les deux coulis contenant les plus grandes quantités de superplastifiant (coulis avec de la gomme de welan et Disal qui a eu une quantité de 1,6 % de superplastifiant et coulis avec Rheomac et Rheobuild avec 1,8 % de superplastifiant).

Les différences dans le groupe B vont de 9,5 heures (coulis avec Rheobuild seulement) jusqu'à 15 heures (coulis avec de la gomme de welan et Rheobuild) et ne sont pas nécessairement reliées aux quantités de superplastifiant (coulis avec Rheobuild et Rheomac qui avait seulement 1,0 % de superplastifiant a eu le temps de prise finale de 13,3 heures ce qui est très retardé par rapport au coulis avec Rheobuild seulement dans le groupe H qui avait 1,1 % de superplastifiant et le temps de prise finale de 10,8 heures).

4.1.4. Calorimétrie

Pour cet essai nous avons comparé la chaleur libérée pendant les 24 premières heures d'hydratation des 12 mélanges étudiés ainsi que de 2 mélanges supplémentaires, l'un contenant de la gomme de welan et du Rheobuild (la mélamine) et l'autre sans adjuvants chimiques qui est appelé le témoin absolu.

En regardant les courbes d'analyse calorimétrique dans la figure 4.16 (groupe B) et 4.17 (groupe H), on peut observer les différences entre la longueur des périodes dormantes et les quantités de chaleur libérée pendant les 24 premières heures d'hydratation. Nous remarquons aussi que les différences sont beaucoup plus importantes dans le groupe de coulis à faible fluidité (groupe B) que dans le groupe à haute fluidité (groupe H). Ces effets sont plus visibles sur les courbes de flux thermiques montrés dans les figures 4.18 (groupe B) et 4.19 (groupe H). On y voit les différences entre les longueurs de période dormante et entre les amplitudes de pic maximal (montrées aussi dans les tableaux 4.4 et 4.5) et entre les pentes des courbes, c'est-à-dire entre les vitesses de prise des pâtes.

Les différences au niveau de la durée des périodes dormantes peuvent être principalement attribuées à leur contenu en superplastifiant, mais aussi à un effet retardateur des agents colloïdaux mieux visible sur les figures 4.20 et 4.21. On remarque aussi que l'effet retardateur des superplastifiants est plus marqué dans les coulis contenant un naphthalène que ceux qui contiennent une mélamine. On peut le voir en particulier dans les coulis qui contiennent le superplastifiant Rheobuild, sans agent colloïdal qui présentent les périodes dormantes les plus courtes dans les deux groupes, B et H. Les coulis contenant du superplastifiant Disal (naphthalène) et sans agent colloïdal ont eu la période dormante la plus longue, surtout le coulis contenant 1 % de superplastifiant.

Parmi les coulis contenant des agents colloïdaux on peut remarquer que les coulis les plus visqueux dans les deux groupes ont les amplitudes des courbes de flux thermique les plus faibles. Dans le groupe H, ce sont les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild, et de la

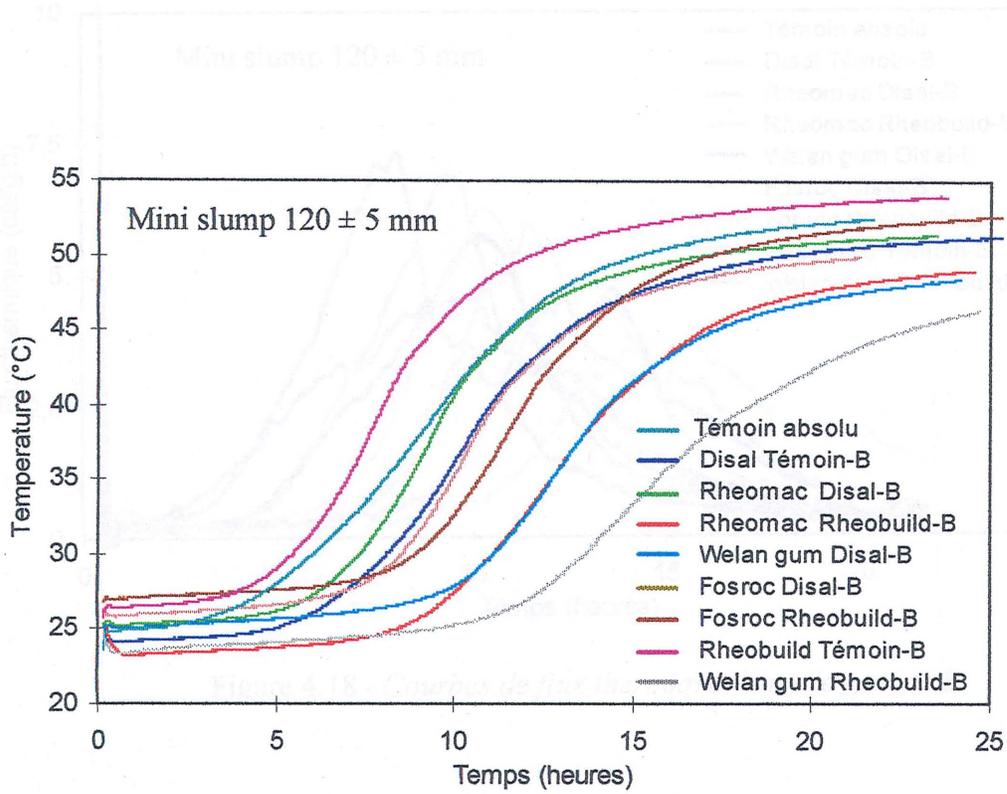


Figure 4.16 - Courbes de chaleur d'hydratation des coulis dans le groupe B

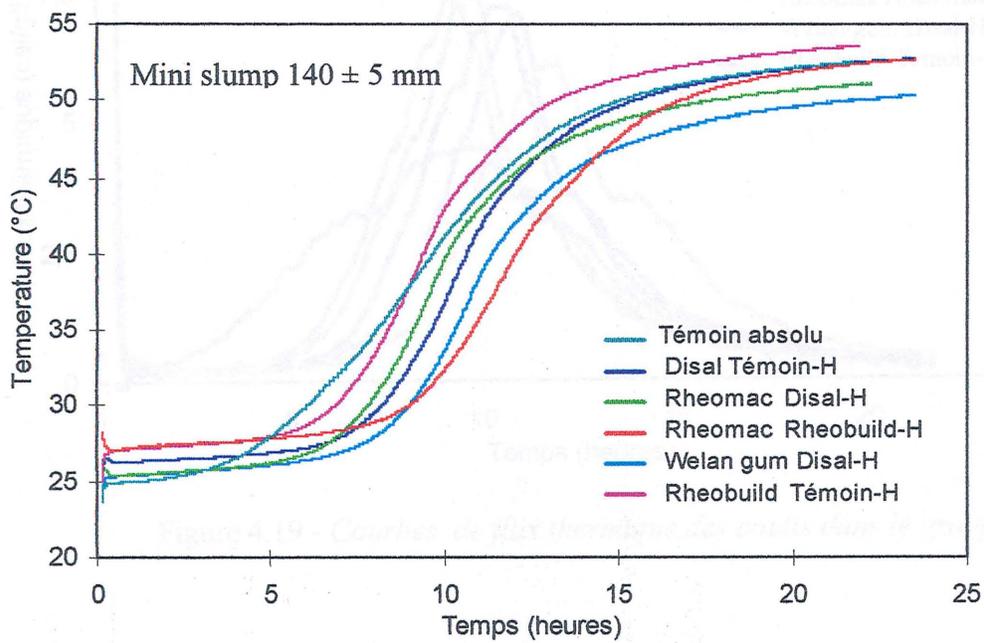


Figure 4.17 - Courbes de chaleur d'hydratation des coulis dans le groupe H

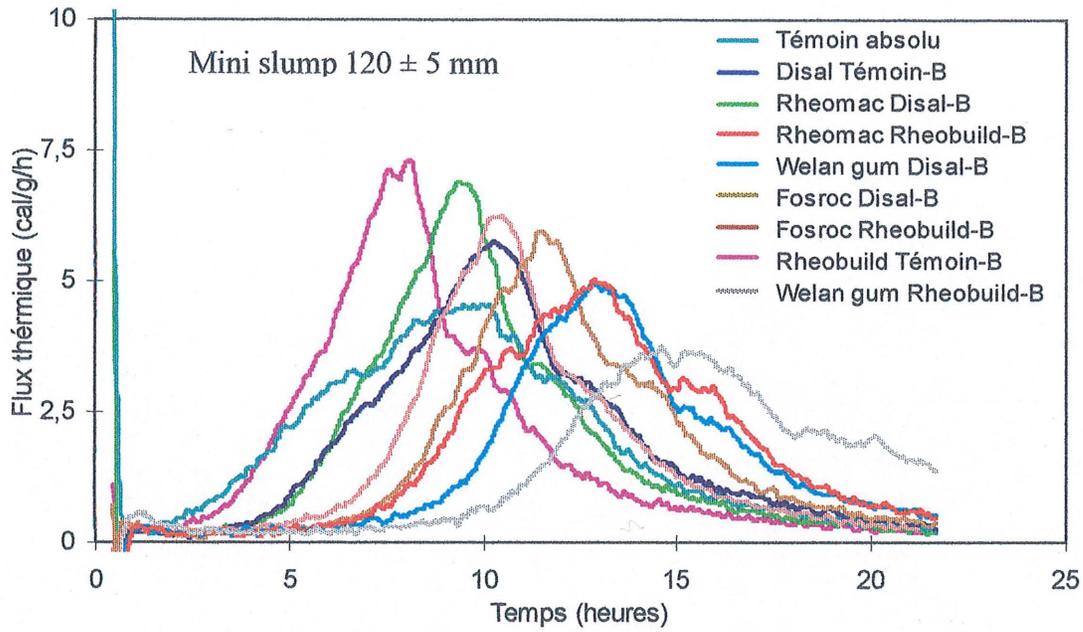


Figure 4.18 - Courbes de flux thermiques dans le groupe B

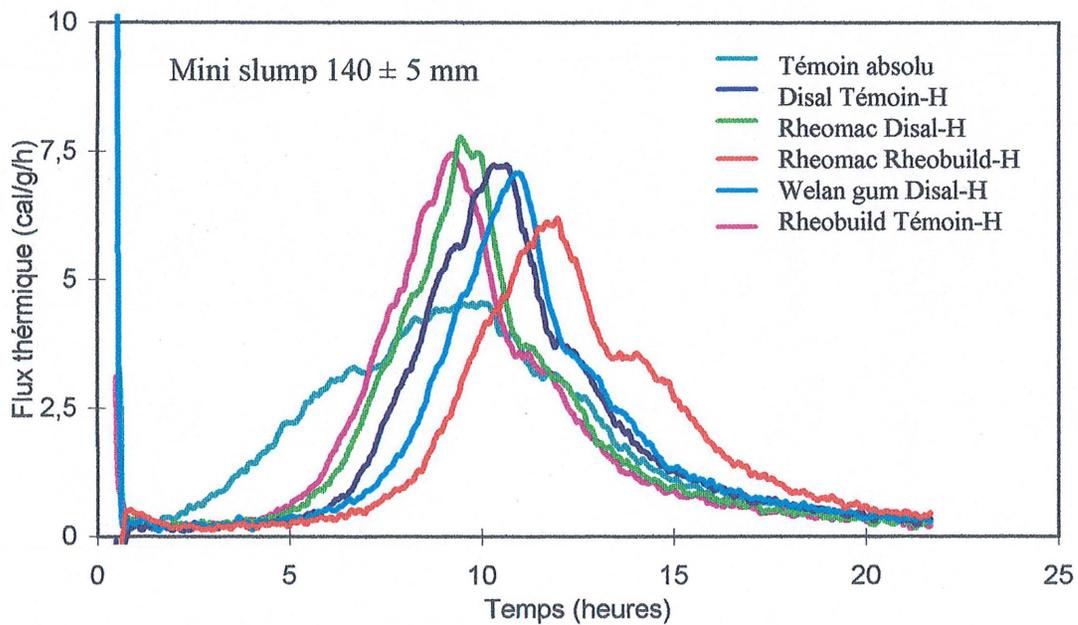


Figure 4.19 - Courbes de flux thermique des coulis dans le groupe H

TABLEAU 4.4 - VALEURS DE LA PÉRIODE DORMANTE ET DU FLUX MAXIMAL DES COULIS DANS LE GROUPE B

| groupe B | pér. dorm. (h) | flux max. (cal/g/h) |
|---|----------------|---------------------|
| Disal Témoin (0,5 %) | 3 | 5,7 |
| Rheomac (600ml/100kg C) - Disal (0,8 %) | 3,5 | 7 |
| gomme de welan (0,055%) - Disal (1,6 %) | 6 | 5 |
| Fosroc (0,12 %) - Disal (1,5 %) | 4,5 | 6,2 |
| Rheobuild Témoin (0,6 %) | 2 | 7,3 |
| Rheomac (600ml/100kg C) - Rheobuild (1,0 %) | 5,5 | 5 |
| gomme de welan (0,055%) - Rheobuild (1,6 %) | 7 | 3,8 |
| Fosroc (0,12 %) - Rheobuild (1,8 %) | 5,5 | 5,9 |
| Témoin absolu (0 % AC; 0 % SP) | 1 | 4,5 |

TABLEAU 4.5 - VALEURS DE LA PÉRIODE DORMANTE ET DU FLUX MAXIMAL DES COULIS DANS LE GROUPE H

| groupe H | pér. dorm. (h) | flux max. (cal/g/h) |
|---|----------------|---------------------|
| Disal Témoin (1,0 %) | 5 | 7,2 |
| Rheomac (300ml/100kg C) - Disal (1,1 %) | 4 | 7,9 |
| gomme de welan (0,025%) - Disal (1,6 %) | 4,5 | 7 |
| Rheobuild Témoin (1,1 %) | 4 | 7,5 |
| Rheomac (300ml/100kg C) - Rheobuild (1,8 %) | 5 | 6,1 |
| Témoin absolu (0 % AC; 0 % SP) | 1 | 4,5 |

gomme de welan et du Disal. Dans le groupe B, ces coulis sont les deux contenant de la gomme de welan (l'un avec du Disal et l'autre avec du Rheobuild) et le coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild. En même temps on peut aussi remarquer que ces mélanges présentent un lent dégagement de chaleur qui correspond à un début de précipitation de la portlandite ralenti. Les courbes commencent à monter très lentement en comparaison avec les autres, par exemple avec les courbes des coulis sans agent colloïdal. Ceci est visible surtout dans la figure 4.18 qui nous montre les coulis du groupe B. Pour les trois mélanges les plus visqueux (les deux avec de la gomme de welan et le troisième avec Rheomac et Rheobuild) la période dormante semble avoir des valeurs très voisines, tandis qu'on distingue une grande différence dans la vitesse de prise. Un résultat semblable est remarqué dans le groupe H.

L'agent colloïdal Rheomac et le naphthalène donne un coulis peu visqueux et, selon la calorimétrie, ce coulis réagit plus vite lors de la réaction de prise et même plus vite que le naphthalène seul; un effet semblable est remarqué dans l'essai de temps de prise avec l'appareil Vicat.

L'examen des courbes de flux thermique (Figure 4.20) des coulis contenant de la gomme de welan et du Disal qui ont les mêmes quantités de superplastifiant (1,6 % en extrait sec) et des quantités différentes d'agent colloïdal (0,025 % et 0,055 %) montre que ces courbes sont très différentes. Le coulis contenant plus d'agent colloïdal a une période dormante prolongée. En effet, l'intensité de la réaction d'hydratation qui est représentée par la hauteur de l'amplitude maximale est moins marquée dans cette pâte, et la vitesse de précipitation de la portlandite (marquée par la pente de la courbe de flux thermique au début de sa montée) est également retardée par rapport à celle du coulis qui contient moins d'agent colloïdal. Tous ces effets sont encore plus marqués dans la pâte contenant de la gomme de welan et du Rheobuild.

Un effet semblable est montré sur la figure 4.21. Le coulis contenant de l'agent colloïdal a une période dormante plus longue, indiquant que la prise de la pâte est plus graduelle et dure plus longtemps que dans le coulis sans agent colloïdal.

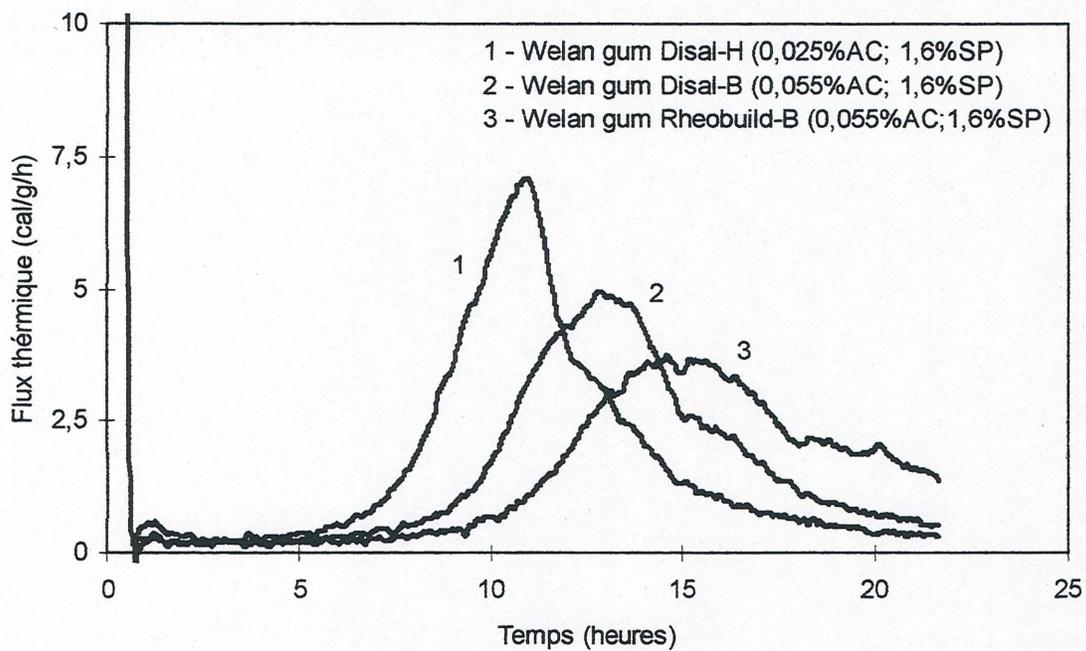


Figure 4.20 - Courbes de flux thermique des coulis avec de la gomme de welan

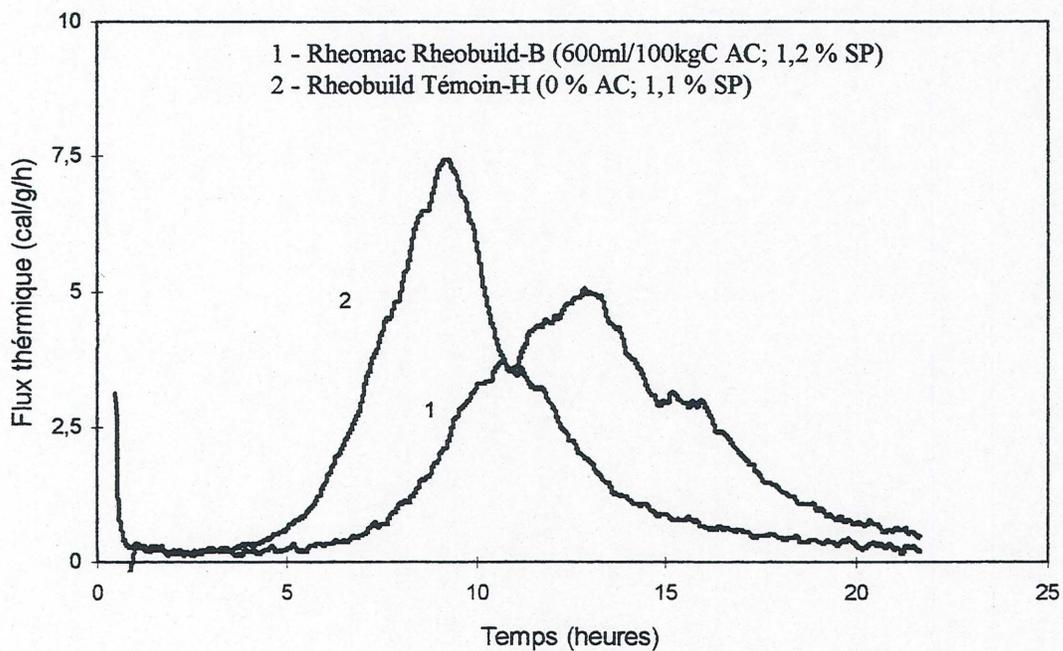


Figure 4.21 - Courbes des coulis avec Rheobuild (avec et sans agent colloïdal)

La précipitation retardée de la portlandite peut être causée par la présence des chaînes de polymères des agents colloïdaux dans la solution. Les chaînes sont enchevêtrées et associées et constituent une sorte de réseau, donc, d'une certaine façon la diffusion des ions est ralentie, ce qui ralentit la dissolution des phases anhydres du ciment, la formation des sites de nucléation et la croissance des cristaux déjà formés.

L'autre effet des agents colloïdaux qu'on peut distinguer sur les graphiques de flux thermique est celui sur la recristallisation de l'ettringite. La recristallisation de l'ettringite est marquée par le troisième pic (7, 45) sur les courbes de flux thermique (qui sur nos graphiques ressemble plus à une bosse). On voit donc que plus le coulis est visqueux, plus la bosse est marquée. Nous montrerons plus loin dans l'analyse des spectres de DRX et dans les observations sur MEB que ces coulis à jeune âge ont des quantités d'ettringite plus grandes que les autres coulis. S'il y a une grande quantité d'ettringite qui se forme il y aura un raidissement et une diminution de la maniabilité dans le temps car l'ettringite consomme beaucoup d'eau ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) ce qui diminue la fluidité de la pâte. Par ailleurs, dans les coulis très visqueux l'ettringite se présente sous forme de longues aiguilles qui établissent des ponts entre les particules et structurent la pâte, tandis que dans les coulis peu visqueux les aiguilles sont courtes et moins nombreuses.

4.1.5. Conductivité

Les résultats des essais de conductivité électrique sur 14 mélanges de notre étude (mélanges d'étude et mélanges contenant de la gomme de welan et du Rheobuild et mélange sans adjuvants chimiques) sont présentés sur la figure 4.22 (groupe B - mini slump de 120 ± 5 mm) et sur la figure 4.23 (groupe H - mini slump de 140 ± 5 mm).

Sur ces deux figures on voit que le coulis sans adjuvant chimique (le témoin absolu) a la conductivité la plus faible parmi des 14 coulis étudiés durant toute la période d'observation.

Il est suivi par les deux témoins (les coulis contenant du superplastifiant et sans agent colloïdal) dans chaque groupe. Nous remarquons aussi que les témoins du groupe H (quantités de superplastifiant plus grandes que dans le groupe B) ont eu des conductivités plus élevées que les témoins du groupe B. C'est probablement la conséquence d'une meilleure dispersion des grains de ciment et de la libération d'une quantité d'eau plus importante emprisonnée entre les grains de ciment. Une surface plus grande des grains se trouve exposée au contact de l'eau et par conséquent il y a plus d'ions qui entrent en solution. Par ailleurs, la conductivité durant la première période de contact entre l'eau et le ciment peut être augmentée par la présence des ions qui proviennent des adjuvants chimiques. Cette quantité d'ions de superplastifiant dans la solution diminue lentement pendant la période dormante et selon les résultats de recherches, la concentration du superplastifiant à la fin de période dormante dans la solution est très faible, la plus grande partie se trouve autour des grains de ciment à l'interface solide - liquide ou est adsorbée sur les grains et les produits d'hydratation (6). Dans la solution il reste donc, les chaînes des agents colloïdaux et les ions provenant de la dissolution des grains de ciment.

Il faut encore souligner qu'il s'agit du même ciment utilisé pour tous les coulis, donc la finesse du ciment, les quantités de phases les plus réactives (C_3A et C_3S) et la forme cristalline de ces phases sont les mêmes. Les différences entre les courbes sont causées seulement par les effets des différents types et des quantités d'adjuvants chimiques utilisées.

Après le premier contact entre l'eau et le ciment, la conductivité électrique augmente lentement jusqu'au pic qui représente le début de la précipitation de la portlandite. Nous remarquons comme cas intéressant dans cette période les coulis contenant l'agent colloïdal Rheomac. Les coulis contenant cet agent colloïdal dans les deux groupes, indépendamment de la sorte et de la quantité de superplastifiant, ont eu une activité plus élevée que les autres coulis jusqu'au point de précipitation de portlandite. En même temps ces coulis ont montré des activités très différentes selon l'analyse calorimétrique. Les coulis contenant du Rheomac et du Disal ont vite réagi tandis que les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild ont réagi plus lentement dans la réaction de prise et durcissement de la pâte. Nous remarquons

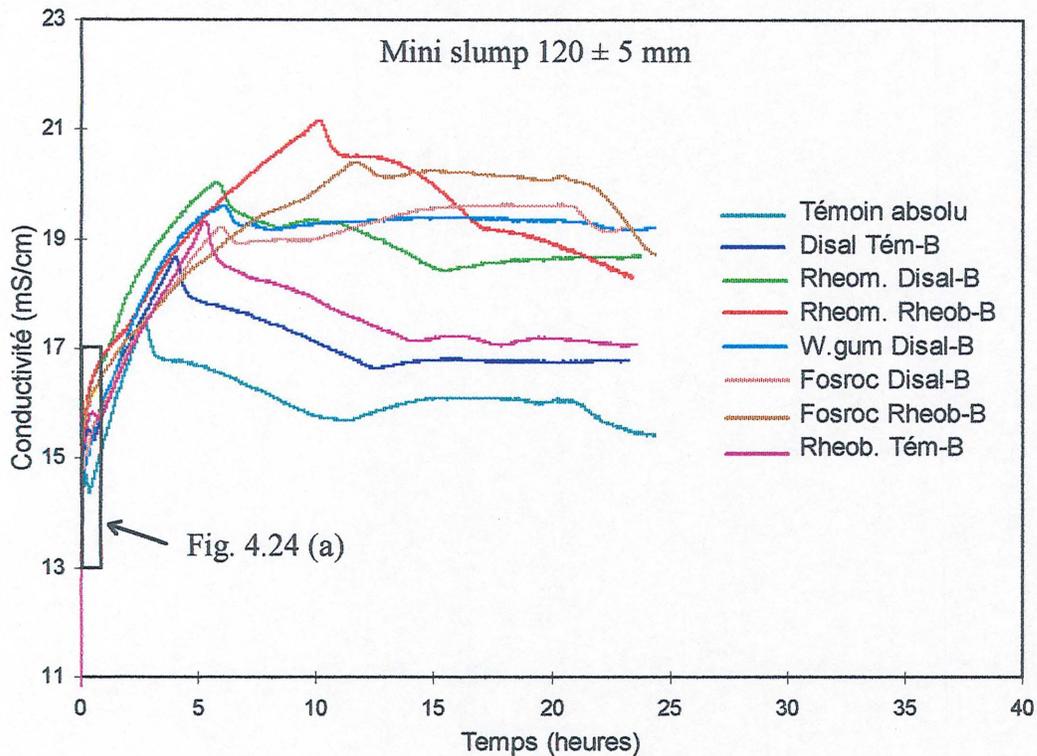


Figure 4.22 - Conductivité électrique des coulis dans le groupe B

entre autre que les coulis contenant du Rheomac et de la mélamine dans les deux groupes présentent les points de précipitation de la portlandite les plus tardifs ce qui confirme les résultats obtenus par calorimétrie. La conductivité élevée dans les solutions contenant du Rheomac pourrait vraisemblablement être due aux ions provenant de cet agent colloïdal.

Il est important de dire qu'on ne peut pas nécessairement établir de relation directe entre les résultats de l'analyse au calorimètre et ceux de l'analyse de la conductivité. L'analyse au calorimètre se fait sur pâte de ciment de rapport E/C = 0,40 dans des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans perte de chaleur vers l'extérieur et les réactions dans la pâte sont accélérées tandis que l'analyse de la conductivité électrique est faite sur une solution de rapport E/C = 2 dans des conditions non-adiabatiques.

Après son deuxième pic, la conductivité électrique de la solution de ciment diminue parce que la vitesse de précipitation est plus grande que la vitesse de dissolution. Dans le

groupe B (Figure 4.22) nous remarquons que les deux coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc maintiennent un niveau constant de conductivité dans la solution pendant cette période et cette activité augmente même dans le mélange contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal jusqu'au moment où tout le gypse est consommé où on remarque d'ailleurs un changement de la pente des courbes. Les coulis contenant de la gomme de welan et du Disal dans les deux groupes présentent aussi une grande conductivité qui est la conséquence de l'importante activité du grand nombre d'ions dans la solution.

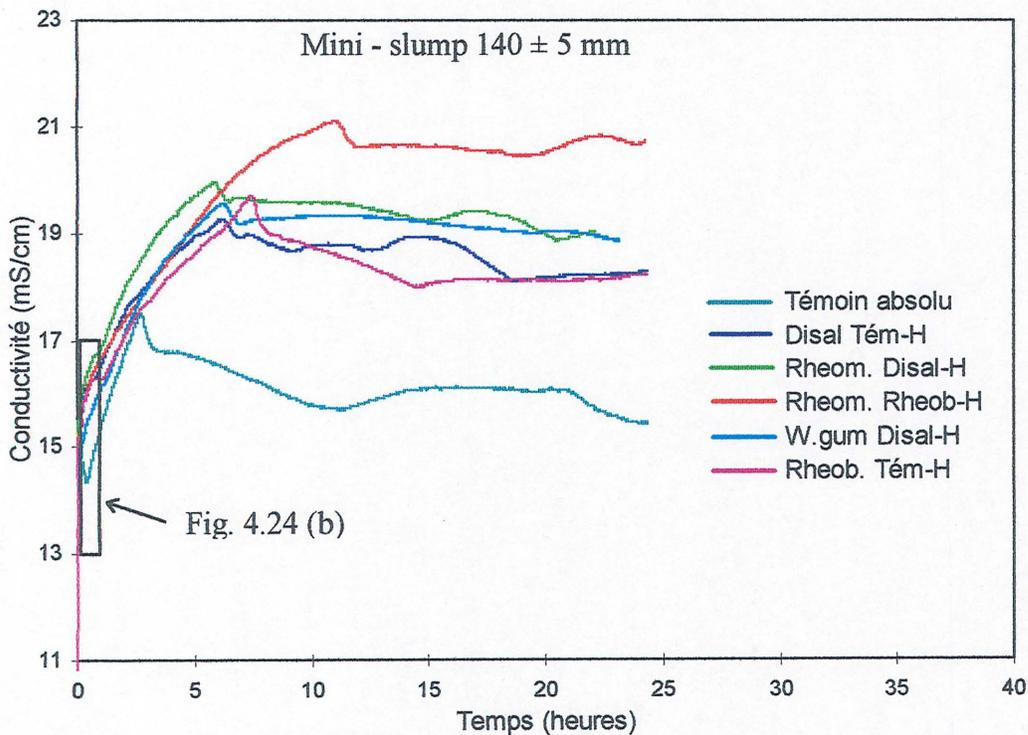


Figure 4.23 - Conductivité électrique des coulis dans le groupe H

Dans le groupe H (le groupe avec la plus petite quantité d'agent colloïdal) l'ordre d'apparition des pics de précipitation de la portlandite est identique à celui des essais calorimétriques sauf pour le mélange qui ne contient que du Rheobuild.

Après quelques minutes de mise en solution du ciment on peut remarquer une baisse rapide de la conductivité électrique sur les courbes du témoin absolu et des témoins du groupe B (Figure 4.24 a). Ce pic est moins remarquable sur les courbes des témoins du groupe H

(Figure 4.24-b) et il est marqué plutôt par un plateau avec une période de conductivité constante. L'existence de ces pics est dû à la précipitation des cristaux du gypse à partir de la solution. On peut relier cet effet avec la dispersion des grains de ciment dans la solution. Dans les coulis qui contiennent une plus petite quantité de superplastifiant les grains de ciment sont moins dispersés et une plus petite surface de C_3A a été exposée au contact de l'eau. Il est possible donc, qu'une quantité d'ions SO_4^{2-} reste en surplus dans la solution et précipite en forme des cristaux de gypse. Dans les coulis - témoins qui contiennent plus de superplastifiant une meilleure dispersion donne plus de C_3A dissout qui réagit avec les ions SO_4^{2-} , il n'y a donc pas de surplus d'ions sulfates et de recristallisation du gypse. Cet effet a aussi été remarqué en fonction de la réactivité du C_3A par certains chercheurs (46).

Sur les courbes des coulis contenant des agents colloïdaux cet effet n'est pas remarqué et la conductivité augmente lentement sans cesse jusqu'au point de précipitation de la portlandite.

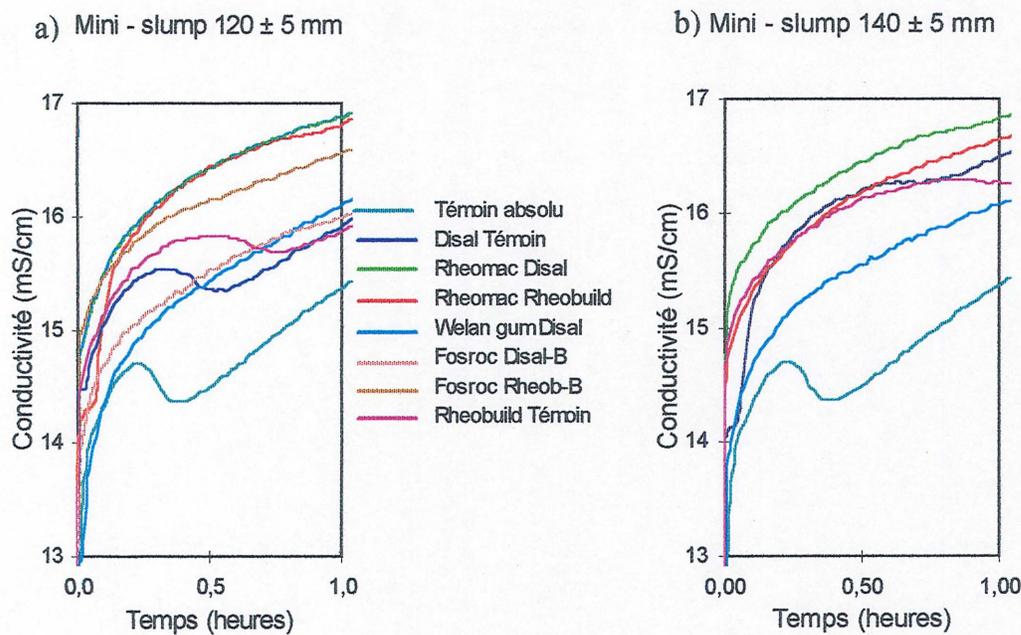


Figure 4.24 - Détails des figures 4.22 et 4.23

4.2. Discussion des résultats d'analyses de la pâte durcie

4.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour évaluer l'influence des agents colloïdaux sur le développement de la réaction d'hydratation, nous avons fait une étude sur pâtes de ciment à l'aide de la diffraction des rayons X. Étant donné que l'analyse par DRX est une méthode qualitative, nous n'avons pas pu tirer beaucoup d'informations sur le taux d'hydratation des différentes pâtes afin de les comparer avec les résultats de l'analyse par ATD-TG. Nous avons toutefois essayé de faire une analyse semi-quantitative des différents produits d'hydratation.

Comme le principal produit d'hydratation du ciment est le gel de C-S-H très peu cristallisé et présenté sur le spectre de DRX sous la forme d'une bosse située entre 28 et 35 °2θ nous avons fait notre analyse sur les constituants les mieux cristallisés de la pâte hydratée.

La portlandite est représentée par plusieurs pics sur le spectre de DRX dont les plus importantes se trouvent à 18 °2θ et à 34 °2θ. Sans étalon inerte il est difficile de faire l'analyse quantitative des pics de la portlandite. Une des raisons de cette difficulté est la formation de grands cristaux de portlandite qui ont une orientation préférentielle. Malgré le broyage très fin de nos échantillons, il est possible que les cristaux de portlandite demeurent trop grands dans la poudre. Nous avons également fait une analyse semi-quantitative des pics de l'alite, de la belite et de l'ettringite.

L'alite et la belite sont représentés par plusieurs pics, les pics caractéristiques (non-confondu avec les autres pics) de l'alite et de la belite sont à 31 et à 33 2θ respectivement. Les pics de l'alite et de la belite devraient disparaître dans le temps en fonction de la vitesse d'hydratation; c'est donc de cette façon que nous avons essayé de comparer les taux d'hydratation des différents coulis. Les résultats sont présentés sur les figures 4.25 (7 jours), 4.26 (28 jours) et 4.27 (90 jours).

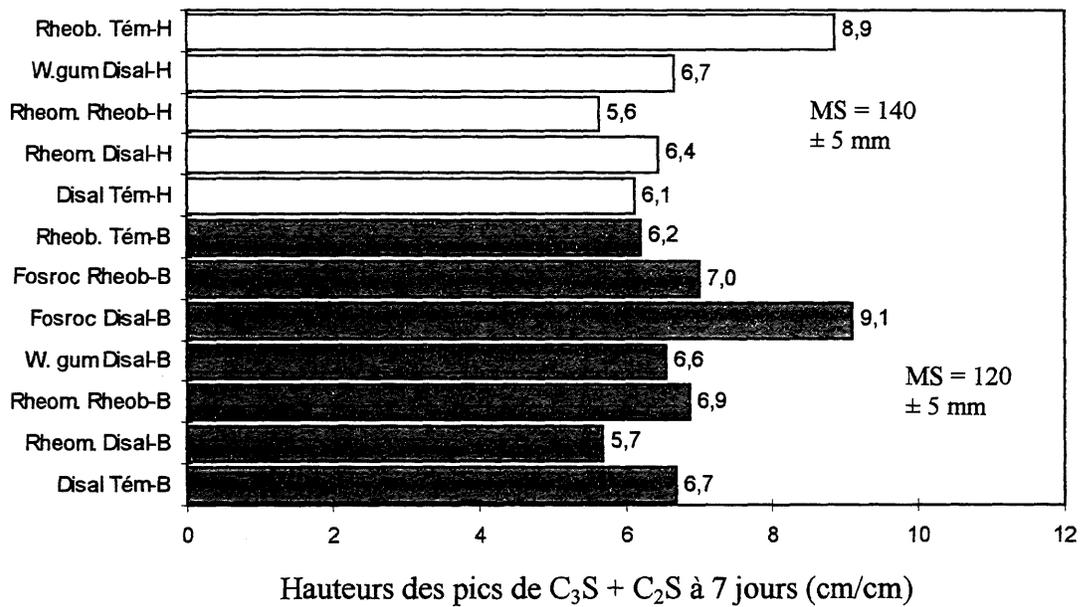


Figure 4.25 - Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 7 jours

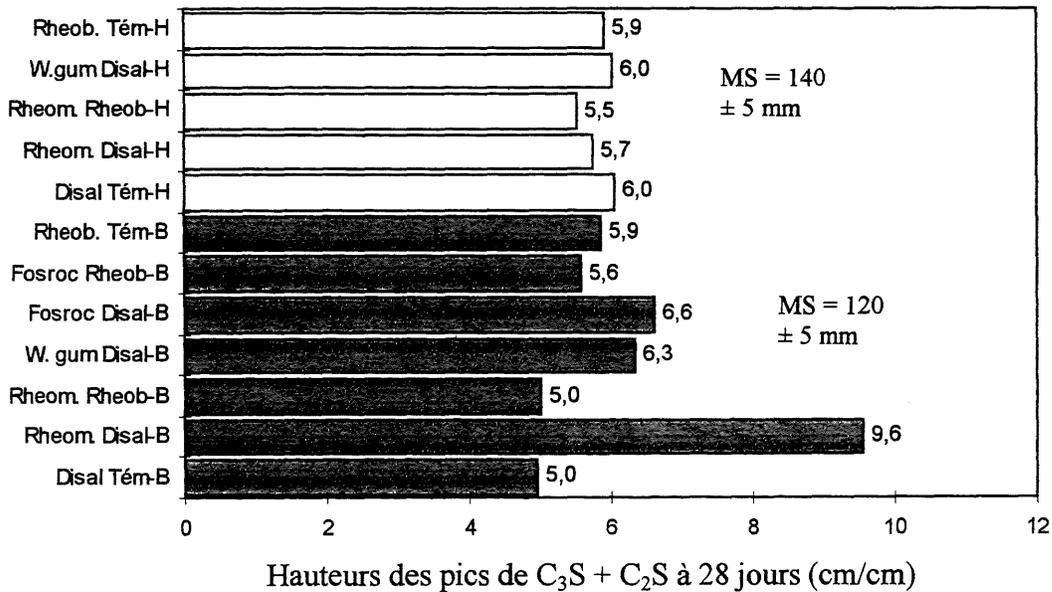


Figure 4.26 - Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 28 jours

Sur les figures 4.25 et 4.26 on peut remarquer que le coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal a eu les pics de $C_3S + C_2S$ les plus importants à 7 et 28 jours, le pic extrêmement grand du coulis contenant du Rheomac et du Disal sur la figure 4.26 peut

être considéré comme étant une erreur (causée probablement par l'effet du broyage). Le coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild (la mélamine) du groupe H et le coulis contenant le même agent colloïdal et du Disal (le naphthalène) du groupe B ont eu les pics les plus petits à 7 jours. À 28 jours le pic du coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild dans les deux groupes est encore parmi les plus petits des 12 coulis étudiés. Il pourrait donc, s'agir d'un taux d'hydratation élevé dans ces coulis à cet âge. Selon l'analyse par DRX le coulis contenant du Disal et sans agent colloïdal du groupe B est également remarquable à cause de son taux d'hydratation élevé à 28 jours. Tous les autres coulis montrent des valeurs qui ne sont pas très différentes.

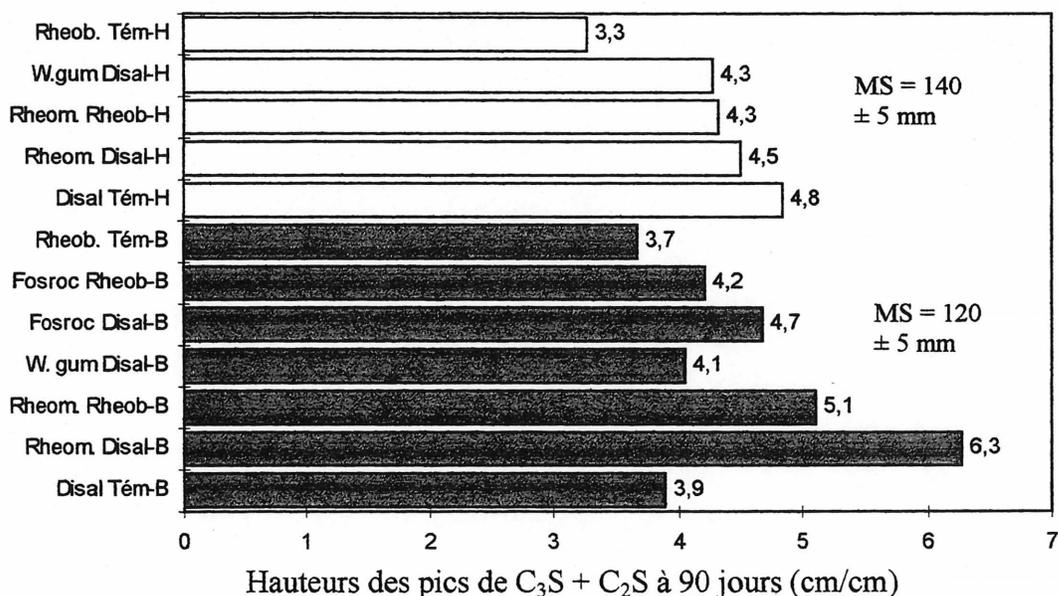


Figure 4.27 - Quantités d'alite et de belite selon l'analyse par DRX à 90 jours

À 90 jours (Figure 4.27) les coulis ayant des valeurs élevées de pics de l'alite et de la belite sont : les coulis contenant du Rheomac et du Disal, le coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild dans le groupe B et le coulis contenant du Disal seulement dans le groupe H. Le coulis contenant du Fosroc et du Disal a encore eu un grand pic. Donc, selon l'analyse par DRX, le coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et le naphthalène a un taux d'hydratation retardé par rapport aux autres coulis. Le coulis contenant du Rheomac et du Disal du groupe B montre un résultat semblable. Les coulis ayant le plus petit nombre de particules non-hydratés sont les coulis contenant Rheobuild seulement dans les deux groupes.

Nous avons essayé de trouver des relations à différents âges entre les pics de la portlandite et les particules non-hydratés présentés par les pics de l'alite et de la belite. Il est clair dans les figures 4.28 - 4.29 - 4.30 qu'il n'existe pas de relations entre les quantités de CH et les particules non-hydratés détectées par l'analyse de DRX.

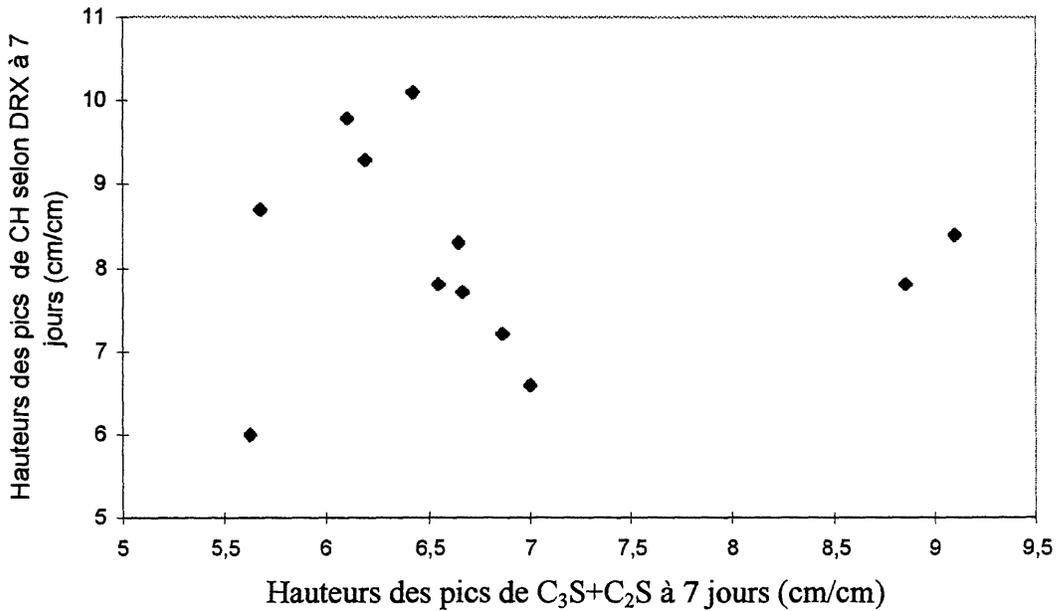


Figure 4.28 - Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 7 jours

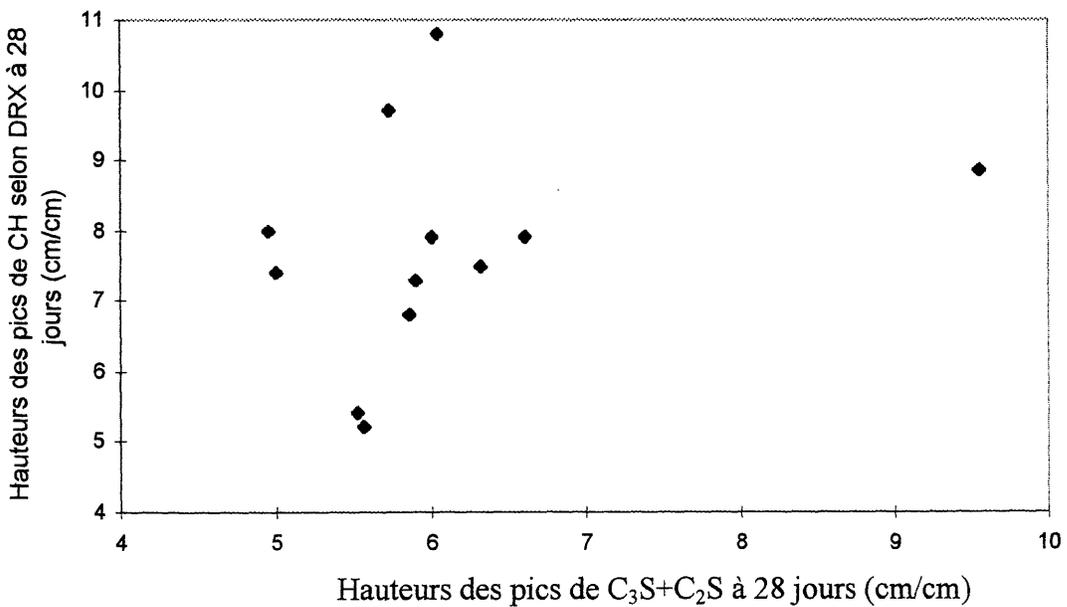


Figure 4.29 - Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 28 jours

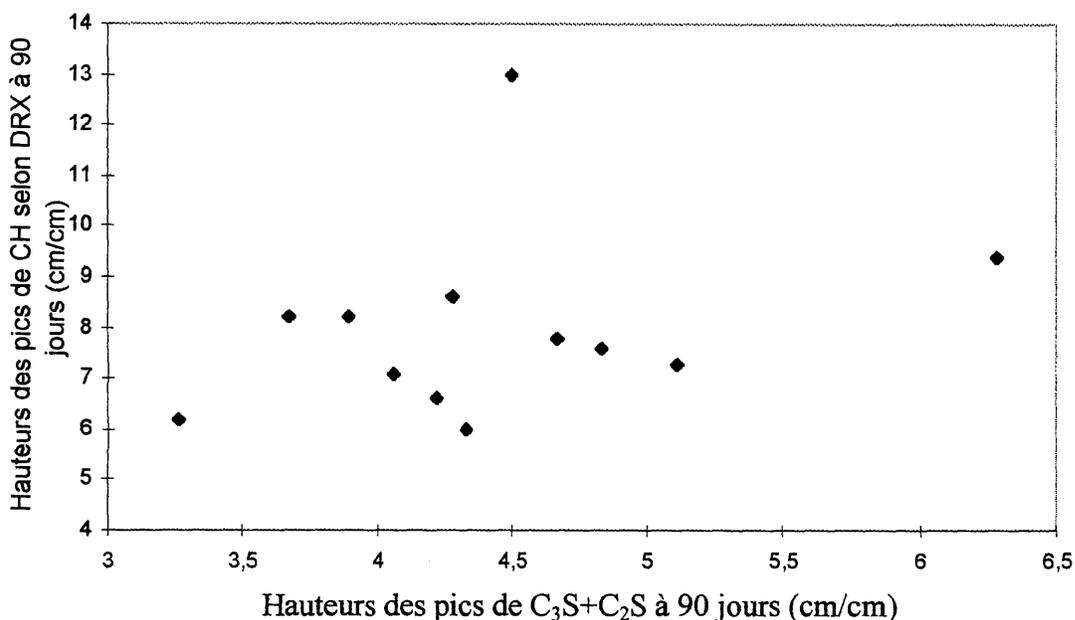


Figure 4.30 - Relation entre CH et la quantité d'alite et de belite à 90 jours

Les résultats d'analyse quantitative des pics d'ettringite sont présentés sur les figures 4.31 (à 7 jours d'hydratation de la pâte), 4.32 (à 28 jours d'hydratation) et figure 4.33 (à 90 jours d'hydratation). L'ettringite a des pics caractéristiques (non-confondus avec les autres pics) à $9^\circ 2\theta$ et à $23^\circ 2\theta$ et nous avons comparé leur moyenne pour éviter l'effet du broyage. Il est intéressant de remarquer que même à l'âge de 90 jours il reste une quantité importante d'ettringite dans la pâte. Habituellement, à 90 jours cette quantité devrait être très faible à cause de la transformation de l'ettringite en monosulfoaluminate.

Si l'on observe les pics d'ettringite à 7 jours (Figure 4.31) et on compare les deux témoins ne contenant pas d'agent colloïdal, l'un avec la mélamine et l'autre avec le naphthalène, on remarque que dans les coulis contenant de la mélamine il y a une quantité d'ettringite plus importante que dans les coulis contenant du naphthalène et ce dans les deux groupes, B et H.

Dans les coulis contenant l'agent colloïdal Rheomac les résultats sont comparables. Selon l'analyse par DRX les pâtes de ciment contenant du Rheomac et du Disal dans les deux

groupes contiennent moins d'ettringite que les pâtes contenant du Rheomac et du Rheobuild. Mais en comparant avec les témoins correspondants ce sont des quantités plus petites ou sensiblement les mêmes.

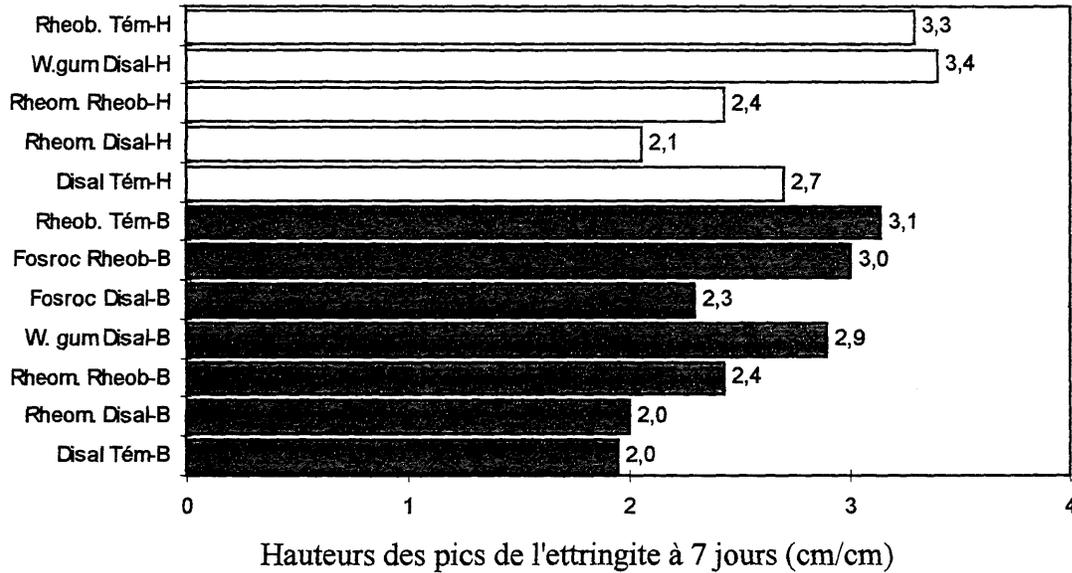


Figure 4.31 - *Quantité d'ettringite selon l'analyse par DRX à 7 jours*

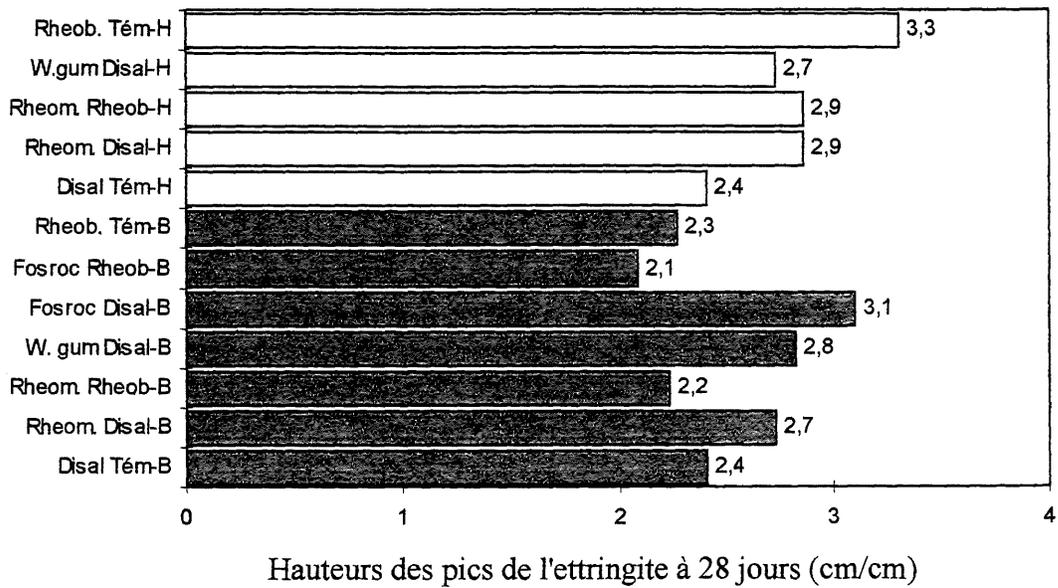


Figure 4.32 - *Quantités d'ettringite selon l'analyse par DRX à 28 jours*

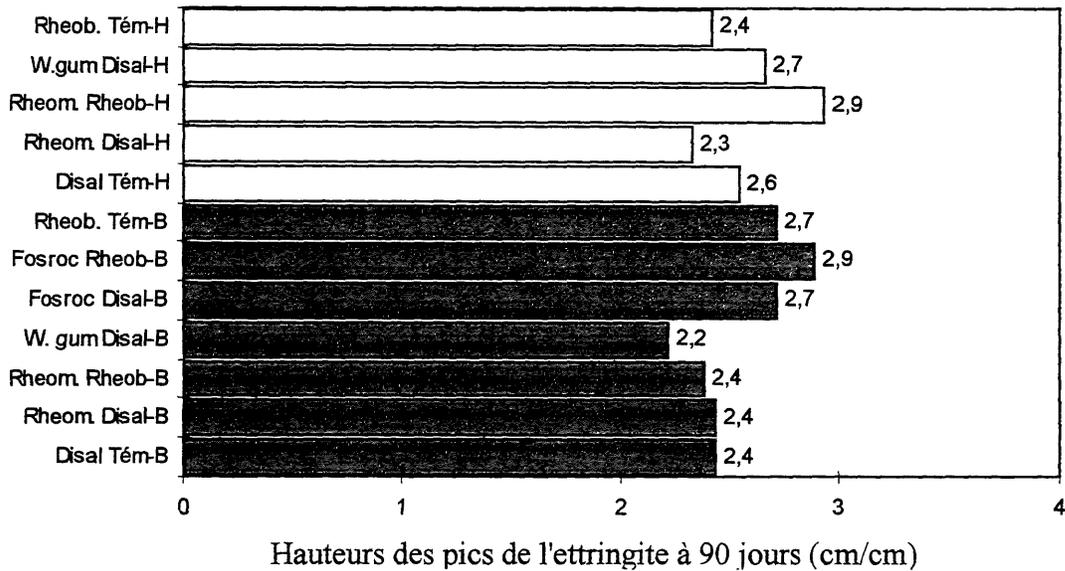


Figure 4.33 - *Quantité d'ettringite selon l'analyse DRX à 90 jours*

Avec la gomme de welan on obtient le contraire. Les coulis qui contiennent de la gomme de welan ont eu des quantités d'ettringite beaucoup plus grandes que les témoins correspondants.

On se souvient que les coulis contenant du Rheomac et du Disal étaient peu visqueux et les coulis contenant de la gomme de welan et Disal ont été très visqueux. Les coulis - témoins contenant de la mélamine ont été également plus visqueux que les coulis - témoins contenant du naphthalène.

4.2.1.1 Étude sur différentes quantités d'ettringite

Pour examiner l'effet éventuel des agents colloïdaux sur la quantité d'ettringite formée durant la réaction d'hydratation du ciment, nous avons fait une petite étude additionnelle sur quatre mélanges à jeune âge ; ces mélanges sont les suivants :

- coulis sans adjuvants chimiques avec $E/C = 0,40$ (appelé le témoin absolu),

- coulis contenant du naphthalène (Disal) avec un dosage identique à celui du témoin dans le groupe H (1,0 %) ; ce mélange a été choisi comme le mélange le moins visqueux parmi tous les 13 mélanges,
- coulis contenant du naphthalène et de la gomme de welan en quantité élevée avec les dosages utilisés dans le groupe B (1,6 % SP ; 0,055 % AC),
- coulis contenant de la mélamine (Rheobuild) et de la gomme de welan. Le dosage d'agent colloïdal et du superplastifiant a été le même (1,6 % SP et 0,055 % AC par rapport à la masse du ciment), les deux mélanges contenant de la gomme de welan ont été les plus visqueux parmi les 13 coulis préparés à jeune âge.

Sur ces mélanges nous avons arrêté l'hydratation à 5 minutes, 1, 10 et 16 heures. Les résultats d'analyse quantitative des pics d'ettringite sur les spectres de DRX sont présentés sur la figure 4.34.

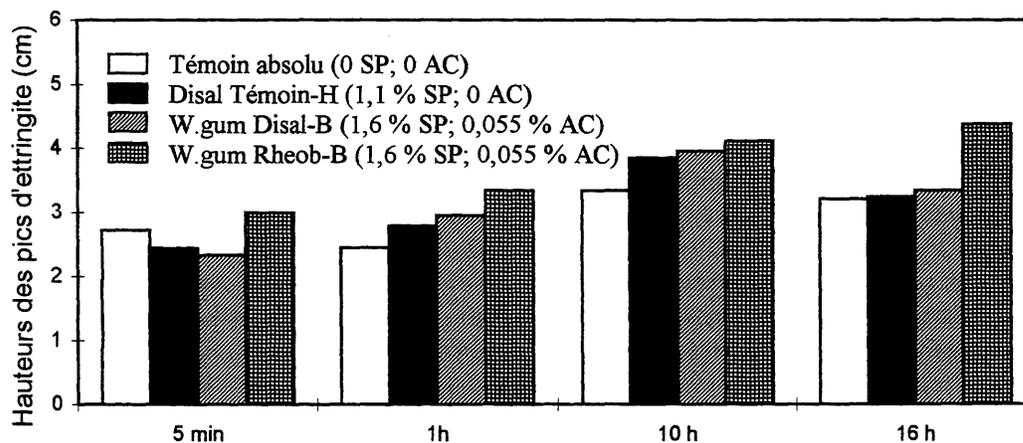


Figure 4.34 - Comparaisons des pics d'ettringite des mélanges à jeune âge

C'est le mélange qui contient de la gomme de welan et de la mélamine (Rheobuild) qui a produit les plus importantes quantités d'ettringite. À 16 heures cette quantité augmente encore, tandis que dans les autres mélanges elle diminue (l'ettringite commençant à se transformer en monosulfoaluminate).

Cet effet sur les mélanges précédents a été également étudié et confirmé par observation au MEB aux différentes âges observés (5 min., 1 heure, 10 heures, 16 heures).

Pendant les observations des pâtes au MEB nous avons remarqué que les quantités d'ettringite correspondent à l'ordre suivant :

témoin absolu < Disal témoin-H < mélanges contenant de la gomme de welan
c'est-à-dire au même ordre que celui détecté dans l'analyse par DRX. Dans les mélanges contenant de la gomme de welan il a été difficile de savoir lequel des mélanges avait le plus d'ettringite. Les aiguilles étaient très longues et nombreuses dans les deux échantillons.

À 5 min. et à 1 heure d'hydratation, les échantillons observés représentaient des poudres pulvérisées sur le porte-échantillon. Les photos 4.35 et 4.36 montrent la pâte sans adjuvants chimiques (appelé le témoin absolu). Cette pâte présente des grains de ciment sans cristaux (Figure 4.35) ou avec beaucoup de cristaux d'ettringite avec des premières fibres de C-S-H sur la surface des grains (Figure 4.36) ce qui témoigne de l'hydratation non-uniforme de cette pâte. Nous avons remarqué une hydratation plus avancée (Figure 4.37) en observant la pâte contenant du Disal mais pas d'agent colloïdal (le coulis appelé Disal-témoin). Sur les grains de l'échantillon ne contenant pas d'adjuvant et sur celui contenant du Disal il y avait également beaucoup des cristaux de gypse recristallisés (Figures 4.38), effet que nous avons déjà remarqué lors de l'analyse des courbes de conductivité électrique.

Sur les grains de ciment de la pâte contenant de la gomme de welan on remarque la présence d'aiguilles d'ettringite et des premières fibres de C-S-H (Figure 4.39). La pâte contenant de la gomme de welan et du Rheobuild à 5 min. d'hydratation est présentée sur la figure 4.40.

À 1 heure d'hydratation les figures 4.41 et 4.42 montrent la pâte contenant du Disal seulement et de la pâte contenant du Disal et de la gomme de welan. On aperçoit les différents degrés d'hydratation sur les surfaces des grains. Il semble que l'hydratation sur le grain de la pâte contenant du Disal est retardée par rapport à celle sur le grain de la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal.

À 10 heures d'hydratation sur les figures 4.43 à 4.46 on peut comparer les différentes quantités d'ettringite dans nos 4 pâtes. Dans la pâte sans adjuvants chimiques (Figure 4.43) les aiguilles sont longues mais moins nombreuses que dans les autres pâtes. La figure 4.44 nous

montre la pâte contenant du Disal mais pas d'agent colloïdal, la figure 4.45 la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal et la figure 4.46 la pâte contenant de la gomme de welan et du Rheobuild. En observant les deux pâtes contenant de la gomme de welan nous avons remarqué une abondance d'ettringite, il a été par conséquent difficile de déterminer laquelle des deux a eu plus d'ettringite.

À cet âge nous avons remarqué dans les bulles d'air de la pâte contenant de la gomme de welan et Disal des cristaux de portlandite bien cristallisés mais corrodés. Cet effet est montré sur la figure 4.47.

Les figures 4.48 à 4.50 montrent l'abondance de longues aiguilles d'ettringite surtout dans les mélanges contenant de la gomme de welan.

Il semble donc, que les agents colloïdaux ont un effet sur la viscosité à cause de leur mode d'action (fixation des molécules d'eau libre dans les chaînes, chevauchement et association des chaînes de polymères) et par un effet sur la quantité d'ettringite formée ce qui augmente aussi la viscosité de la pâte. L'ettringite consomme beaucoup d'eau ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$) et ses aiguilles établissent des ponts entre les particules et structurent la pâte. Par conséquent il y a une diminution de la maniabilité dans le temps. Les raisons qui conduisent à cet effet ne sont pas connus et demandent des analyses additionnelles. Une quantité élevée de superplastifiant peut mener à la stabilisation de l'ettringite ou à une modification morphologique des cristaux d'ettringite.

Il est possible par ailleurs que les agents colloïdaux en piégeant une certaine partie de l'eau et des ions en solution affectent sur la cinétique des réactions chimiques ce qui aboutit à une précipitation et croissance des cristaux d'ettringite sous forme de longues aiguilles. L'ettringite qui se forme dans la solution peut rester dans cette forme pendant plusieurs années (45) et c'est probablement cette quantité remarquable d'ettringite que nous avons décelée par analyse à la DRX à 90 jours d'hydratation de la pâte.

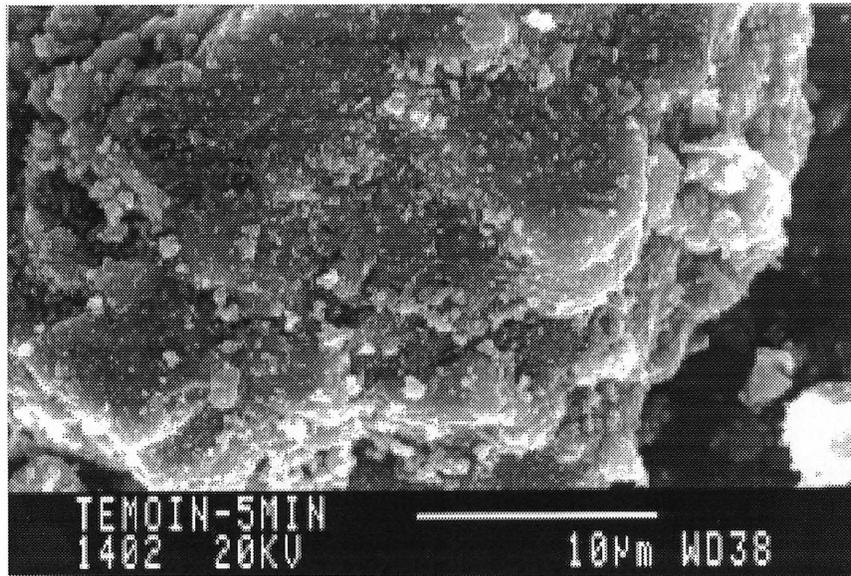


Figure 4.35 - Grain de ciment de la pâte sans adjuvants chimiques après 5 min. d'hydratation

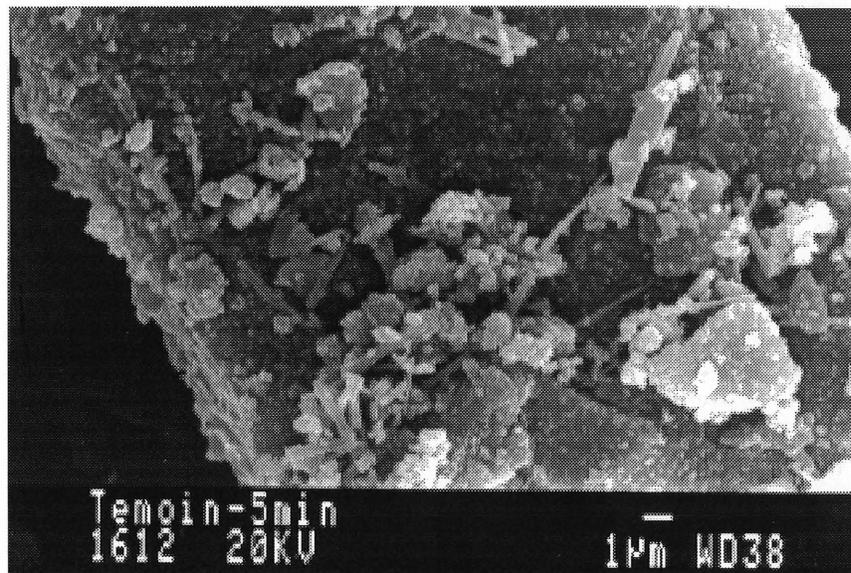


Figure 4.36 - Produits d'hydratation sur le grain de la pâte sans adjuvants chimiques après 5 min. d'hydratation

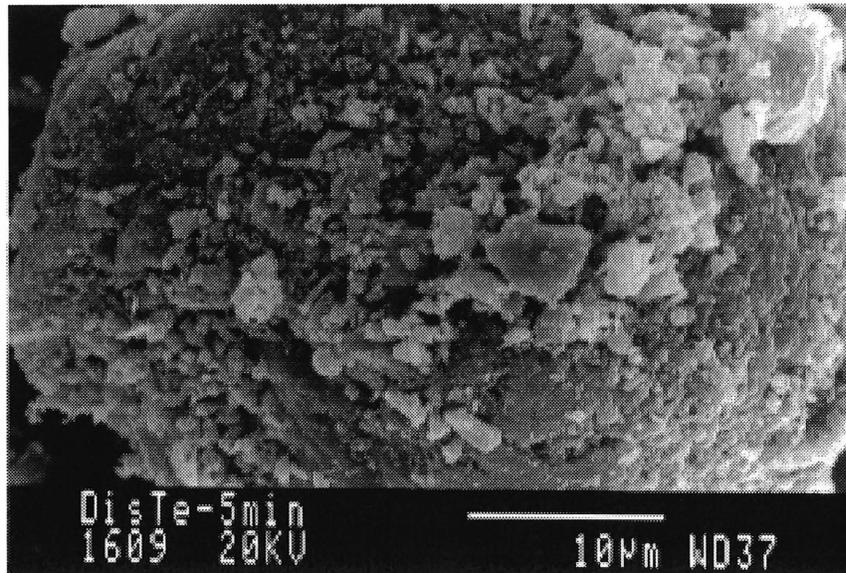


Figure 4.37 - Grain de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal après 5 min. d'hydratation

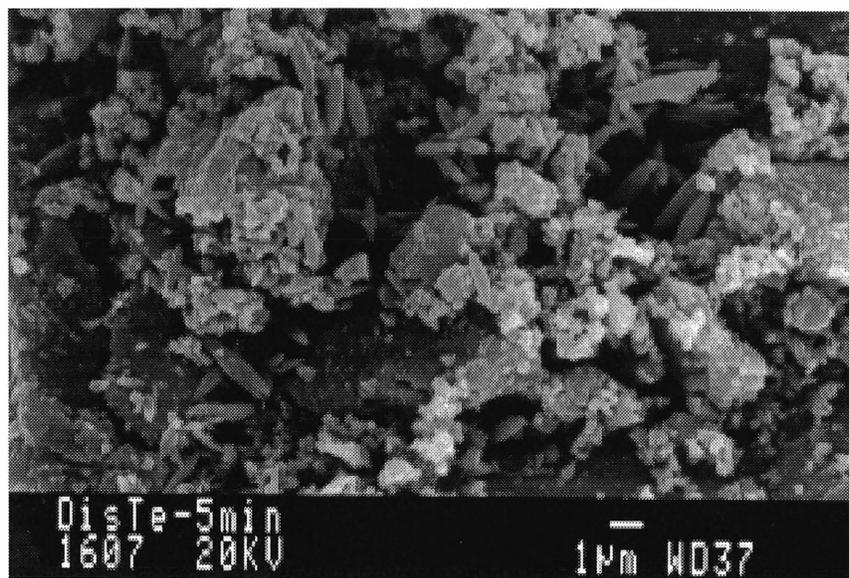


Figure 4.38 - Cristaux de gypse secondaire sur le grain de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal

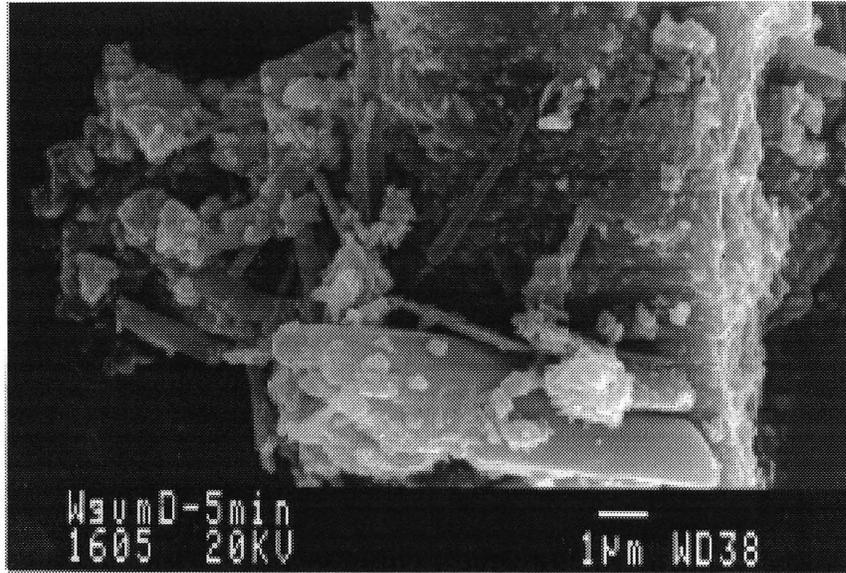


Figure 4.39 - *Produits d'hydratation après 5 min. dans la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal*

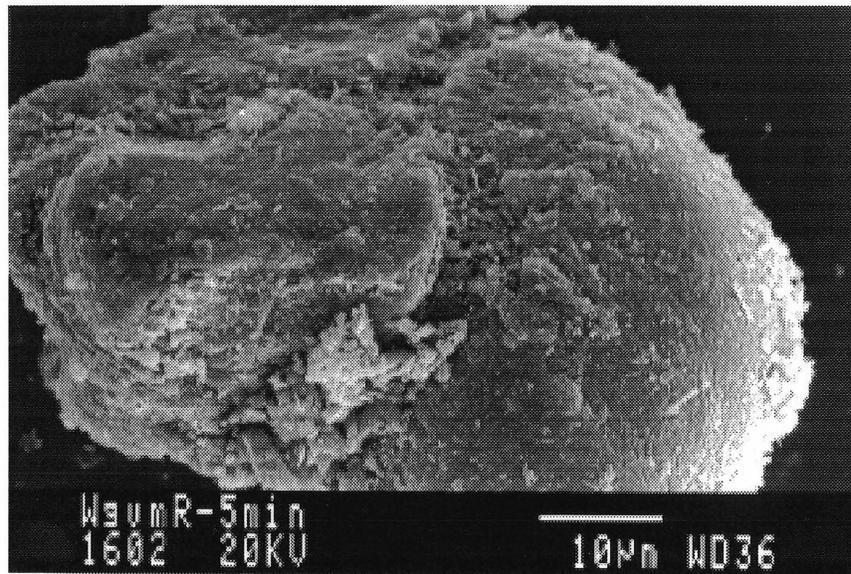


Figure 4.40 - *Grain de ciment du coulis contenant de la gomme de welan et du Rheobuild après 5 min.*



Figure 4.41 - Grain de ciment de la pâte contenant du Disal après 1 heure d'hydratation

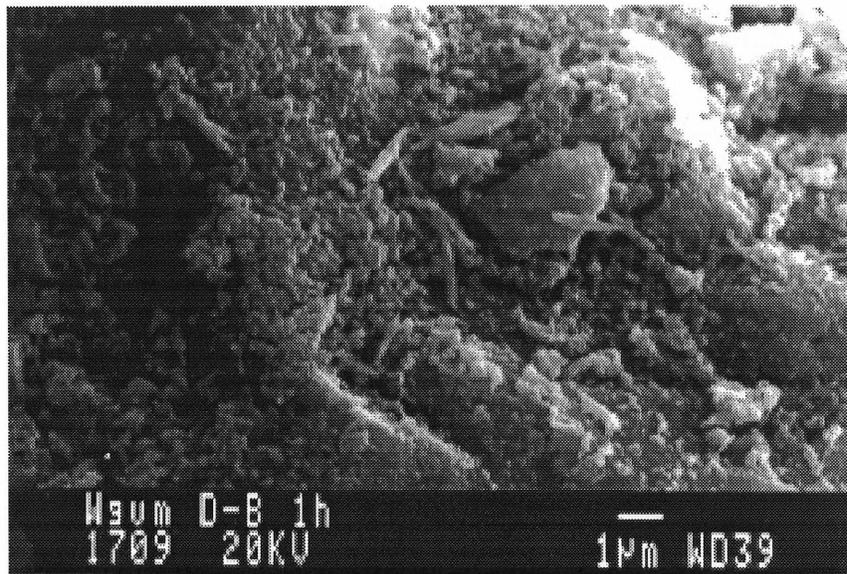


Figure 4.42 - Hydratation plus avancée sur le grain contenant de la gomme de welan et du Disal après 1 heure

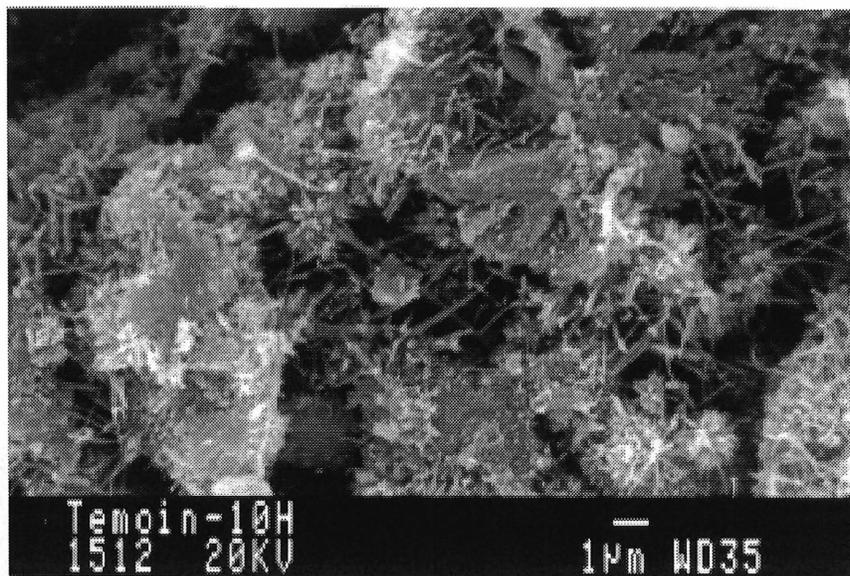


Figure 4.43 - *Pâte sans adjuvants chimiques après 10 heures d'hydratation*

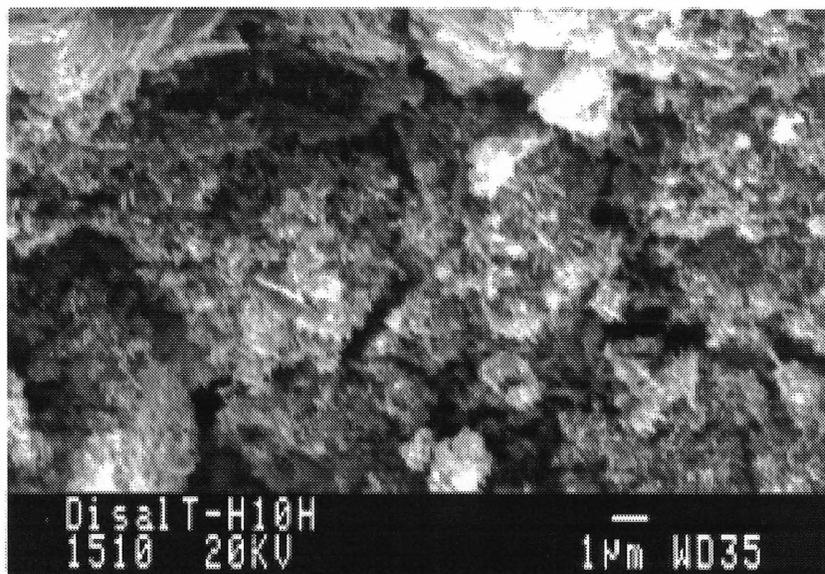


Figure 4.44 - *Pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal après 10 heures d'hydratation*

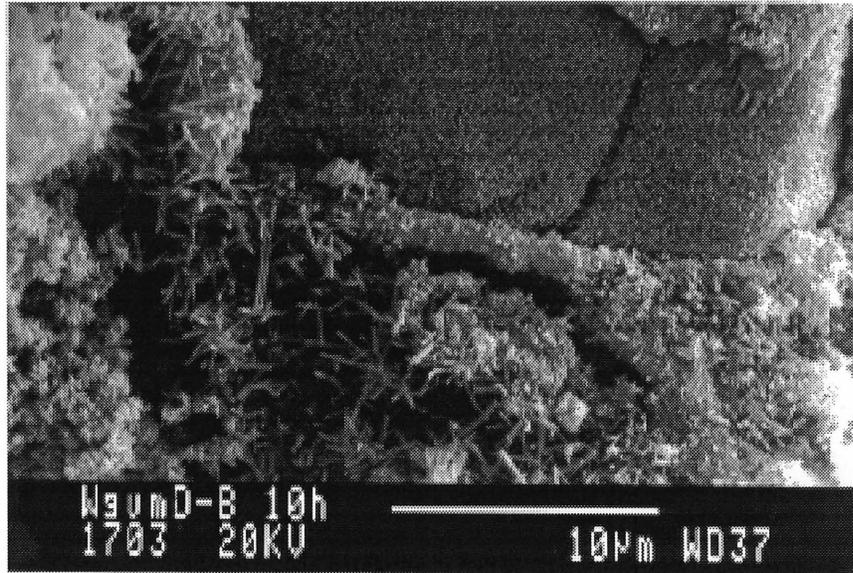


Figure 4.45 - *Ettringite dans la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal après 10 heures d'hydratation*

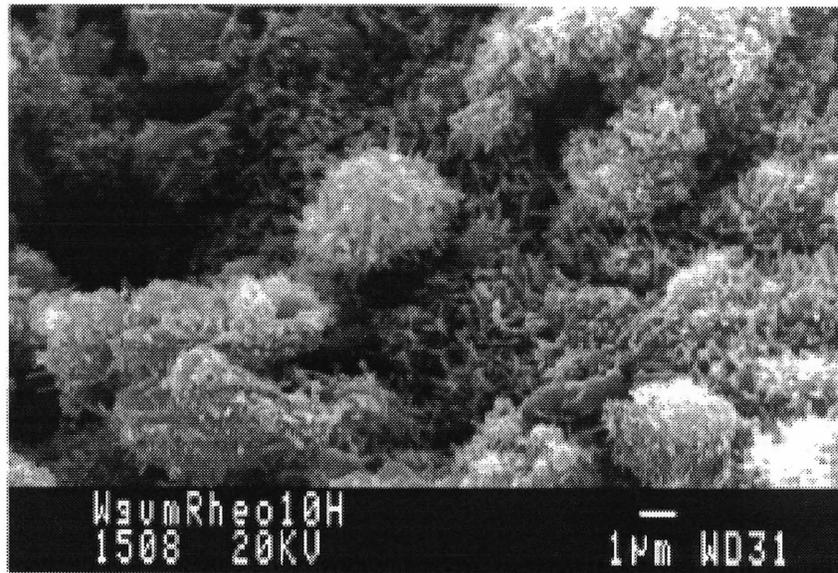


Figure 4.46 - *Pâte contenant de la gomme de welan et du Rheobuild après 10 heures d'hydratation*

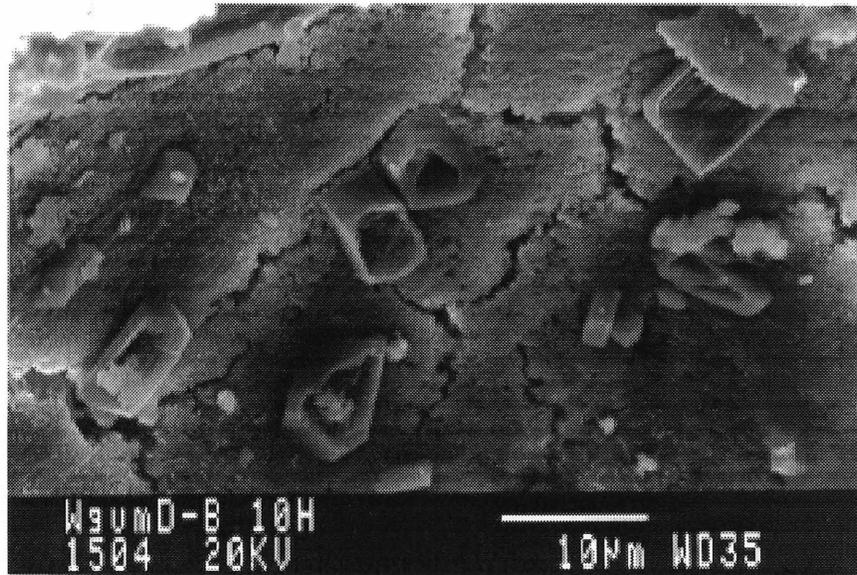


Figure 4.47 - Cristaux de la portlandite corrodés dans la bulle d'air de la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal après 10 heures d'hydratation

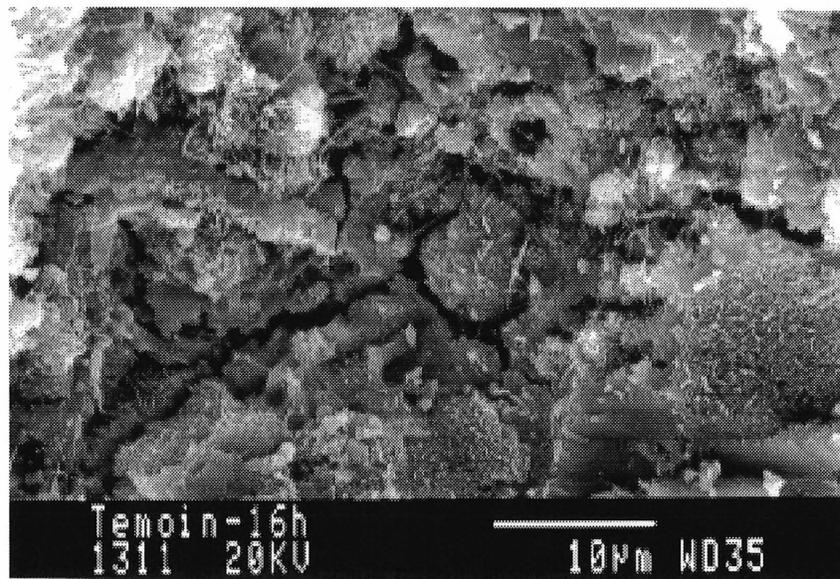


Figure 4.48 - Pâte sans adjuvants chimiques après 16 heures d'hydratation

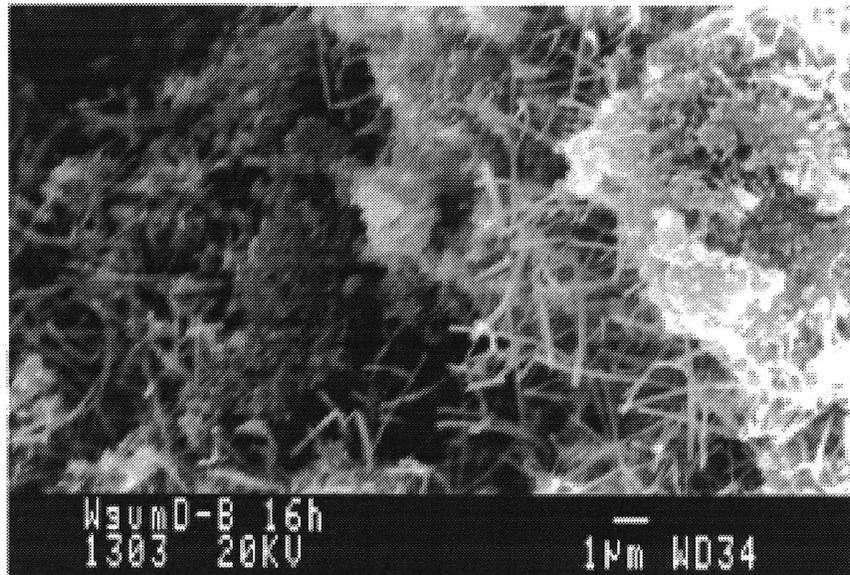


Figure 4.49 - Abondance d'ettringite dans la pâte contenant de la gomme de welan et du Disal après 16 heures d'hydratation

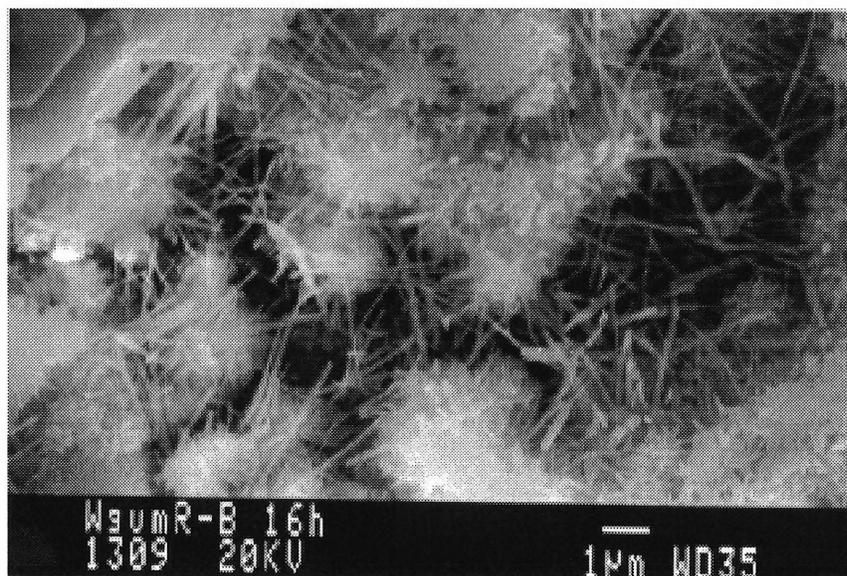


Figure 4.50 - Abondance d'ettringite dans la pâte contenant de la gomme de welan et du Rheobuild après 16 heures d'hydratation

4.2.2 Analyse thermique différentielle - thermogravimétrie (ATD - TG)

L'analyse thermique différentielle - thermogravimétrie consiste à chauffer un échantillon de coulis durci ayant une masse de 40 - 45 mg jusqu'à 1050 °C et observer le changement de masse et de température pendant le chauffage.

Les échantillons de la pâte durcie prélevés à l'âge de 7, 28 et 90 jours d'hydratation sont trempés dans l'acétone pendant 6 heures pour arrêter l'hydratation et séchés au four à la température ambiante jusqu'à l'évaporation de l'acétone. Après, ils ont été conservés dans les sacs de plastique fermés hermétiquement et placés dans un contenant avec du gel du silice déshydraté pour éviter tout contact avec H₂O et CO₂ de l'air et empêcher la carbonatation et l'hydratation de la pâte. Le broyage des échantillons a été fait juste avant l'essai.

Malheureusement, malgré toute les précaution prises, pendant le broyage et la période de mise en essai, il y a une réaction de l'échantillon avec son environnement, donc une partie du CH se carbonate et se transforme en CaCO₃. Étant donné qu'il s'agit d'une très petite masse d'échantillon, cette quantité de chaux carbonatée pourrait être importante. L'autre inconvénient est que le ciment utilisé était de type 10 et contenait du filler calcaire dont la quantité exacte était inconnue. Donc, lors de la réaction à 750 °C on enregistre la décomposition du filler calcaire et également une contribution de la portlandite qui s'est carbonatée.

Étant donné qu'il s'agit du même ciment et du même rapport E/C (les quantités d'eau dans les superplastifiants sont soustraites de la quantité d'eau totale pour garder le même rapport E/C) les quantités de filler calcaire dans tous les mélanges devraient être les mêmes ou très proches. Alors, nous avons essayé quand même de faire une analyse des résultats de la façon suivante : nous avons supposé que toute l'eau libérée à 550 °C et tout la CO₂ libéré à 750 °C proviennent de la portlandite, nous avons calculé ces valeurs et nous les avons additionnées pour avoir une valeur relative de la portlandite (en réalité cette valeur est diminuée pour une quantité inconnue de filler calcaire). Les résultats de ces comparaisons sont présentés sur les figures 4.51 (7 jours), 4.52 (28 jours) et 4.53 (90 jours).

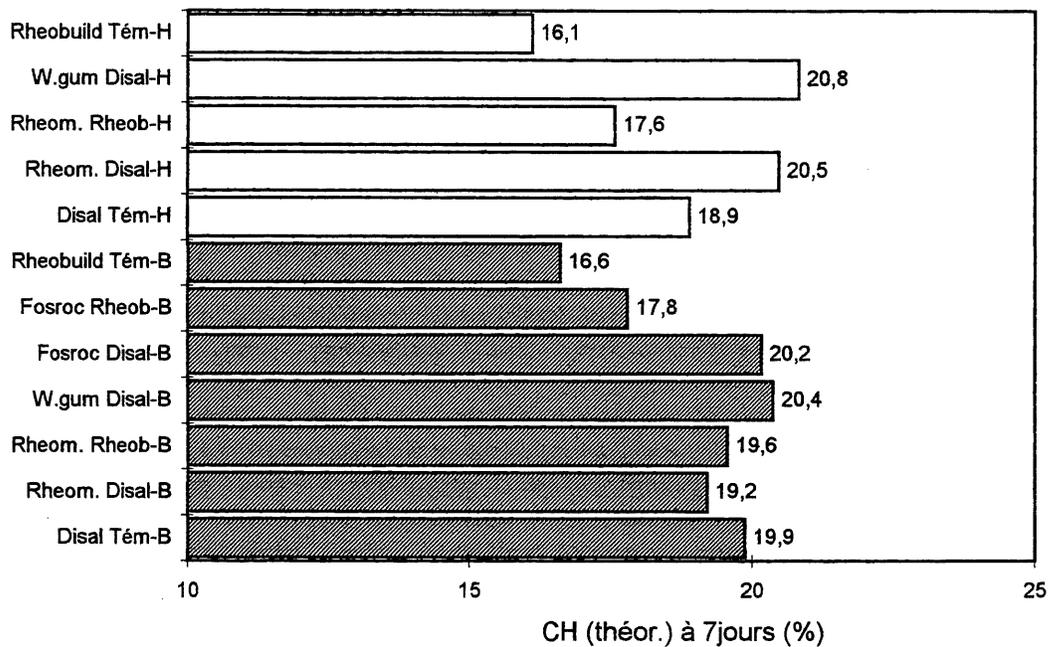


Figure 4.51 - *Quantité de CH selon l'ATD-TG à 7 jours*

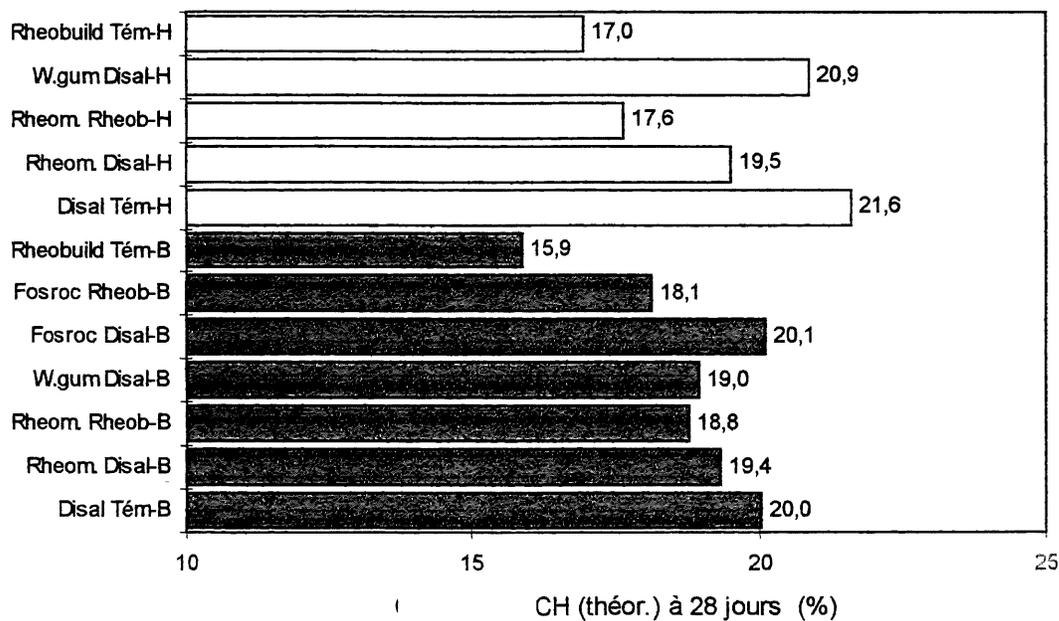


Figure 4.52 - *Quantité de CH selon l'ATD-TG à 28 jours*

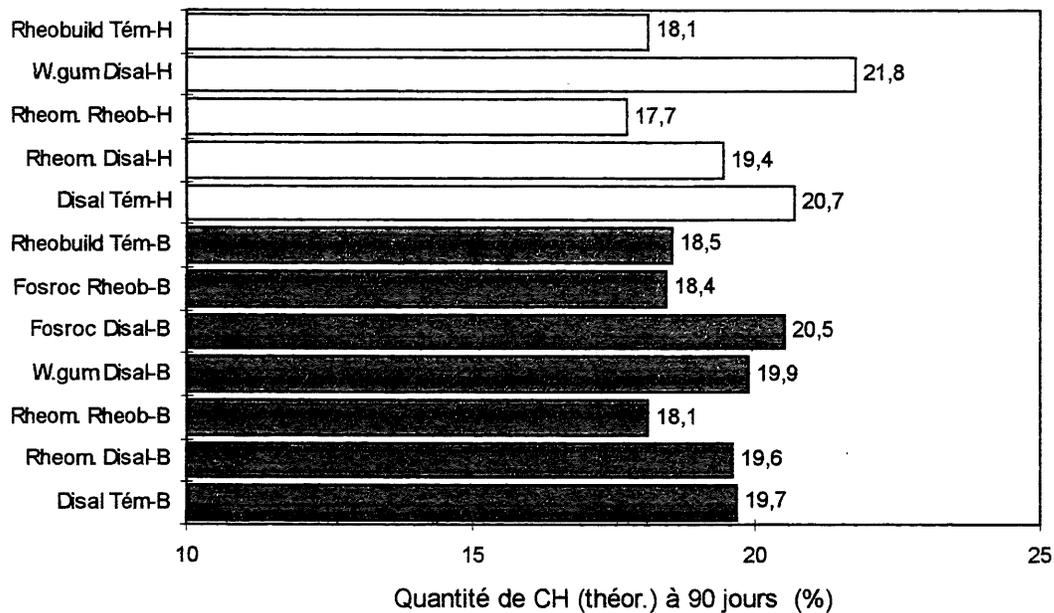


Figure 4.53 - *Quantité de CH selon l'ATD-TG à 90 jours*

Selon ces figures les coulis les moins hydratés dans les deux groupes B et H sont les coulis contenant du Rheobuild seulement et cet effet est marqué aux trois âges, ce qui est à l'inverse de ce qui a été obtenu avec l'analyse de DRX. Les coulis peu hydratés dans les deux groupes et aux trois âges semblent être les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild. Les coulis les plus hydratés aux trois âges selon l'analyse de ATD-TG sont les coulis contenant du Rheomac et du Disal dans les deux groupes B et H.

Si on examine les coulis contenant du Disal seulement on remarque que le coulis avec le plus grand dosage de superplastifiant (dans le groupe H) montre à 7 jours une quantité de portlandite significativement diminuée par rapport au coulis contenant moins de Disal, tandis qu'à 28 et 90 jours cet effet semble disparaître et les valeurs de CH sont proches.

Le coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal montre une quantité de portlandite plus élevée par rapport aux autres coulis ce qui est au contraire aux résultats des analyses de pics de C_3S et C_2S par DRX.

Comme on peut voir sur la figure 4.54 et comme nos exemples l'ont montré il n'existe pas de corrélation entre les résultats de DRX et ATG-TG. On peut remarquer qu'il y a une diminution de la quantité des grains non-hydratés, mais sans augmentation de la quantité de CH, ce qui n'est pas possible.

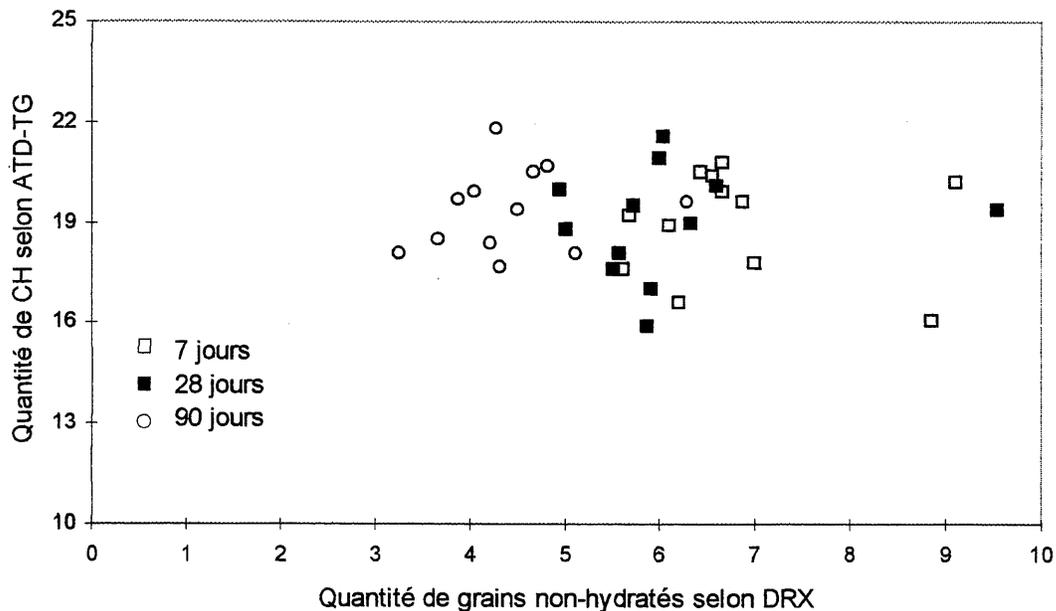


Figure 4.54 - Relation entre les quantités de grains non-hydratés détectés par DRX et les quantités de CH calculées selon ATD-TG

Aussi, pour avoir des indices du taux d'hydratation nous avons essayé de trouver les différences entre les quantités d'eau libre (libérée jusqu'à 105 °C) et les pertes totales de masse (jusqu'à 1050 °C) mais étant donné que dans la même région (jusqu'à 105 °C) on a aussi la décomposition de l'ettringite et que l'on a remarqué des différences significatives dans les quantités d'ettringite des différentes pâtes, cette analyse n'a pas donné les résultats comparables aux autres.

4.2.3 Porosité au mercure

La porosité est une propriété très importante pour la qualité de la pâte durcie car elle est reliée à sa résistance et sa durabilité. Sur nos coulis nous avons évalué la porosité à 28 (Figure 4.55) et 90 jours (Figure 4.58) d'hydratation à l'aide d'un porosimètre au mercure.

Si on compare d'abord les coulis-témoins (coulis sans agent colloïdal), on remarque que les coulis contenant du naphthalène (Disal) ont eu des valeurs de porosité totale plus élevées que les coulis contenant de la mélamine (Rheobuild) à 28 et 90 jours dans les deux

groupes. Le coulis-témoin du groupe B (avec une quantité de superplastifiant de 0,5 %) a eu un volume poreux cumulatif plus petit que le coulis-témoin du groupe H (une quantité de superplastifiant de 1,0 %), ces valeurs sont 152 mm³/g et 161 mm³/g, respectivement; mais il a eu une quantité de grands pores (de diamètre plus grand que 60 nm) très élevée (117 mm³/g) par rapport au même mélange dans le groupe H (92 mm³/g). Cet effet est probablement dû au regroupement des grains de ciment (les grains dans le groupe H sont mieux dispersés à cause d'une quantité de superplastifiant plus grande).

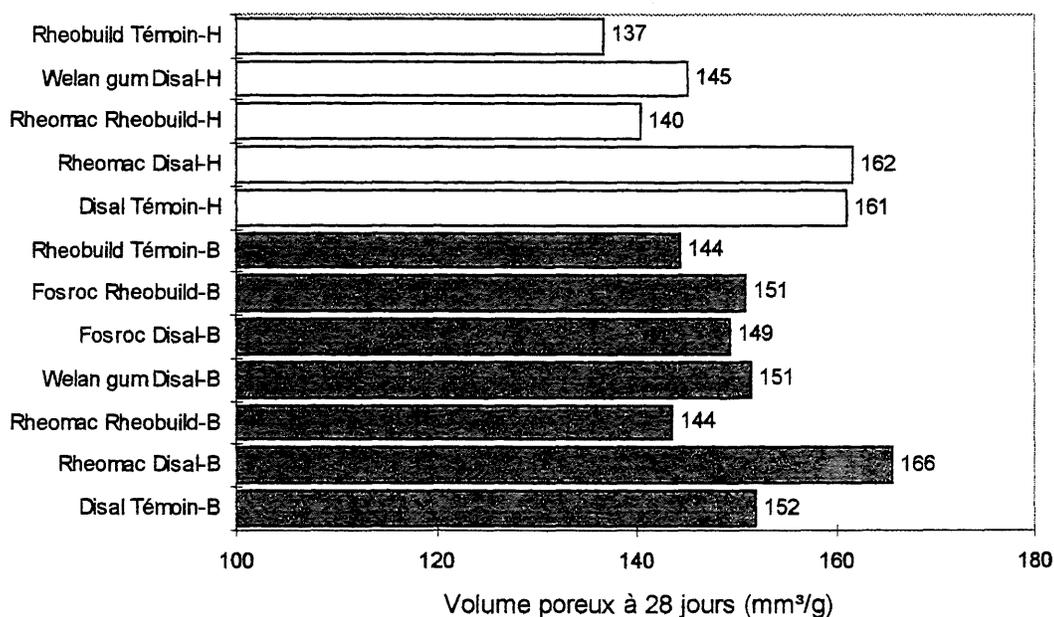


Figure 4.55 - Porosité au mercure des pâtes à 28 jours d'hydratation

Dans les coulis contenant de la mélamine seulement le coulis-témoin du groupe B est plus poreux (144 mm³/g) que le coulis-témoin du groupe H (137 mm³/g). Ils présentent des quantités de grands pores presque identiques.

Si on compare les coulis-témoins avec les coulis contenant des agents colloïdaux, la porosité totale des coulis avec agents colloïdaux à 28 jours se situe au niveau des témoins ou plus petite sauf en ce qui concerne les coulis contenant du Rheomac et du Disal qui sont plus poreux que les coulis-témoins correspondants dans les deux groupes et dans les deux âges observés. La porosité plus faible dans les autres coulis peut être due à la viscosité plus élevée

des mélanges à l'état frais ce qui provoque une pression sur les bulles d'air qui ont alors tendance à diminuer ou à disparaître dans la pâte fraîche.

Si on examine la distribution des pores par familles à 28 jours (Figure 4.56 et Figure 4.57) on peut tirer les conclusions suivantes:

- il y a une réduction des pores dans la famille entre 60 et 120 nm pour les coulis contenant du Disal et agent colloïdal sauf pour les coulis contenant du Rheomac dans les deux groupes,

- dans la famille entre 120 et 200 nm il y a aussi réduction de pores pour tous les coulis contenant un agent colloïdal et du Disal et ce par rapport au témoin,

- les coulis contenant du Rheobuild et du Rheomac ont eu dans les deux groupes des quantités de pores réduites dans la famille entre 60 et 120 nm par rapport au coulis contenant du Rheobuild seulement, tandis que dans la famille entre 120 et 200 nm, ils ont eu des quantités plus importantes que le témoin; dans le coulis contenant le même superplastifiant et l'agent colloïdal Fosroc on a un résultat inverse, les quantités de pores sont plus grandes dans la famille entre 60 et 120 nm et moins grandes dans la famille entre 120 et 200 nm que dans le cas du coulis - témoin contenant du Rheobuild.

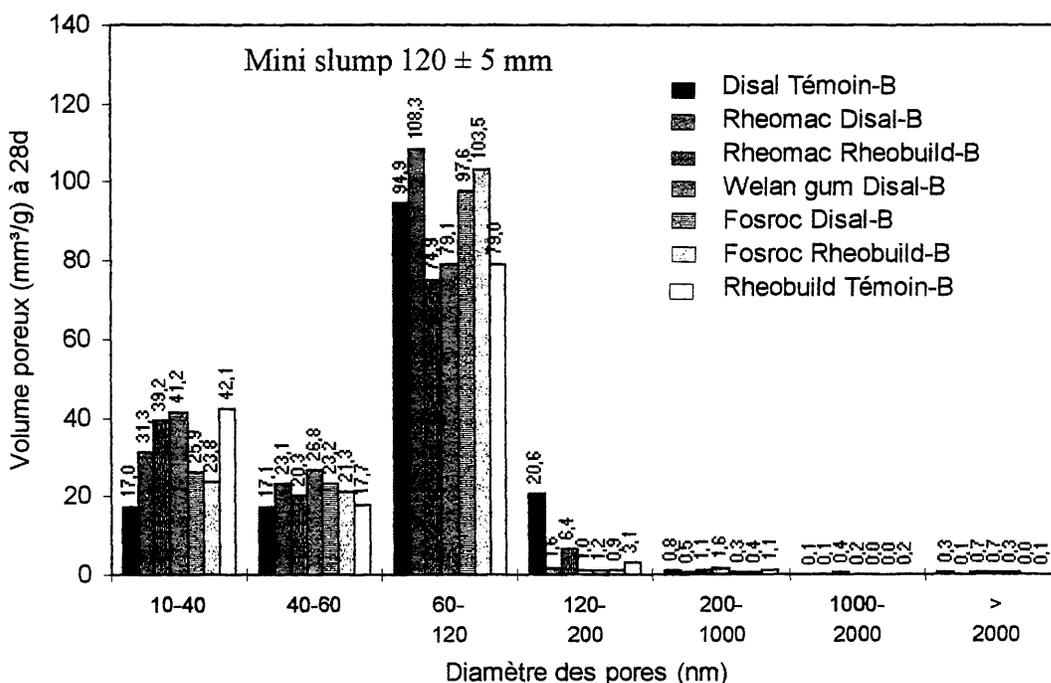


Figure 4.56 - Porosité des coulis du groupe B par familles de pores à 28 jours

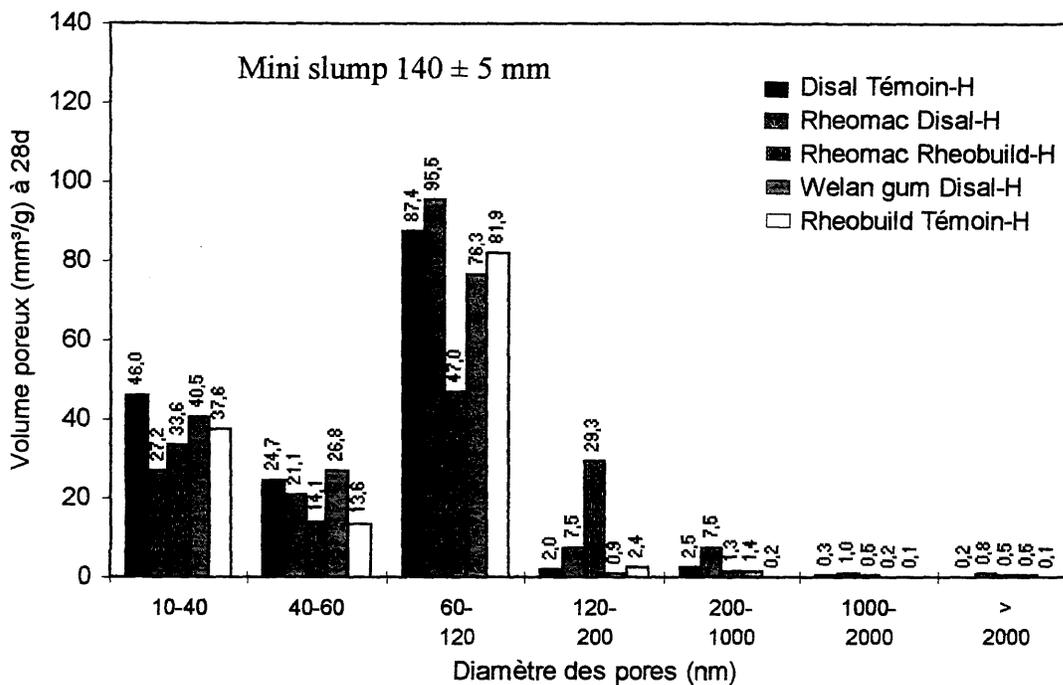


Figure 4.57 - Porosité des coulis du groupe H par familles de pores à 28 jours

À 90 jours (Figures 4.58 à 4.60) le volume et la taille caractéristique des pores diminue à cause du développement des produits d'hydratation qui remplissent progressivement une partie de l'espace préalablement rempli par l'eau. Donc, le changement de porosité est dû avant tout au taux d'hydratation de la pâte. Comme coulis présentant une grande diminution de la porosité entre 28 et 90 jours, il y a les deux coulis - témoins contenant du Disal. À 90 jours la porosité totale est améliorée dans les mélanges du groupe H, probablement à cause de la meilleure dispersion des grains de ciment, tandis que dans le groupe B il fallait remplir des grands pores (à 28 jours ces pâtes durcies contenait une grande quantité des pores de diamètre entre 120 et 200 nm) ce qui est plus difficile. Les coulis contenant du Rheomac et du naphthalène sont à cet âge encore les plus poreux et ils sont suivis par les coulis contenant du Rheomac et de la mélamine qui étaient les coulis les moins poreux à 28 jours mais avec une quantité importante de grands pores. Les coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal, ou du Rheobuild, sont avec les deux coulis - témoins de Rheobuild parmi les moins poreux.

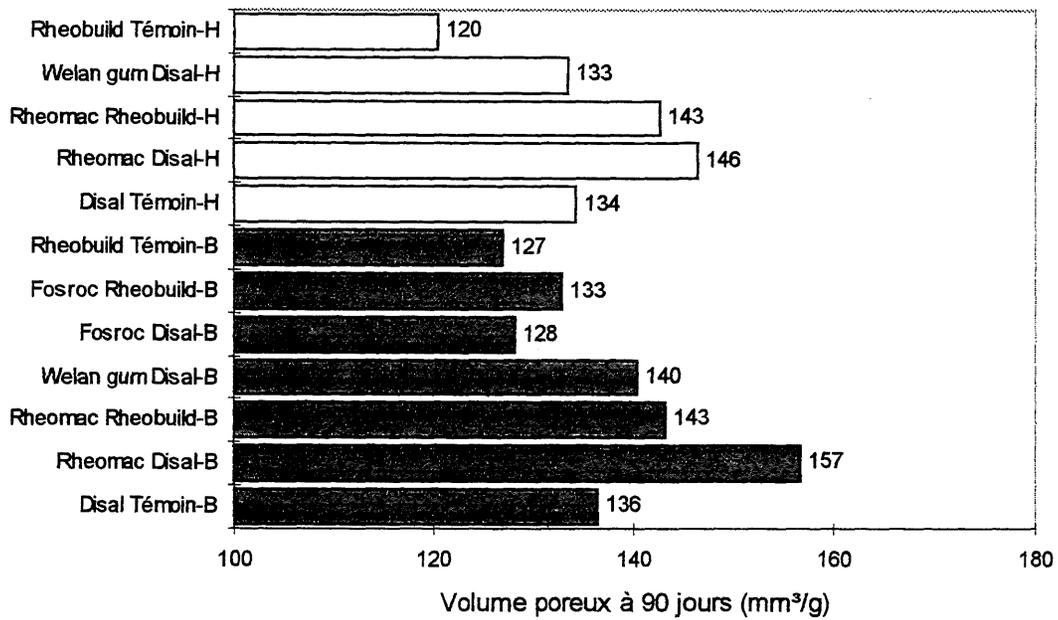


Figure 4.58 - Porosité au mercure des pâtes à 90 jours d'hydratation

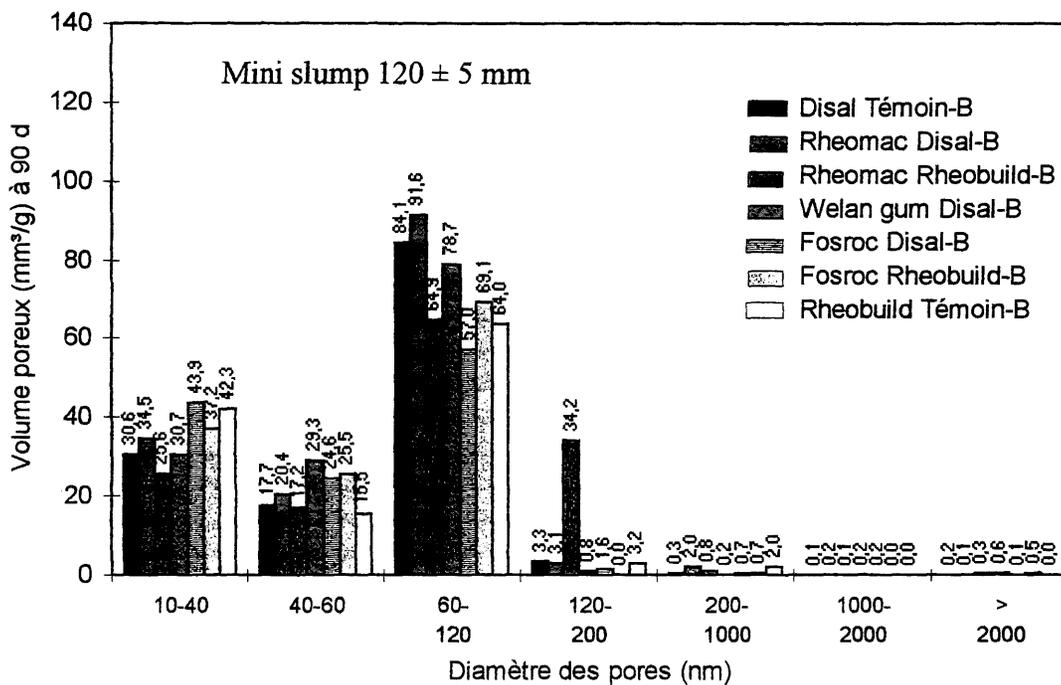


Figure 4.59 - Porosité des coulis du groupe B par familles de pores à 90 jours

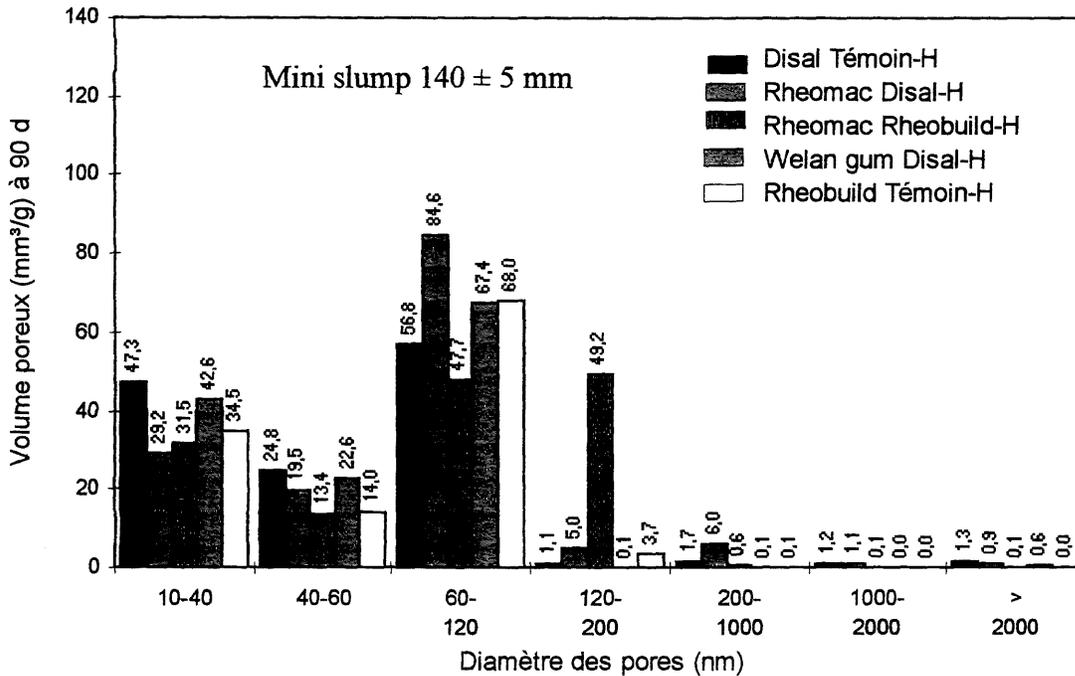


Figure 4.60 - Porosité des coulis du groupe H par familles de pores à 90 jours

Nous avons essayé de trouver une relation entre les quantités de grands pores (de diamètre plus grand que 60 nm) et les quantités totales de pores dans nos coulis. Sur la figure 4.61, on voit que ces quantités suivent la même tendance à 28 et à 90 jours. On remarque que les coulis les moins poreux ont des quantités de grands pores semblables et les coulis les plus poreux ont des quantités de grands pores différents.

Avant de faire les essais de porosité au mercure sur chaque échantillon prélevé nous avons mesuré l'absorption d'eau sous vide. Nous avons considéré de ce fait que les échantillons étaient complètement saturés en eau. Étant donné que l'analyse de la porosité par porosimètre au mercure est limitée aux pores de rayon plus grands que 50 \AA , la différence entre les deux valeurs peut nous donner les informations sur la connectivité des pores et sur la quantité des petites pores, donc sur la qualité du réseau poreux dans la pâte. Nous avons alors, comparé la porosité au mercure avec l'absorption en eau et nous avons eu les résultats présentés sur les figures 4.62 et 4.63.

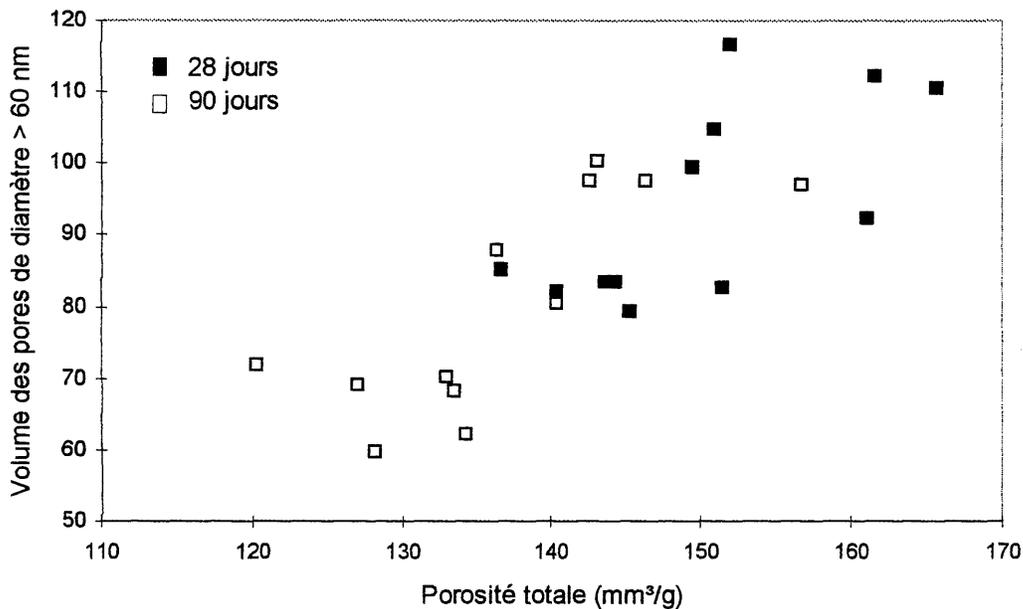


Figure 4.61 - Relation entre la quantité de grands pores et la porosité totale à 28 et 90 jours

À 28 jours (Figure 4.62) on peut distinguer les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild dans le groupe B, le coulis contenant du Disal seulement dans le groupe H et le coulis contenant du Rheobuild seulement dans les deux groupes comme étant des coulis avec des pores peu connectés. Par contre le coulis contenant de la gomme de welan dans le groupe B, les deux coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et le coulis contenant du Disal seulement dans le groupe B ont eu des réseaux des pores plus connectés.

À 90 jours la différence entre la saturation en eau et la porosité au mercure est plus grande que à 28 jours à cause de remplissage des pores dans la pâte. Comme coulis avec réseaux de pores connectés à cet âge, on remarque les coulis contenant du Rheomac et du Disal dans les deux groupes, de même que le coulis contenant de la gomme de welan et du Disal et le coulis contenant du Disal seulement dans le groupe B. Comme coulis avec réseau de pores disconnectés on remarque les coulis contenant du Rheobuild seulement dans les deux groupes, le coulis avec de la gomme welan dans le groupe H et les coulis contenant de l'agent colloïdal Fosroc.

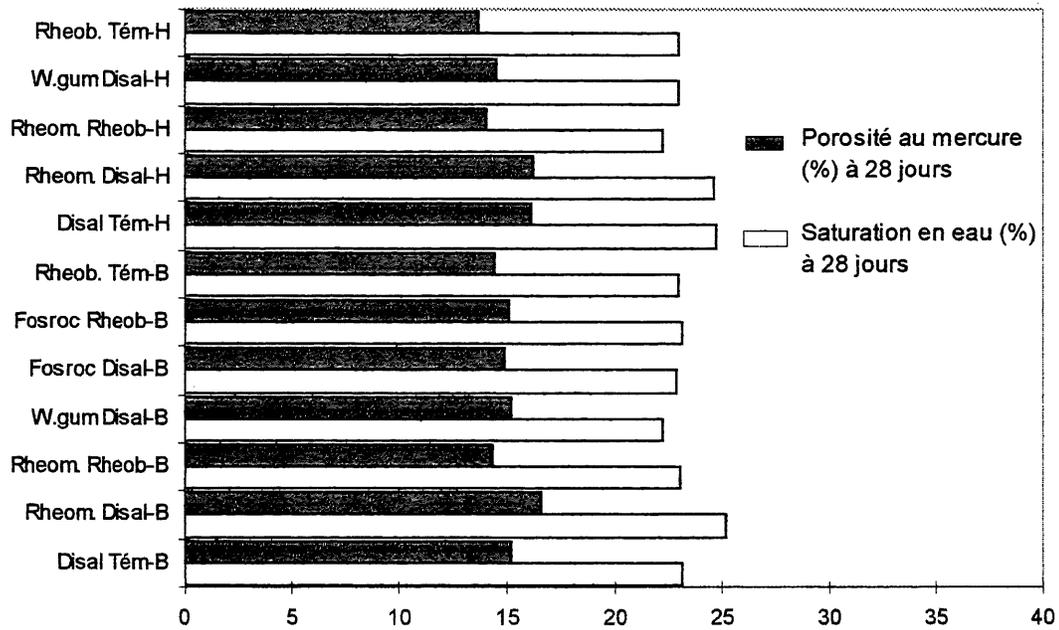


Figure 4.62 - *Connectivité des pores exprimée comme la différence entre la saturation en eau et la porosité au mercure à l'âge de 28 jours*

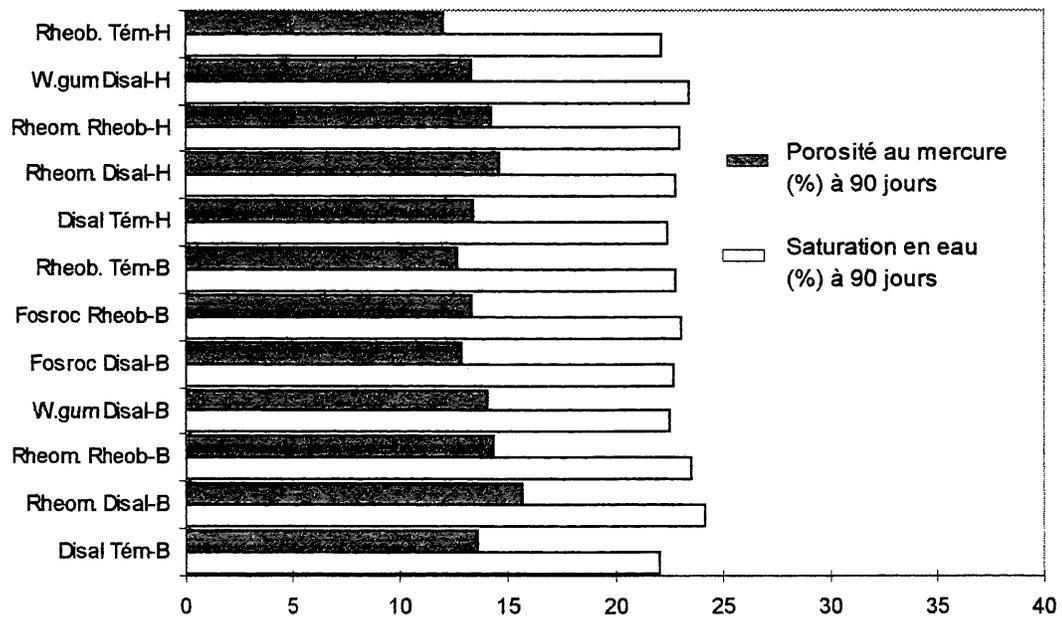


Figure 4.63 - *Connectivité des pores exprimée comme la différence entre la saturation en eau et la porosité au mercure à l'âge de 90 jours*

4.2.4 Résistance en compression

La résistance en compression a été évaluée après 7 et 28 jours d'hydratation sur des cubes de mortier préparés selon la norme ASTM C-109. Afin de mieux comprendre et interpréter les résultats nous avons préparé un mortier sans adjuvants chimiques ayant le même rapport E/C (appelé le témoin absolu).

En examinant les résultats sur les figures 4.64 (à 7 jours) et 4.65 (à 28 jours), on remarque que la présence des adjuvants chimiques, leur quantité et leur sorte, influencent de façon certaine la résistance en compression. Ces valeurs varient entre 25,9 et 30,7 MPa à 7 jours et entre 27,3 et 37,8 MPa à 28 jours.

La résistance en compression des mortiers ayant le même rapport E/C (égal à 0,40 dans notre étude) dépend principalement de la porosité et du degré d'hydratation. Malheureusement, nous n'avons pas fait l'analyse de la porosité à l'âge de 7 jours et nous ne pouvons comparer les valeurs de porosité et de résistance en compression qu'à l'âge de 28 jours. Il est toutefois important de souligner que la porosité a été évaluée sur les pâtes de ciment alors que la résistance en compression l'a été sur des mortiers.

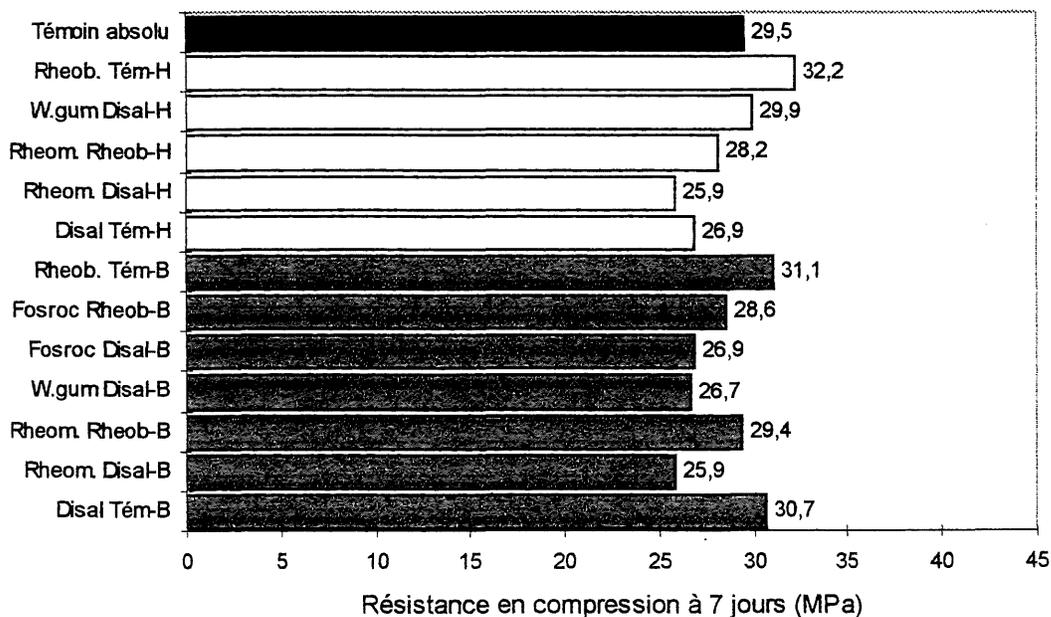


Figure 4.64 - Valeurs des résistances en compression sur cubes de mortier à 7 jours

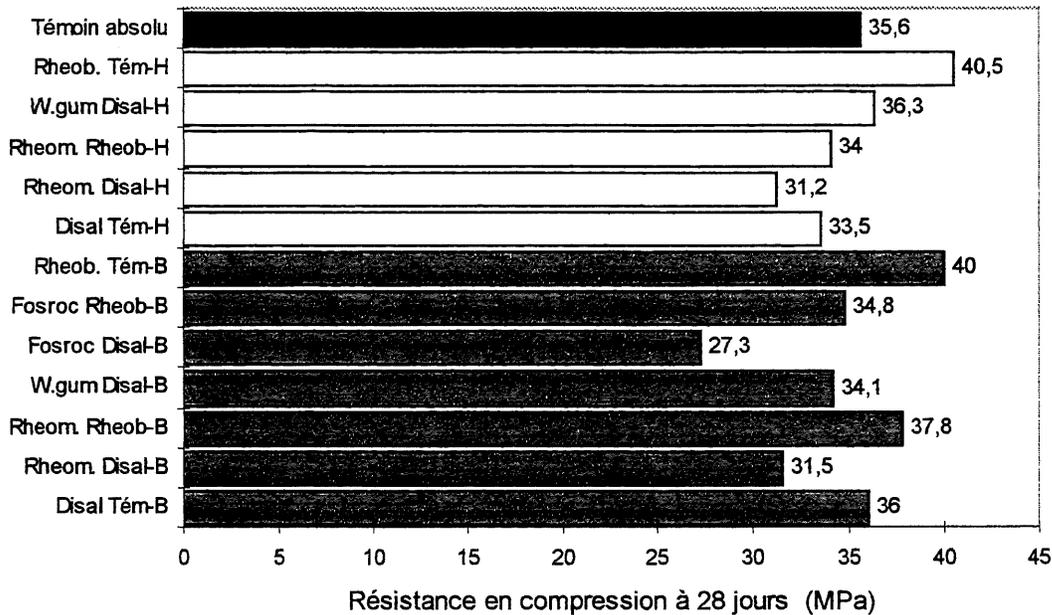


Figure 4.65 - Valeurs des résistances en compression sur cubes de mortier à 28 jours

À 7 jours, tous les mortiers contenant des adjuvants chimiques présentent des valeurs de résistance en compression comprises entre 88 et 109 % de la valeur du témoin absolu. À 28 jours les valeurs se situent entre 77 et 114 % ; elles sont plus dispersées à cause du faible taux d'accroissement de la résistance du mortier contenant de l'agent colloïdal Fosroc et du Disal (sans ce mortier, les valeurs de la résistance en compression se situeraient entre 88 et 114 % de la valeur du témoin absolu).

Les plus grandes valeurs de la résistance en compression à 7 et 28 jours ont été obtenues avec mortiers-témoins contenant du Rheobuild dans les deux groupes ; leurs valeurs de la résistance en compression ont été respectivement de 31,1 et 32,2 MPa à 7 jours et de 40,0 et 40,5 MPa à 28 jours. Ces coulis étaient également les moins poreux à 28 jours, avec peu de pores de diamètre plus grand que 60 nm, pores qui ont un effet néfaste sur la résistance en compression (38).

Si on compare les mortiers-témoins contenant du Disal, les valeurs de la résistance en compression sont plus faibles que dans les mortiers-témoins contenant du Rheobuild et on voit que le mortier contenant moins de Disal (0,5 %) a eu une résistance en compression plus

élevée que le mortier contenant plus de Disal (1,0 %) à 7 et 28 jours, mais dans le temps le taux d'accroissement de la résistance est plus élevé dans le coulis contenant plus de superplastifiant (5,3 MPa dans le groupe B et 6,1 MPa dans le groupe H). Donc, le retard peut être causé par l'effet du superplastifiant qui agit alors comme retardateur de prise.

Sur les figures 4.64 et 4.65 on peut voir que les mortiers contenant des agents colloïdaux (sauf le mortier qui contient de la gomme de welan et du Disal dans le groupe H) ont des valeurs de résistance en compression plus faibles que les mortiers-témoins correspondants dans les deux groupes.

Parmi les mortiers de plus faibles résistances en compression on trouve les mortiers contenant l'agent colloïdal Rheomac et du Disal dans les deux groupes et aux deux âges, le taux d'accroissement de la résistance entre 7 et 28 jours a été 5,6 MPa dans le groupe B et 5,3 MPa dans le groupe H ce qui représente des valeurs parmi les plus faibles. Les pâtes étaient les plus poreuses et présentaient de grandes quantités de grands pores à 28 jours (à 7 jours la porosité n'a pas été évaluée) ce qui a probablement affaibli le mélange.

Le mortier contenant le même agent colloïdal et du Rheobuild (la mélamine) dans le groupe B a eu une résistance à 7 jours de 29,4 MPa (presque comme le témoin) et à 28 jours de 37,8 MPa (plus grande que le témoin), il présente aussi la plus grande augmentation de résistance entre 7 et 28 jours de 8,4 MPa. En même temps dans les pâtes correspondantes la quantité des pores de diamètre plus grand que 60 nm est parmi les plus petites des 12 mélanges et aussi selon la figure 4.62 ces pâtes ont les réseaux des pores peu connectés par rapport aux autres coulis à 28 jours. Le mortier contenant du Rheomac et du Rheobuild dans le groupe H a eu les résistances aux deux âges plus faibles que son témoin alors qu'il a eu une porosité totale à 28 jours légèrement plus grande que son témoin et une quantité de grands pores légèrement plus petite. Il s'agit donc, probablement d'un retard de l'hydratation en comparant avec le mortier précédant, ce qui nous montre aussi le taux d'accroissement de la résistance de 5,8 MPa qui est parmi les plus faibles.

Le mortier contenant de la gomme de welan en forte concentration dans le groupe B a eu une résistance plus faible que son témoin à 7 jours (26,7 MPa par rapport à 30,7 MPa),

tandis que cette différence a diminué à 28 jours (34,1 MPa par rapport à 36 MPa). Ceci est probablement causée par différents taux d'hydratation (le taux d'hydratation du mortier-témoin est de 5,3 MPa et celui du mortier avec de la gomme de welan de 7,4 MPa). L'autre mortier contenant de la gomme de welan en concentration faible dans la groupe H a eu les résistances à 7 et 28 jours plus grandes que son témoin avec le même taux d'hydratation de 6,4 et 6,6 MPa. Les pâtes contenant de la gomme de welan ont eu les plus faibles et approximativement les mêmes quantités de grands pores à 28 jours parmi les 13 pâtes de notre étude.

Il est intéressant de comparer les résistances des deux mortiers contenant de la gomme de welan étant donné qu'ils contiennent les mêmes quantités de superplastifiant (1,6 % de Disal en extrait sec), et qu'ils sont été préparés et conservés exactement de la même façon, la seule différence étant la quantité d'agent colloïdal (0,025 % dans le groupe H et 0,055 % dans le groupe B). Les pâtes contenant de la gomme de welan dans le groupe B ont eu des valeurs de porosité totale et des quantités de grands pores très peu supérieures aux pâtes dans le groupe H. Même, les mortiers du groupe H sont plus résistants que les mortiers du groupe B, le taux d'accroissement de la résistance entre 7 et 28 jours des mortiers du groupe B a été de 7,4 MPa tandis qu'il a été de 6,4 MPa pour les mortiers du groupe H. On s'aperçoit également que pour tous les mortiers les moins fluides de notre étude (dans le groupe B) le taux d'accroissement de la résistance est plus élevé que pour les mortiers les plus fluides sauf pour les mortiers-témoins avec Disal.

Tous les commentaires précédents concernant la résistance en compression des mortiers ont été relié aux porosités des pâtes correspondantes, ce qui n'est pas le cas avec le mortier qui contient l'agent colloïdal Fosroc et du Disal (le naphtalène). La pâte contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal est peu poreuse à 28 jours par rapport aux autres, mais le mortier est moins résistant (un accroissement de la résistance entre 7 et 28 jours de seulement 0,4 MPa). Sur les spectres de DRX cette pâte a montré une quantité très élevée de grains non-hydratés, il s'agit donc probablement d'une sorte de blocage de l'hydratation.

Pour tous les mortiers le taux d'accroissement de la résistance entre 7 et 28 jours est montré sur la figure 4.66. On remarque que tous les mortiers ont un degré d'hydratation à 28

jours selon la relation proposée sauf le mortier contenant de l'agent colloïdal Fosroc et du Disal.

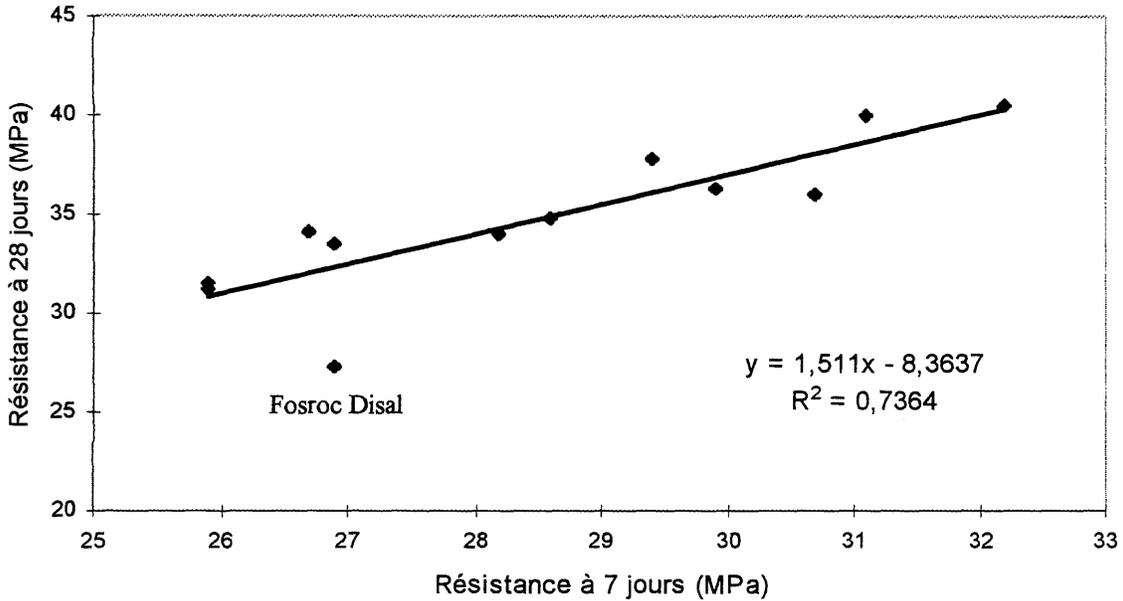


Figure 4.66 - Taux d'accroissement de la résistance en compression des mortiers entre 7 et 28 jours

Les relations entre les valeurs de la résistance en compression des mortiers et les valeurs de porosité des pâtes correspondantes d'une part et avec les quantités de grands pores d'autre part sont présentés respectivement sur les figures 4.67 et 4.68.

Sur la figure 4.67, on constate que la relation entre la porosité totale et la résistance en compression est linéaire, les deux valeurs très écartées de la tendance principale sont encore le mélange contenant de l'agent colloïdal Fosroc et du Disal et celui contenant du Rheomac et du Rheobuild dans le groupe H.

Sur la figure 4.68 on remarque que la quantité de grandes pores (> 60 nm) a un effet sur la résistance en compression jusqu'au certain seuil au-dessus lequel elle n'a pas cet effet. Parmi les trois coulis très éloignés de la tendance principale il y a encore le coulis contenant de l'agent colloïdal Fosroc et du Disal. Il est alors possible que ce mélange a eu de faibles résistances en compression à cause d'un effet inconnu.

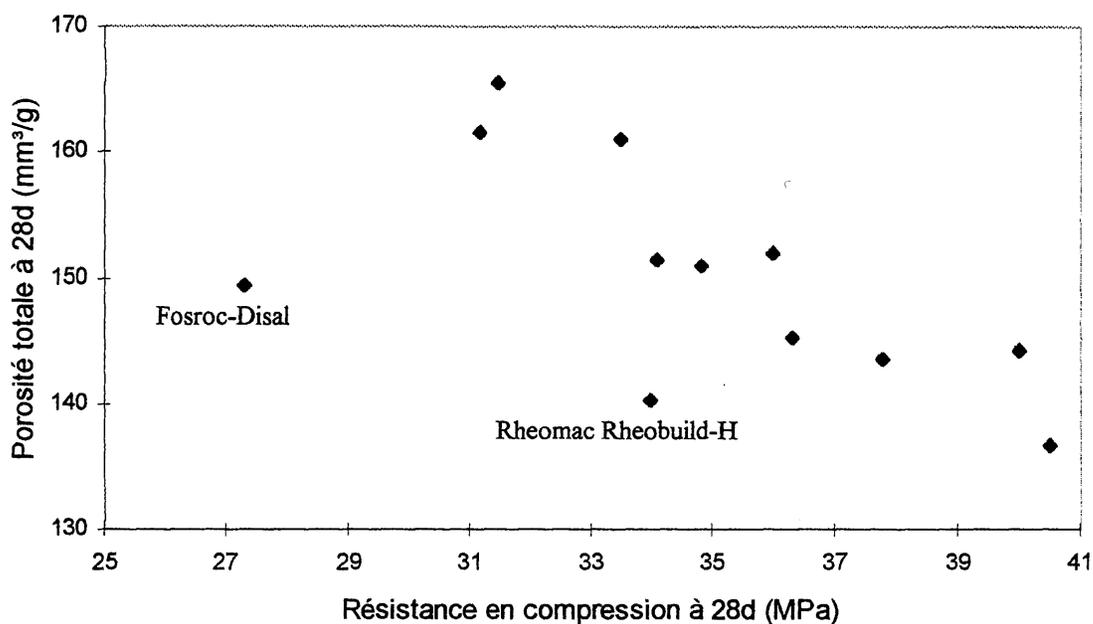


Figure 4.67 - Relation entre la résistance en compression des mortiers à 28 jours et la porosité des coulis étudiés

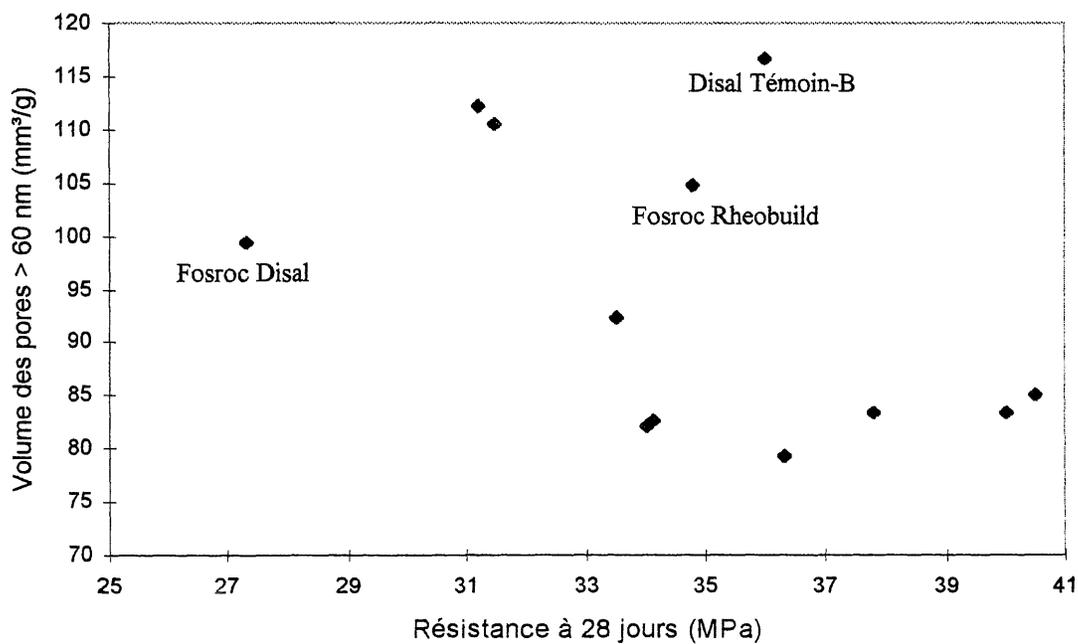


Figure 4.68 - Relation entre la résistance en compression des mortiers à 28 jours et la quantité des pores de diamètre > 60 nm des pâtes correspondantes

Les analyses précédentes ont montré que la porosité et la quantité de grands pores ont un effet majeur sur la résistance en compression de nos mortiers. Il est certain qu'il y a également l'effet du taux d'hydratation. Sur la figure 4.69 nous remarquons une diminution dans le temps de la quantité des grains non-hydratés (déterminée comme étant la somme des pics de l'alite et de la belite à partir de l'analyse par DRX) et une augmentation de la résistance.

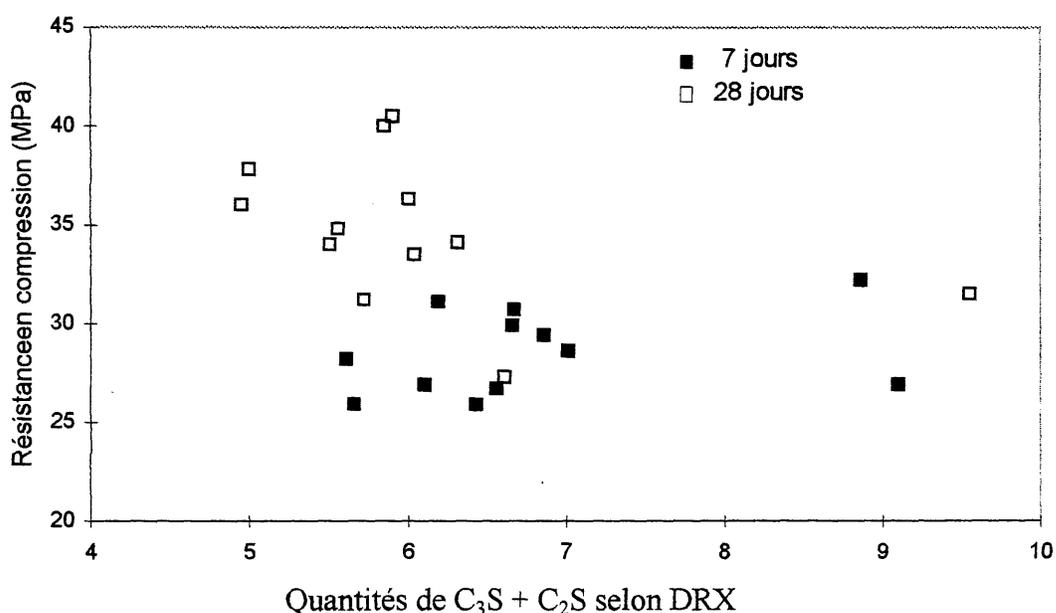


Figure 4.69 - Relation entre les quantités de grains non-hydratés détectés par l'analyse par DRX et les résistances en compression

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé la relation entre la résistance en compression et la quantité de CH calculée à partir de l'analyse par ATD-TG, comme montre la figure 4.70. Sur la figure 4.70 on remarque qu'avec l'augmentation de la quantité de CH calculée à partir de l'analyse par ATD-TG, la résistance en compression diminue ce qui n'est pas possible si on se base sur le taux d'hydratation. Par contre si on se base sur le fait qu'une quantité élevée de gros cristaux de CH diminue la résistance en compression les résultats devient consistants.

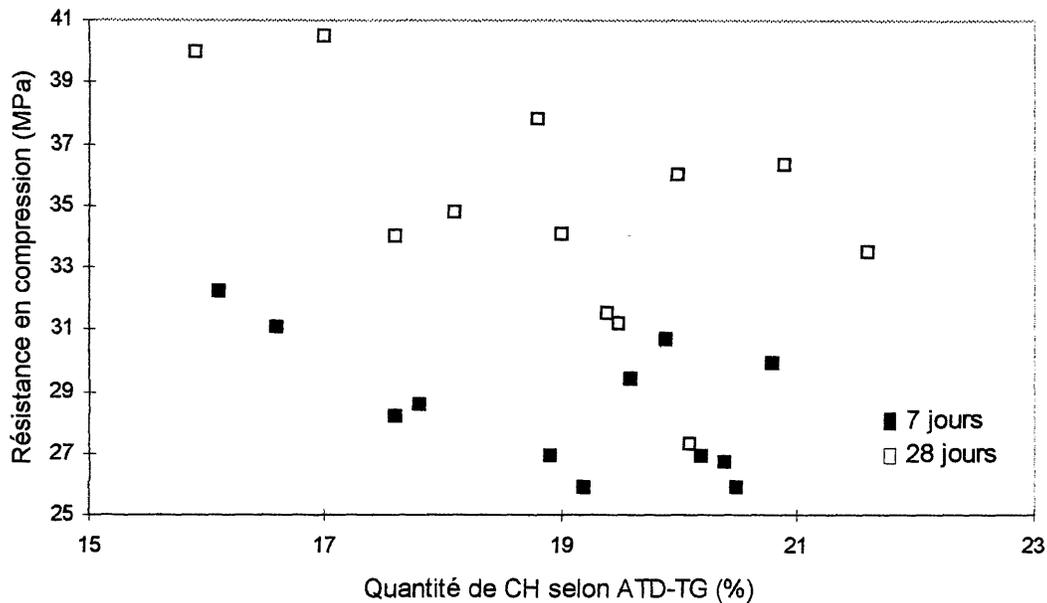


Figure 4.70 - Relation entre les résistances en compression et la quantité de CH calculée à partir de l'analyse par ATD-TG

4.2.5 Observations au microscope électronique à balayage

Les observations des pâtes de ciment au MEB nous ont servi à confirmer certains résultats déjà obtenus par les techniques d'analyses précédentes. Les 12 coulis de notre étude ont été observés à l'âge de 7, 28 et 90 jours. Nous avons observé les structures des pâtes à différents degrés d'hydratation et nous avons essayé de les comparer.

À 7 jours, les pâtes sans agent colloïdal présentent une structure très dense tel qu'illustré sur les figures 4.71 et 4.72. Le C-S-H est de type III, la structure est dense et compacte et sans bulles d'air. Dans les autres pâtes contenant un agent colloïdal, le C-S-H est parfois en forme de gel dense mais aussi en forme de réseau fibreux (l'hydratation moins avancée) quand les hydrates se sont développés autour d'un grain de C_3S avec suffisamment d'espace et d'eau disponibles au contact du grain initial pour donner une structure de la pâte peu dense et très hétérogène (figures 4.73 et 4.74). Dans les pâtes contenant des agents colloïdaux nous avons remarqué la présence de beaucoup de bulles d'air remplies avec de la

portlandite et de l'ettringite bien cristallisés (Figures 4.75 à 4.80) probablement grâce à l'eau et l'espace disponibles (à cause de la présence des chaînes de polymères des agents colloïdaux qui ont emprisonné une partie de la solution). Ces cristaux sont absents dans les coulis sans agent colloïdal (Figures 4.81 et 4.82). L'ettringite est présente dans les coulis contenant un agent colloïdal en quantité importante à 28 jours et sa présence est remarquée même à 90 jours (Figure 4.78).

Dans la pâte contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal nous avons remarqué une quantité plus importante de grains non-hydratés par rapport aux autres coulis, ce qui signifie que le taux d'hydratation de cette pâte était moindre par rapport aux autres. Cela a été également remarqué à 90 jours. Avec l'autre type de superplastifiant (Rheobuild) à 28 jours, la structure est assez poreuse, mais sans bulles d'air. Nous avons remarqué des régions avec un CSH de type III (hydratation bien développée) et des régions avec un C-S-H en forme des réseaux fibreux (le C-S-H de jeune âge).

En observant les échantillons contenant du Disal et du Rheomac dans les deux groupes, c'est-à-dire en concentration faible et forte d'agent colloïdal, nous avons remarqué un détail très intéressant à l'aide de spectromètre. C'était la présence d'un gel organique dans tous les pores de ces coulis à l'âge de 7, 28 et 90 jours (Figures 4.83 à 4.89). Dans les pâtes contenant le même agent colloïdal et l'autre superplastifiant (Rheobuild) cet effet n'a pas été remarqué. Il est donc, probablement une conséquence de l'interaction de ces deux adjuvants chimiques, soit la formation d'un produit d'interaction de ces deux adjuvants qui est séché dans les pores, soit la formation d'un produit d'interaction avec les produits d'hydratation. La portlandite se trouve souvent en forme des cristaux au-dessus du gel. Aussi, dans les pâtes contenant du Disal et du Rheomac il y a plus de porosité visible et les pores sont plus grands par rapport aux autres à 7 et 28 jours (dans le groupe B même à 90 jours).

Dans toutes nos pâtes contenant un agent colloïdal, la portlandite apparaît en grande quantité et avec des concentrations non-uniformes sous forme d'empilement massif de cristaux en plaquettes qui sont orientés dans un sens (Figure 4.90). Les raisons de ce phénomène peut être une concentration des ions Ca^{2+} différente aux premières heures de l'hydratation, au moment de la formation de CH à cause de la présence de chaînes des agents colloïdaux et l'espace poreux permettant le développement des cristaux.

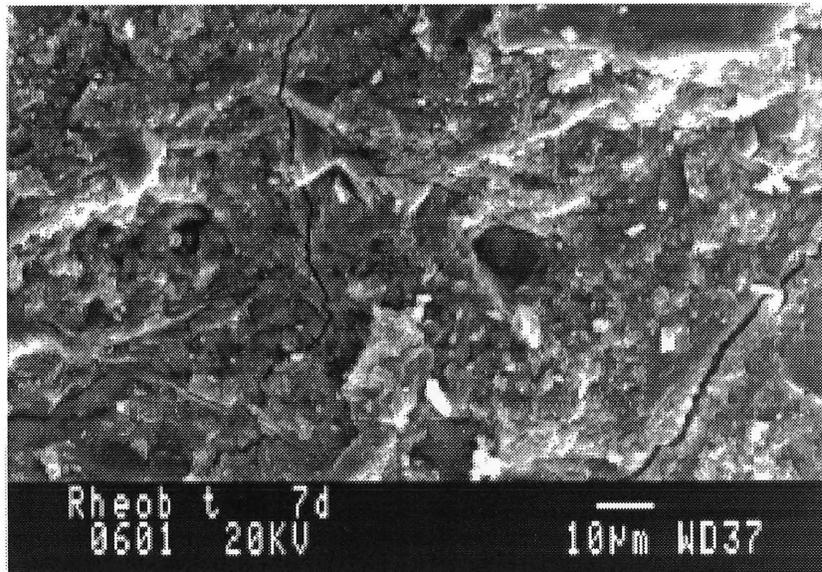


Figure 4.71 - *Structure dense dans la pâte contenant du Rheobuild en concentration forte et sans agent colloïdal après 7 jours d'hydratation*

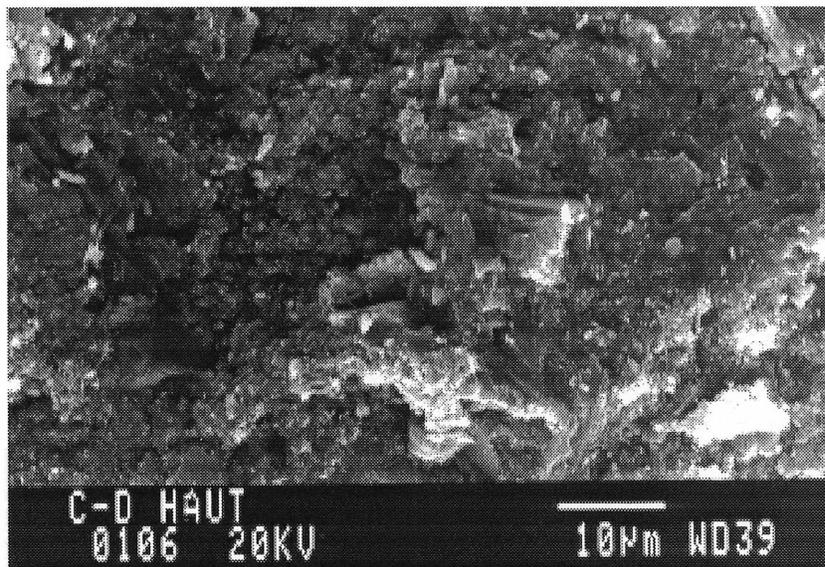


Figure 4.72 - *Pâte contenant du Disal en concentration forte et sans agent colloïdal après 7 jours d'hydratation*

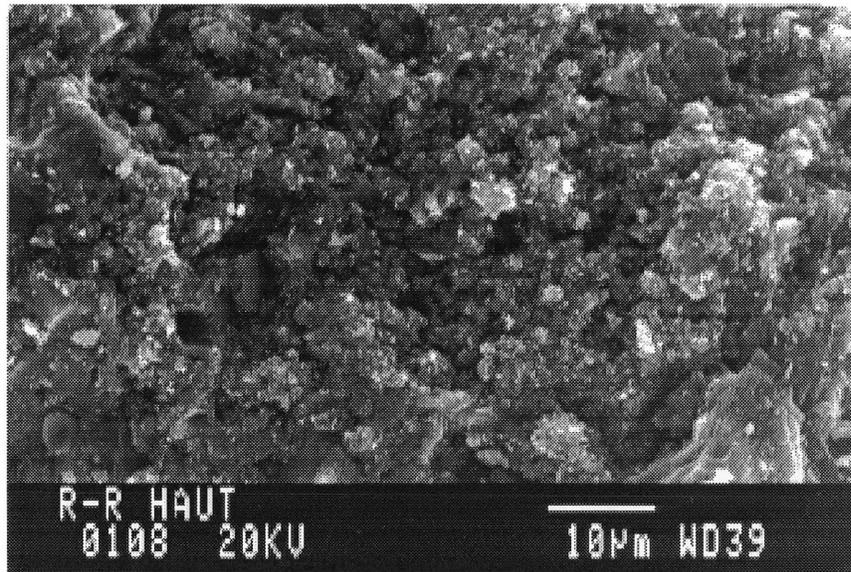


Figure 4.73 - *Pâte contenant du Rheomac en faible concentration et du Rheobuild à 7 jours d'hydratation*

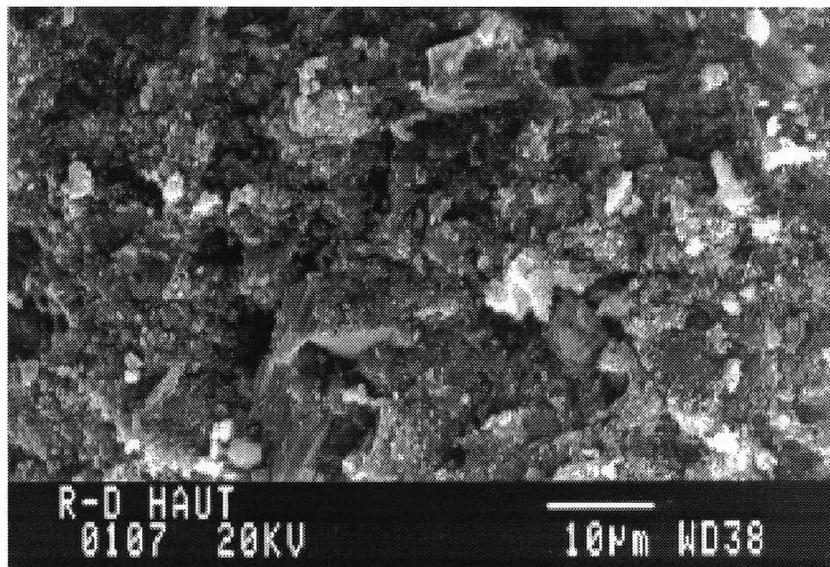


Figure 4.74 - *Pâte contenant du Rheomac en faible concentration et du Disal à 7 jours d'hydratation*



Figure 4.75 - Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild à 7 jours d'hydratation

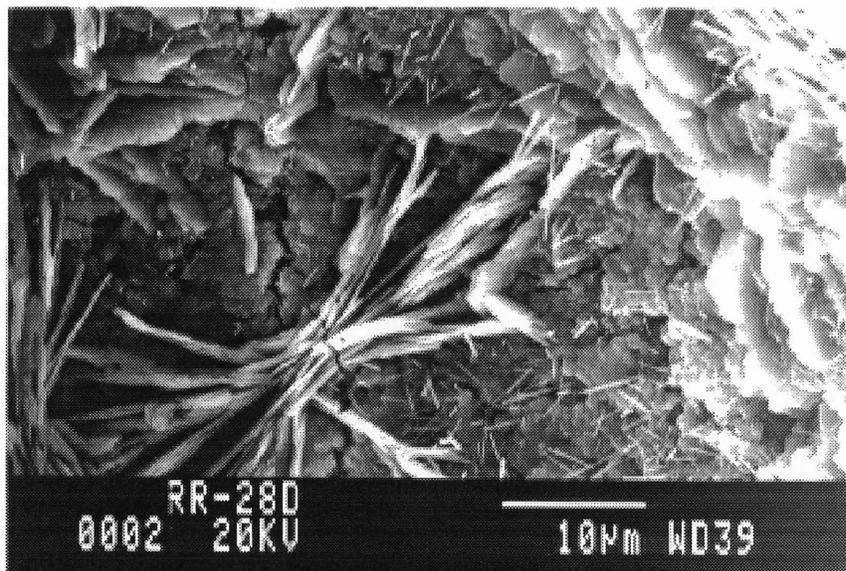


Figure 4.76 - Produits d'hydratation dans la même pâte comme dans la figure précédente à 28 jours d'hydratation

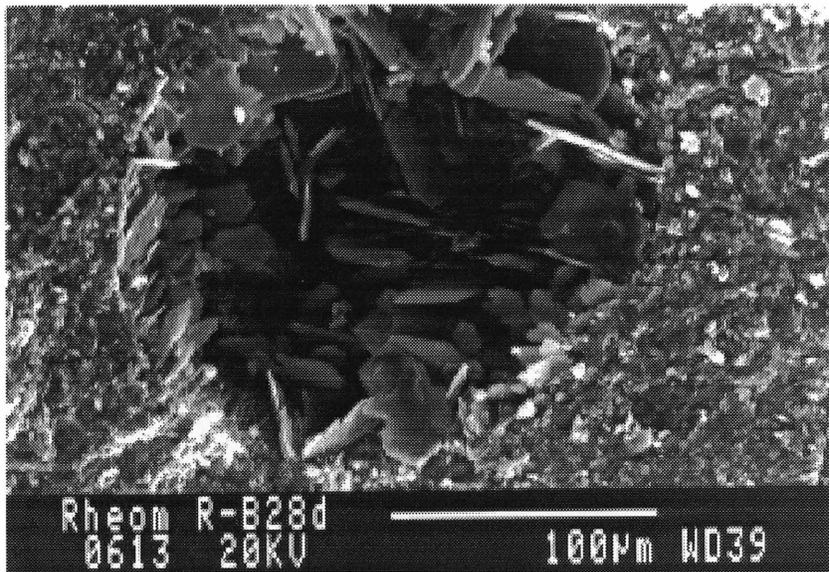


Figure 4.77 - Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheomac en concentration forte et du Rheobuild à 28 jours d'hydratation

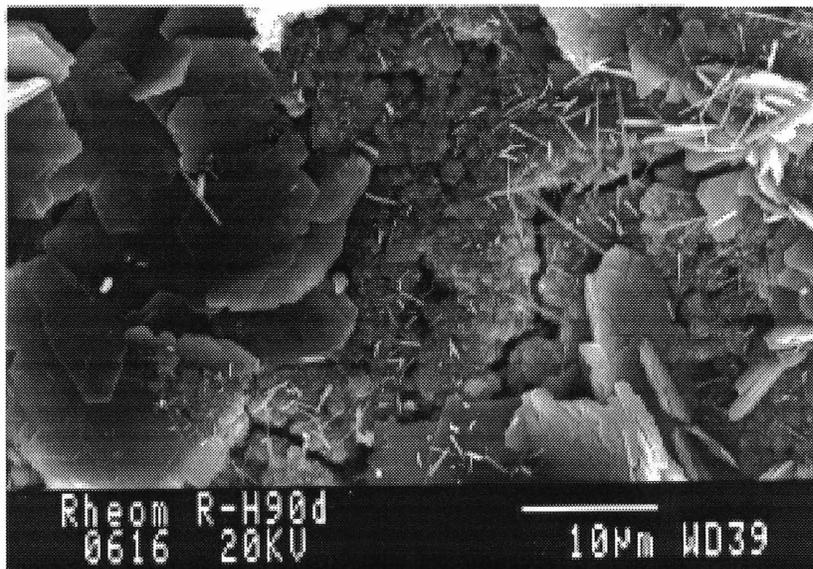


Figure 4.78 - Présence d'ettringite dans une bulle d'air même à 90 jours d'hydratation dans la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild

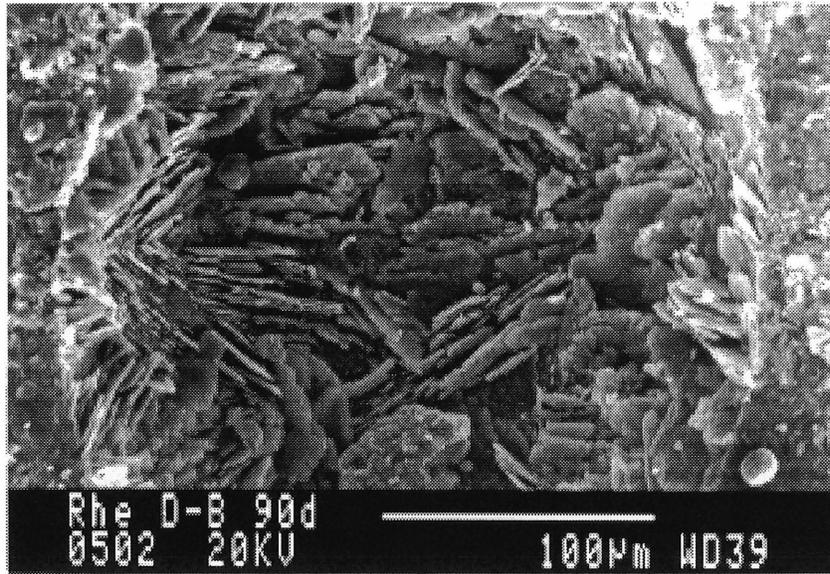


Figure 4.79 - Empilement des cristaux de la portlandite dans une bulle d'air à 90 jours d'hydratation de la pâte contenant du Rheomac en concentration forte et du Disal

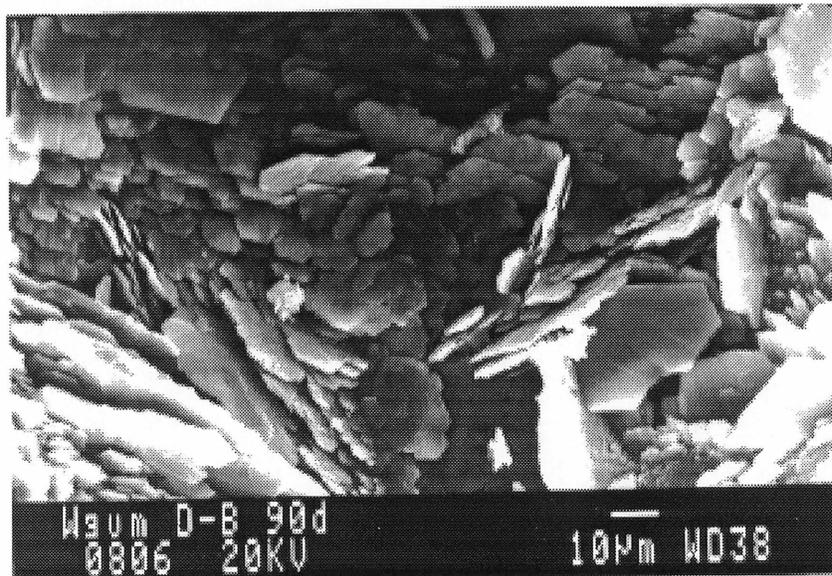


Figure 4.80 - Produits d'hydratation dans une bulle d'air de la pâte contenant de la gomme de welan en concentration forte et du Disal à 90 jours d'hydratation

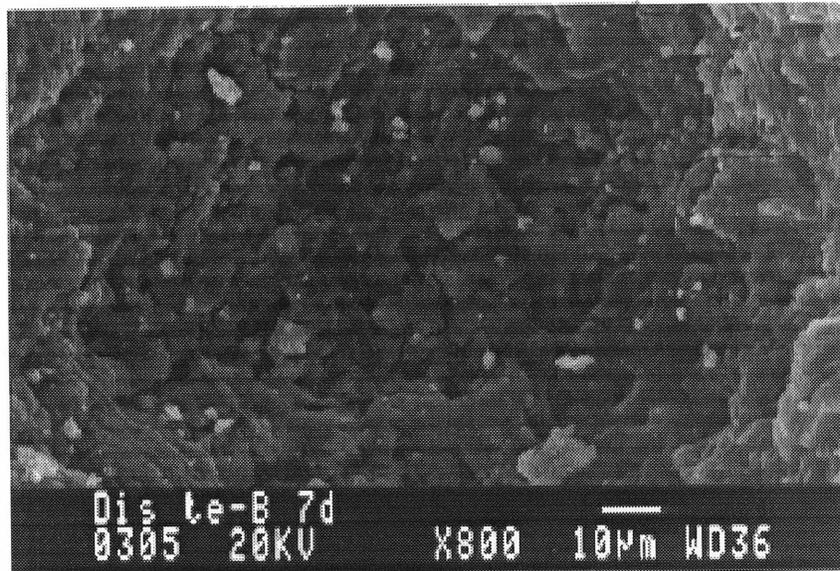


Figure 4.81 - *Absence de portlandite et d'ettringite dans une bulle d'air de la pâte contenant du Disal et sans agent colloïdal à 7 jours d'hydratation*

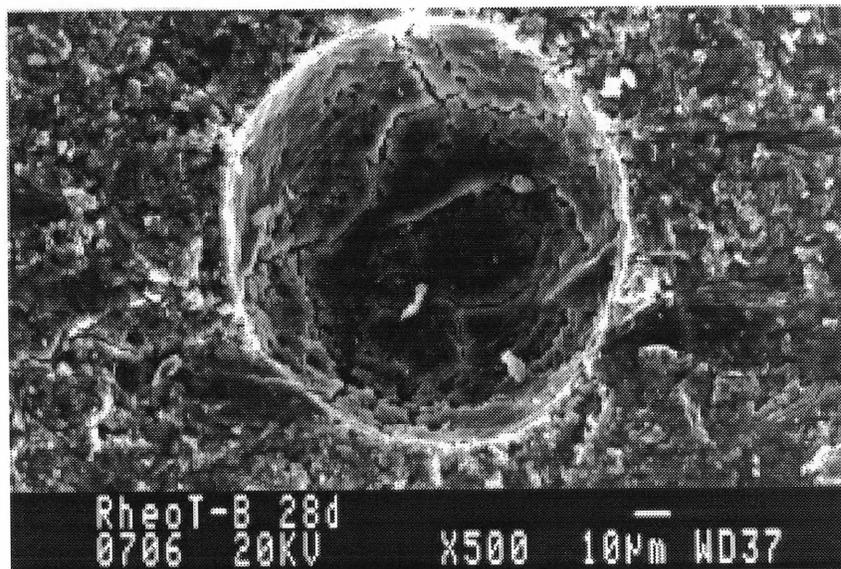


Figure 4.82 - *Absence de portlandite et d'ettringite dans une bulle d'air de la pâte contenant du Rheobuild et sans agent colloïdal à 28 jours d'hydratation*

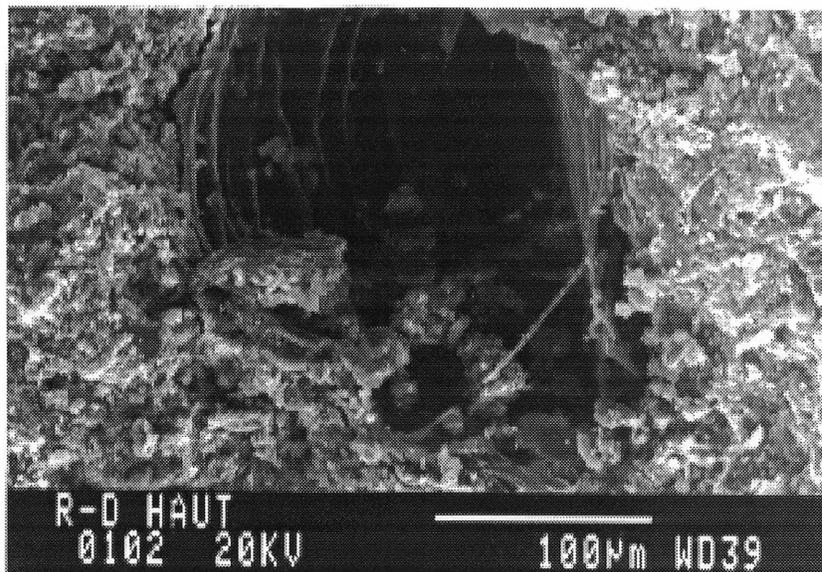


Figure 4.83 - *Gel organique dans une pore dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 7 jours d'hydratation*

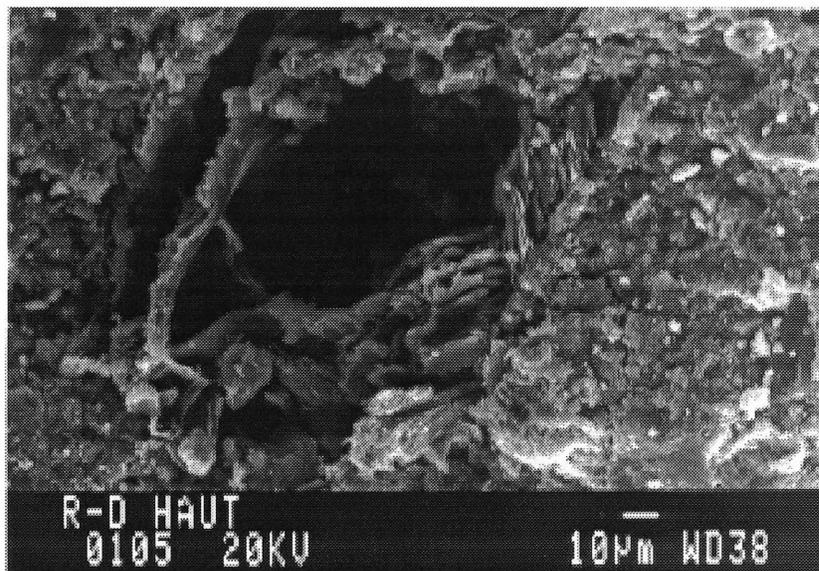


Figure 4.84 - *Gel organique à gauche et la portlandite à droite dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 7 jours d'hydratation*

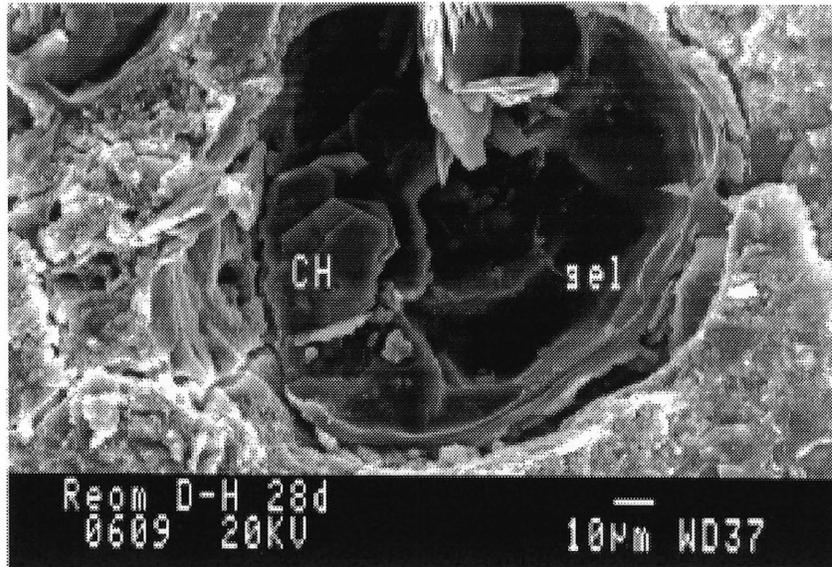


Figure 4.85 - Gel organique à droite et les cristaux de la portlandite à gauche dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 28 jours d'hydratation

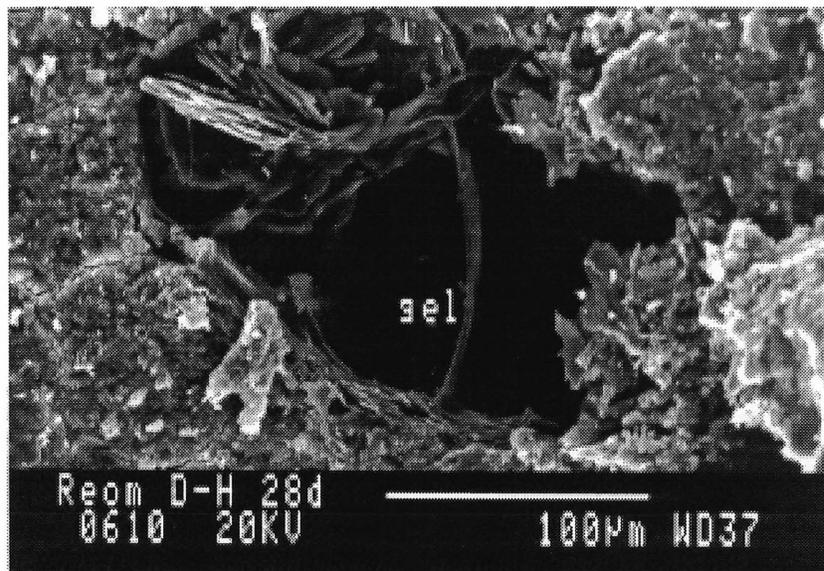


Figure 4.86 - Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 28 jours d'hydratation

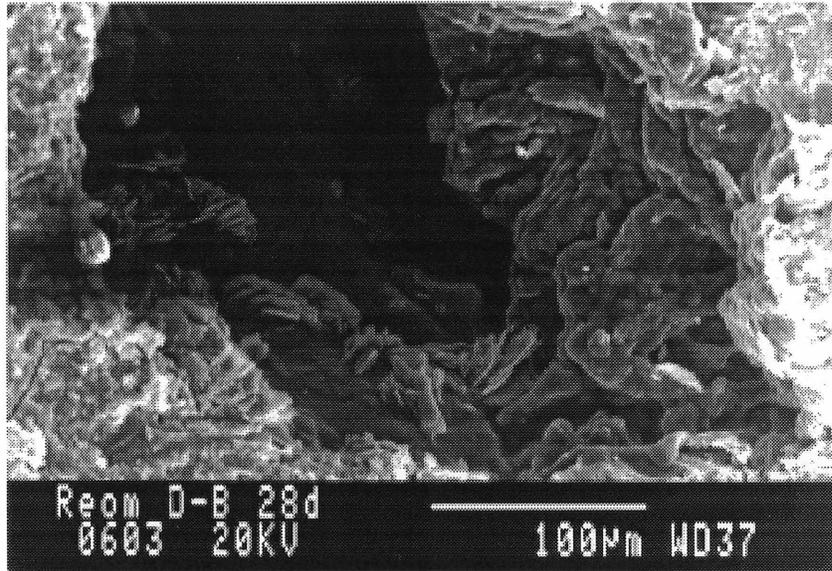


Figure 4.87 - *Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal avec des cristaux de la portlandite au-dessus à 28 jours d'hydratation*

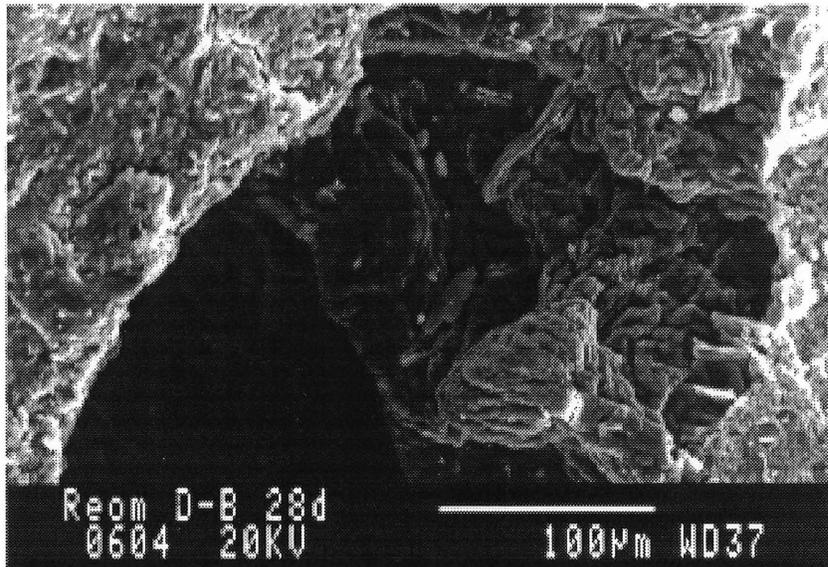


Figure 4.88 - *Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 28 jours d'hydratation*

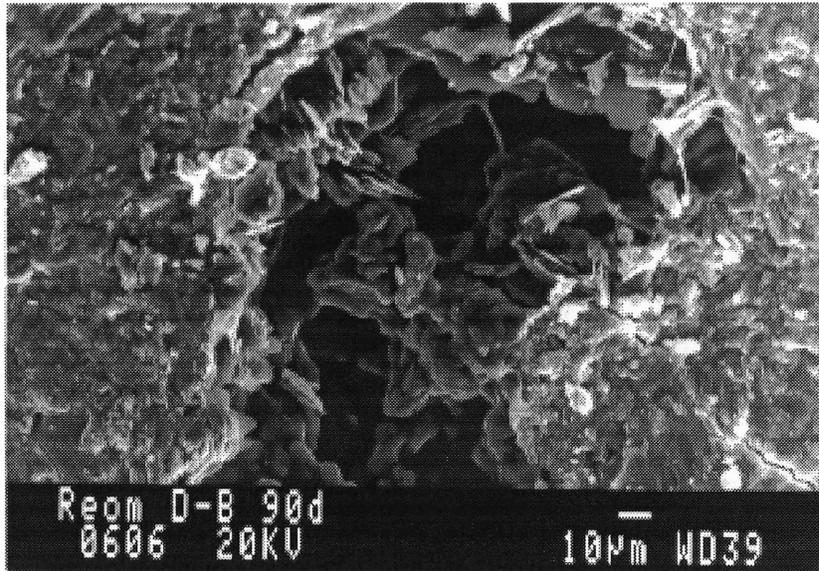


Figure 4.89 - *Gel organique dans la pâte contenant du Rheomac et du Disal à 90 jours d'hydratation*

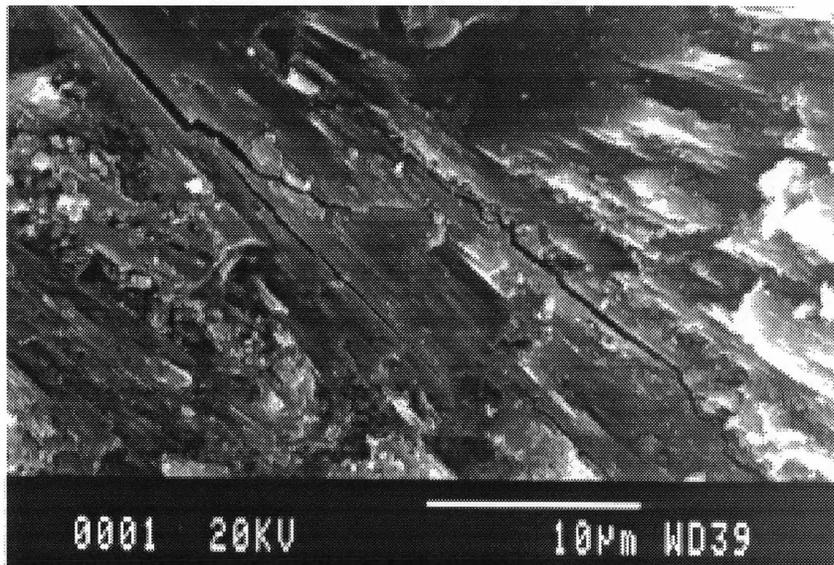


Figure 4.90- *Grande région de la portlandite dans la pâte contenant du Rheomac en concentration faible et du Rheobuild à 28 jours*

CONCLUSION

Les objectifs de notre étude étaient d'étudier les effets des agents colloïdaux sur les propriétés importantes de la pâte de ciment (fluidité, propriétés rhéologiques, porosité, résistance en compression, etc.), de comparer les effets de trois différents agents colloïdaux en combinaisons avec deux sortes de superplastifiants à différents dosages sur ces propriétés tant en comparant également les résultats de différentes analyses de la pâte de ciment.

Au niveau de la fluidité mesurée à l'aide du mini slump, nous avons montré que l'on pouvait avoir des coulis de même fluidité contenant ou non un agent colloïdal, mais en utilisant l'agent colloïdal, nous avons amélioré plusieurs propriétés de la pâte fraîche et durcie. La fluidité mesurée à l'aide du cône Marsh était étroitement liée aux propriétés pseudoplastiques des coulis qui dépendaient principalement de la quantité et de la sorte d'agent colloïdal et aussi de la sorte et de la quantité du superplastifiant utilisé. Comme mélanges très pseudoplastiques, nous pouvons citer les coulis contenant de la gomme de welan et des superplastifiants, soit Disal (le naphthalène), soit Rheobuild (la mélamine) mais aussi le coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild du groupe B (mini slump 120 ± 5 mm).

Au niveau de la stabilité mesurée à l'aide de l'essai de lessivage, les coulis contenant les agents colloïdaux sont considérablement plus stables que les coulis-témoins correspondants, c'est-à-dire sans agent colloïdal. En emprisonnant certaines des molécules d'eau libre dans leurs chaînes polymériques les agents colloïdaux augmentent la viscosité des coulis et gardent de l'eau libre. Aussi, ils emprisonnent les grains de ciment entre leurs chaînes et empêchent leur lessivage dans les cas de bétonnage sous l'eau. Par conséquent, les coulis très peu lessivés sont les coulis les plus visqueux à bas taux de cisaillement. Ce sont les coulis contenant de la gomme de welan et du Disal ou du Rheobuild et les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild du groupe B (mini slump 120 ± 5 mm).

Dans l'essai de ressuage forcé nous avons eu l'effet conjoint des superplastifiants et des agents colloïdaux et ce sont encore les coulis contenant de la gomme de welan et du Disal

ou du Rheobuild et les coulis contenant du Rheomac et du Rheobuild qui ont présenté les meilleurs résultats.

Les essais de temps de prise, de calorimétrie et de conductivité électrique nous ont montré qu'au niveau des réactions d'hydratation du ciment les superplastifiants présentent un effet retardateur sur la durée de période dormante et les agents colloïdaux sur le début de la précipitation de la portlandite, c'est-à-dire sur la prise du ciment. Après la période dormante la réaction d'hydratation semble être plus vigoureuse dans les coulis - témoins et dans les coulis moins visqueux (coulis contenant du Disal et du Rheomac) tandis que dans les coulis très visqueux (coulis contenant de la gomme de welan et du Disal ou du Rheobuild et du Rheomac et du Rheobuild du groupe B) elle est plutôt lente. Cet effet peut être causé par la présence des chaînes des agents colloïdaux dans la solution qui sont enchevêtrés et constituent une sorte de réseau dans lequel les ions du ciment et de l'eau sont emprisonnés. Par conséquent, la migration des ions est ralentie, ce qui ralentit la formation des cristaux et leur croissance.

L'analyse par DRX des pâtes durcies nous a donné un résultat intéressant qui demanderait des analyses complémentaires. C'est la quantité plus importante d'ettringite qui est formé dans les coulis très visqueux qui a eu aussi son effet sur la viscosité plus accrue des coulis. Les raisons de cet effet sur l'hydratation de C_3A sont inconnues et cela nécessiterait des analyses complémentaires.

Au niveau de la porosité les coulis contenant des agents colloïdaux ont une porosité totale inférieure ou égale à celle des témoins correspondants et cette porosité semble beaucoup dépendre de la sorte d'adjuvants chimique. Tous les coulis contenant du Disal ont été plus poreux que les coulis contenant du Rheobuild probablement dû à la sorte de superplastifiant. Si on compare les pâtes contenant différents agents colloïdaux et du Disal aux deux âges observés on peut remarquer que la porosité des pâtes contenant l'agent colloïdal Fosroc et la gomme welan est au niveau de la porosité du témoin correspondant, tandis que les pâtes contenant du Rheomac sont plus poreuses que la pâte contenant du Disal

seulement. Les pâtes contenant du Rheobuild et le même agent colloïdal Rheomac sont beaucoup moins poreuses à celles qui contiennent que du Disal.

Les résultats des essais de résistance en compression nous ont montré une dépendance vis à vis des valeurs de la porosité totale des coulis. Les pâtes les plus poreuses aux deux âges observés donnent les mortiers les plus faibles et ce sont les pâtes contenant du Disal et du Rheomac dans les deux groupes de fluidité.

En résumé, la gomme welan et le Disal dans les deux niveaux de fluidité (dans les groupes B et H) a donné de très bons résultats sur coulis dans toutes les analyses. Les coulis contenant de la gomme welan sont visqueux à bas taux de cisaillement, leur propriété pseudoplastique leur confère une fluidité satisfaisante à l'essai au cône Marsh à haut taux de cisaillement. En les comparant aux autres coulis ils sont très stables, de faible porosité et leurs mortiers donnent des résistances satisfaisantes, c'est-à-dire au niveau de résistances du témoin correspondant.

L'agent colloïdal Rheomac avec le Disal donne les coulis de faible viscosité, de faible stabilité, d'une porosité élevée et de résistances plus faibles que le témoin. Le même agent colloïdal avec le Rheobuild donne des coulis de bonnes propriétés rhéologiques, de bonne stabilité, présentant une bonne porosité à 28 jours et une bonne résistance.

Le coulis contenant l'agent colloïdal Fosroc et du Disal a présenté des problèmes rhéologiques, mais une stabilité plus grande que le témoin correspondant. Il n'avait pas eu une porosité élevée mais il a montré une faible résistance. Avec le Rheobuild le même agent colloïdal a donné le coulis ayant une faible viscosité à bas et à haut taux de cisaillement, d'une stabilité satisfaisante, de faible porosité et ayant de bonnes résistances.

Compte rendu des résultats obtenus, l'action et les effets des agents colloïdaux sont beaucoup plus clairs maintenant, mais il reste encore de questions sans réponse, surtout sur leurs effets sur le taux d'hydratation de la pâte durci ce qui nécessiterait des études plus poussées.

RÉFÉRENCES

- (1) VÉNUAT, M. (1971) *Adjuvants et traitements des mortiers et bétons*, Paris, 1^e édition, publié par l'auteur, 429 p.
- (2) BAROGHEL-BOUNY, V. (1994) *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Méthodes, analyse, interprétations*, Laboratoire Central des ponts et chaussées, Paris, 468 p.
- (3) MAGGION, R. (1989) *Étude bibliographique sur l'hydratation et la structure du ciment*, Centre de recherche sur les solides à Organisation Cristalline Imparfaite, s.l., 89 p.
- (4) TAGNIT-HAMOU, A. (1996) *Microstructure et physico-chimie des ciments et des bétons*, Notes de cours, Département de Génie civil, Faculté des sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, 287 p.
- (5) REGOURD, M., (1982) *L'hydratation du ciment Portland*, dans Le béton hydraulique, connaissance et pratique, publié sous la direction de Jacques Baron et Raymond Sauterey, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, Paris, p. 123-221.
- (6) UCHIKAWA, H. (1994) *Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture*, Conference in tribute to Micheline Moranville Regourd, Importance of recent microstructural developpements in cement and concrete, publié par Béton Concrete Canada, Sherbrooke, Québec, 55 p.
- (7) BARNES, P. (1983) *Structure and performance of cements*, Applied Science Publishers, London and New York, 553 p.
- (8) AITCIN, P.C. (décembre 1990) *Les superplastifiants; des réducteurs d'eau pas comme les autres*, Les superplastifiants - recueil des conférences présentées à l'Université de Sherbrooke, Sherbrooke, p. 1-9.
- (9) SEDRAN, T. (mars-avril 1995) *Les bétons autonivelants (BAN)*, *Synthèse bibliographique*, Bull. Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées, p.53-60.
- (10) GANGULI, K.K. (mars 1993) *Biopolymers as free water and settling control agent*, Production Operations Symposium held, Oklahoma City, OK, USA, p. 307-313
- (11) SKAGGS, C.B. RAKITSKY, W.G., WHITAKER S.F. (1994) *Applications of rheological modifiers and superplasticizers in cementitious systems*, Proceedings of the Fourth International Conference of the ACI, Montreal, Canada, p.189-207.

- (12) RAKITSKY, W.G. (novembre 1993) *Suspending agent applications in cementitious systems*, presented at the ConChem International Exhibition&Conference, Karlsruhe, Germany, 28 p.
- (13) KAWAKAMI, M., WADA S., SUZUKAWA, K. (1989) *Effects of chemical admixtures on colloidal underwater concrete*, Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, American Concrete Institut, Detroit, p.493-516.
- (14) GHIO, V.A., MONTEIRO, P.J.M., GJORV O.E. (1994) *Effects of polysaccharide gums on fresh concrete properties*, ACI Materials Journal, V. 91, No.6, p. 602-606.
- (15) KHAYAT, K.H., (mars-avril 1995) *Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties*, ACI Materials Journal, V.92, No. 2., 8 p.
- (16) KHAYAT, K.H., (1996) *Effect of antiwashout admixtures on properties of hardened concrete*, ACI Materials Journal, V. 93, No2., 28 p.
- (17) MAILVAGANAM, N.P. (1984) *Miscellaneous admixtures*, tiré de: Concrete admixture handbook, properties, science, and technology - V.S. Ramachandran, Noyes Publication Park Ridge, New Jersey, USA, p. 528-597.
- (18) KAWAI, T. (septembre 1987) *Non-dispersible underwater concrete using polymers*, 5th International Congress on Polymers in Concrete, Brighton, England, 6 p.
- (19) HEWLETT, P.C., YOUNG, J.F., (1996) *Physico-chemical interactions between chemical admixtures and portland cement* -tiré de : Liants hydrauliques - P.C. Aïtcin, Notes de cours, Département de Génie civil, Faculté des sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, 21 p.
- (20) SKAGGS, C.B., RAKITSKY, W.G., WHITAKER, S.F., (1994) *Applications of rheological modifiers and superplasticizers in cementitious systems*, Proceedings of the Fourth International Conference of the ACI, Montréal, Canada, p. 189-207.
- (21) KHAYAT, K.H., YAHIA, A. (1997) *Effects of welan gum - high range water reducer combinations on rheology of cement grout*, accepté dans ACI Materials Jr., 23 p.
- (22) SAKATA, N., MARUYAMA, K., MINAMI, M. (1996) *Basic properties and effects of welan gum on self-consolidating concrete*, tiré de Introduction, Methods and Workability of concrete, publié par: E&FN Spon, London, p.237-253.
- (23) GHIO, V.A., MONTEIRO, P.J.M., DEMSETZ, L.A., (1994) *The rheology of fresh cement paste containing polysaccharide gums*, Cement and Concrete Research, V.24, No.2, pp 243-249.

- (24) PHYFFEROEN, A., SWORN, G., MACPHERSON R. (s.d.) *The effects of polysaccharide rheology on highly workable and self-levelling systems*, Kelco International Ltd., 10 p.
- (25) STRUBLE, L.J., WEI-GUO LEI (1995) *Rheological changes associated with setting of cement paste*, Elsevier Science, pp 224-230.
- (26) WALLEVIK, O.H., GJORV, O.E. (s.d.) *Practical description of the rheology of fresh concrete*, The Norwegian Institute of Technology, Division of Building Materials, 12 p.
- (27) YURUGU, M., SAKAI, G., (1995) *Viscosity agent and mineral admixtures for highly fluidized concrete*, Concrete under Severe Conditions: Environment and Loading, V.2, E&FN Spon., p. 995-1004.
- (28) OTSUKI, N., HISADA, M., NAGATAKI, S., KAMADA, T. (jan-feb. 1996) *An experimental study on the fluidity of antiwashout underwater concrete*, ACI Materials Journal, V.93, No.1, p.20-25.
- (29) KHAYAT, K.H. (nov-dec 1995) *Frost durability of concrete containing viscosity-modifying admixtures* -ACI Materials Journal, V.92, No. 6, p. 625-633.
- (30) *Welan gum : a calcium compatible biopolymer for fluid loss control in grouting applications*, Technical Bulletin DB - 50, publié par Merck & Co.,Inc., Kelco Division, U.S.A., 1991. 5 p.
- (31) *Rheomac UW 450, anti-washout admixture*, fiche technique, publié par Master Builders, 1994. 2 p.
- (32) *81 - 75 Celbex 653, thixotropic stabilizer for cement grouts*, fiche technique, publié par la compagnie Fosroc Inc. 2 p.
- (33) KHAYAT, K.H., (9 et 10 mai 1994) *Les injections de coulis de ciment : méthodes de contrôle en laboratoire et en chantier*, Notes de cours intensif, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 97 p.
- (34) LEA, F. M., (1970) *The chemistry of cement and concrete*, Third edition, Edward Arnold (Publishers)Ltd, 727 p.
- (35) *Monocad - Système pour la mesure de la conductivité électrique des liquides, suspensions, et milieux pâteux en cours de réaction*, Notice d'utilisation, Impasse Fougères, France, p. 20-22.

- (36) VERNET, C., NOWORYTA, G., (1992) *Conductometric test for cement-admixture systems*, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Technodes SA, p. 627-633.
- (37) NKINAMUBANZI, P.C. (décembre 1993) *Influence des dispersants polymériques (superplastifiants) sur les suspensions concentrées et les pâtes de ciment*, thèse de doctorat, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 180 p.
- (38) MEHTA, P.K. (1986) *Concrete - structure, properties and materials*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 427 p.
- (39) ROBERTS, L.R., SKALNY, J.P., (1988) *Pore structure and permeability of cementitious materials*, Materials Research Society Symposium proceedings, Boston, Massachusetts, vol.137, 467 p.
- (40) KASSAB, E. (janvier 1990) *La microstructure des clinkers des ciments de type 10 et de type 30 de la cimenterie St-Laurent de Beauport*, Mémoire de maîtrise es sciences appliquées, Département de génie civil, Université de Sherbrooke, 125 p.
- (41) CARLES-GIBERGUES, A. (1996) *Les apports de la DRX dans l'étude des bétons*, Annexe au notes de cours de Microstructure et physico-chimie des ciments et des bétons - Arezki Tagnit-Hamou, Département de Génie civil, Faculté des sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, 28 p.
- (42) OHBA, Y., NAKAMURA, A., LEE, J.K., (Juin 1997) *Influence of CaCO₃ on the hydration of various types of calcium aluminates with anhydrite*, Proceedings of the 10th International Congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, V.2, 8 p.
- (43) MAGNY, P., GITZHOFER F. (novembre 1994) *Techniques de caractérisation des matériaux*, Cahier de laboratoire pour le cours GCH 740, Faculté de sciences appliquées, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, 41 p.
- (44) KHAYAT, K.H., YAHIA, A. (1997) *Correlation between rheological parameters, consistency, and washout resistance of structural cement grouts*, accepté dans ACI Materials Jr., 26 p.
- (45) TAYLOR, H.F.W., (1990) *Cement chemistry*, Accademic press, 475 p.
- (46) TAGNIT-HAMOU, A., BOURAOU, S., (Juin 1997) *Effect of alkali sulfates on cement hydration at low and high water-cement ratios*, Proceedings of the 10th International Congress on the chemistry of cement, Gothenburg, Sweden, V. 2, 8 p.

ANNEXE 1 - FICHE TECHNIQUE DE LA GOMME DE WELAN

Introducing
KELCO-CRETE™

Welan Gum
A Calcium Compatible Biopolymer for
Fluid Loss Control in Grouting
Applications

■ T E C H N I C A L
■ B U L L E T I N
■ D B - 50

Kelco
DIVISION OF MERCK & CO., INC.

KELCO-CRETE welan gum is a high molecular weight biopolymer, discovered and manufactured in the U.S.A. by Kelco Division of Merck & Co., Inc.

KELCO-CRETE is an effective suspending agent which is characterized by its pseudoplasticity or shear thinning behavior (see figure 1), compatibility with calcium ions at high pH, and stability at elevated temperatures. With its calcium compatibility, KELCO-CRETE is ideally suited for use in cementitious systems where it has proven performance in a variety of applications including underwater concrete placement and repair, silica fume suspension, oilfield cementing, and post-tensioning grouts.

In post-tensioning grout, and grout applications in general, KELCO-CRETE's suspension properties and resulting ability to impart cohesiveness, help the grout to resist development of free water on standing without sacrificing workability. In addition, when strand tendons are used to post-tension, KELCO-CRETE significantly reduces fluid loss induced by the filtering action of the spaces between the strands.

It is recommended that KELCO-CRETE be used in conjunction with a superplasticizer, or high range water reducing admixture, to maintain the fluid characteristics of the grout while still benefitting from the presence of the polymer. Welan gum is compatible with both major classes of superplasticizers: the melamine based and naphthalene based sulfonated formaldehyde condensates.

■ Functional Properties

- Provides excellent viscosity and suspension control.
- Readily soluble in water based systems.
- Produces viscous, shear thinning, aqueous fluids.
- Stable in high Na⁺ and Ca⁺⁺ environments, even at high pH.
- Effective at low use levels.
- Good thermal stability.

™KELCO-CRETE is a trademark of Merck & Co, Inc. (Rahway, New Jersey), Kelco Division, U.S.A.

Kelco
DIVISION OF MERCK & CO., INC.

Copyright© 1991 Merck & Co., Inc., (Rahway, N. J.) Kelco Division, U. S. A. All Rights Reserved

8355 Aero Drive, San Diego, California 92123, U.S.A.; (619) 292-4900, FAX (619) 569-3436
20 N. Wacker Drive, Chicago, Illinois 60606, U.S.A.; (800) 535-2687, FAX (312) 372-1379
75 Terminal Avenue, Clark, New Jersey 07066, U.S.A.; (201) 381-6900, FAX (201) 381-6960
385 The West Mall, Suite 255, Etobicoke, Ontario M9C 1E7, Canada; (416) 620-6770, FAX (416) 622-4130

■ Benefits in Grouting Applications

- Significantly reduces fluid loss.
- Minimizes water accumulation under post-tensioned tendon.
- Reduces sedimentation of cement particles.
- Imparts cohesiveness to the grout.
- Pumps easily due to pseudoplastic nature of the gum.
- Compatible with both melamine and naphthalene based superplasticizers.
- Compatible with Portland Cement based systems.
- Minimal impact on strength development.

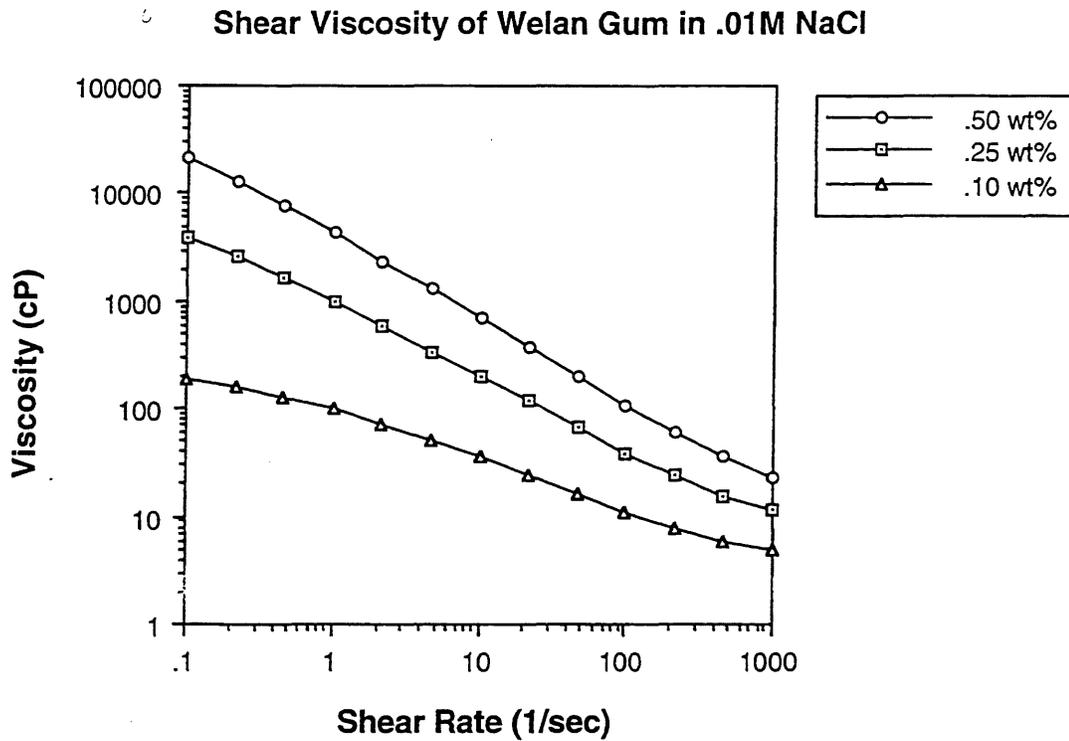


Figure 1

Viscosity versus shear rate profiles of 0.50, 0.25, and 0.10 wt% welan gum in water demonstrate the pseudoplastic nature of the gum. Measured on a Rheometrics Fluids Rheometer, 1mm Couette geometry.

■ Lab Performance Data

Construction Technology Laboratories investigated the effects of welan gum on different cement types and its interaction with water reducing admixtures. Welan gum alone did not affect cement properties significantly. However, combined with the appropriate level of superplasticizer, fluid, water retentive cement pastes were produced with strengths comparable to the control pastes. Set times of the cement were slightly increased but this was strongly influenced by the type and level of superplasticizer used. A second program expanded on the

work done with superplasticizers to include the two major types. Unlike cellulose, welan gum is compatible with both classes of superplasticizers. The study also examined shrinkage of cement pastes containing welan gum/superplasticizer combinations. Shrinkage of test prisms in the presence of welan gum was not significantly increased over what is to be expected for superplasticized cements. Overall the tests point to good compatibility of welan gum with varying types of cements and HRWR admixtures without impact to strength development.

Testing was also conducted at the Kelco R&D labs as well as the Department of Civil Engineering at the University of California at Berkeley. Evaluation of the effect of KELCO-CRETE dose on the induced fluid loss showed that even 0.05% (cwt), in conjunction with a superplasticizer, significantly increased the water retentive properties of the grout (see figure 2). With the use of KELCO-CRETE, fluid loss can be reduced to <2% of the total water compared to approximately 50% for a control.

Effect of KELCO-CRETE Dose on the Induced Fluid Loss of Cement Grout

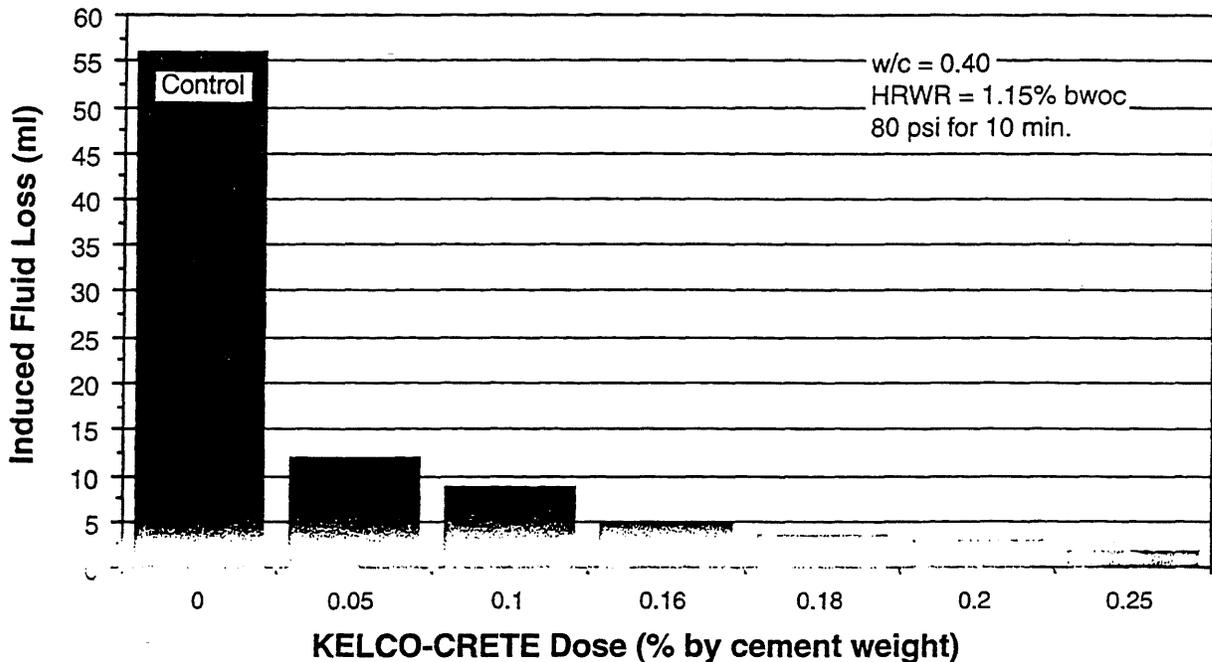


Figure 2

Induced fluid loss of Portland cement grouts containing KELCO-CRETE. Measured by applying a differential pressure of 80 psi to the grout (\approx 200 feet vertical column) and measuring the loss of water through a fine mesh screen.

Induced fluid loss is measured by applying a differential pressure of 80 psi to the grout, which corresponds approximately to the pressure difference between 200 ft (60 m) columns of grout and water, and measuring the loss of water through a fine mesh screen (Schupack, 1974). Similar grout formulations, using Portland Type I & II cement and a sulfonated naphthalene and melamine polymer superplasticizer, were later evaluated for both fluid and hardened characteristics including induced fluid loss, viscosity (Fann 35, $F = 1$), consistency (modified flow cone), set time (ASTM C-191-82), strength development (ASTM C-109-86), and hardened air content (ASTM C-457-71)* (See Table 1). The result: the production of cement grouts of differing consistency with strength development similar to a standard cement grout but with far superior fluid loss control.

* Test methods were modified as necessary for evaluation of cement grouts.

■ Field Performance Data

During 1990, two successful commercial demonstrations of KELCO-CRETE welan gum in grouting occurred. Projects at the Alsea Bay Bridge in Oregon and Bennet Bay Bridge in Idaho incorporated the use of a superplasticizer/KELCO-CRETE dispersion to produce a fluid, non-bleeding grout capable of preventing water loss into the steel strands, and which could be easily pumped into place. A report by the Federal Highway Administration (1990) confirmed the value of the product and reported that, "...a mix capable of being pumped over 500 feet while completely filling all voids has been developed."

| KELCO-CRETE Cement Grout Characteristics | | | | |
|---|-------------|------------|-----------------|-----------------|
| w/c ratio | 0.40 | 0.40 | 0.40 | 0.40 |
| KELCO-CRETE (% wc) | - | 0.05 | 0.15 | 0.20 |
| HRWR (% wc) | - | 0.28 | 0.28 | 1.14 |
| Induced Fluid Loss (ml) | 49.0 | 9.5 | 3.0 | 1.5 |
| Condition | Very Fluid | Very Fluid | Fluid, Cohesive | Fluid, Cohesive |
| Modified Flow Time (sec) | 9.2 | 12.7 | 25.3 | 38.3 |
| Set Time (hours) | 6.0 | 8.3 | 8.5 | 12.5 |
| Ave. 7 Day f'c (psi) | 6700 (410)* | 7100 (250) | 7160 (185) | 7000 (130) |
| Ave. 28 Day f'c (psi) | 9280 (160) | 9080 (250) | 9240 (200) | 8550 (300) |
| Ave. 56 Day f'c (psi) | 10530 (400) | 9650 (210) | 10380 (150) | 9780 (305) |
| Hardened Air Content % | 0.88 | 1.07 | 1.33 | 2.14 |
| * 7 & 28 day strengths; n = 3; 56 day strengths; n = 5 Standard deviations are in parenthesis | | | | |

Table 1

Fluid and hardened cement grout characteristics with varying concentrations of KELCO-CRETE and superplasticizer. The gum was slurried into the liquid superplasticizer then post-added to the wetted cement (cement: Portland Type I & II, superplasticizer: naphthalene & melamine based).

■ The Bottom Line

One of the major problems in grouting applications is the loss of water from the cement grout (also known as bleeding). Not only can this cause problems with pumping but, more importantly, can impact the performance of the grout. In post-tensioning, the grout acts to protect the tendons against corrosion by completely filling voids between the tendon and duct. If bleeding occurs then the tendon is no longer protected. Moreover, high points may be left entirely ungrouted. Control of this problem can be especially difficult with the use of strand type tendons which can actually filter the water out of the mixture. KELCO-CRETE welan gum, in conjunction with a superplasticizer, significantly reduces fluid loss in post-tensioning grouts. This means improved corrosion protection, good bonding, and more successful construction.

■ References

Schupack, Morris, "Admixture for Controlling Bleed in Cement Grout Used in Post-Tensioning," *PCI Journal*, November-December 1974, pages 28-39.

Allen, Brian, "Grouting of Post-Tensioning Ducts, Alsea Bay Bridge," Federal Highway Administration, February 1990.

■ For Additional Information

Kelco has a highly qualified staff ready to serve you at all times. If you have a question about KELCO-CRETE contact, Henri Monty, market development manager, Kelco, Division of Merck & Co., Inc., 1-800-535-2687.

The information contained herein is, to Kelco's best knowledge, true and accurate, but all recommendations or suggestions are made without guarantee, since we can neither anticipate nor control the different conditions under which this information and our products are used. Therefore, Kelco does not warrant the application of this information to particular situations. Further, Kelco disclaims all liability with regard to its customers' infringement of third party patents. Kelco recommends that its customers apply for licenses under any relevant patents. No statement herein or by our employees shall be construed to imply the nonexistence of relevant patents nor as a recommendation or inducement to infringe said patents. It is Kelco's policy, however, to assist our customers and to help in the solution of particular problems which may arise in connection with applications of Kelco products.

Kelco
DIVISION OF MERCK & CO., INC.

ANNEXE 2 - FICHE TECHNIQUE DE L'AGENT COLLOÏDAL RHEOMAC

RHEOMAC® UW 450

Anti-Washout Admixture

DESCRIPTION:

Rheomac UW 450 anti-washout admixture is a ready to use, liquid admixture specially developed for concrete placed underwater. Concrete treated with Rheomac UW 450 admixture exhibits superior resistance to washout of cement and fines.

ADVANTAGES:

Rheomac UW 450 admixture produces a concrete mixture highly resistant to washout, while maintaining workability, pumpability, and placeability. The following special qualities are also provided:

- Minimal to no effect on water demand
- Reduce or eliminate concrete bleeding
- Slump characteristics equal to untreated concrete
- Virtually eliminate segregation, even with highly fluid, high water-cementitious ratio mixes
- Reduce/eliminate costly methods of dewatering
- Thixotropic action provides stiffening after concrete is placed
- Minimize environmental impact of cement washout in water
- Minimal to no effect on set time

PERFORMANCE

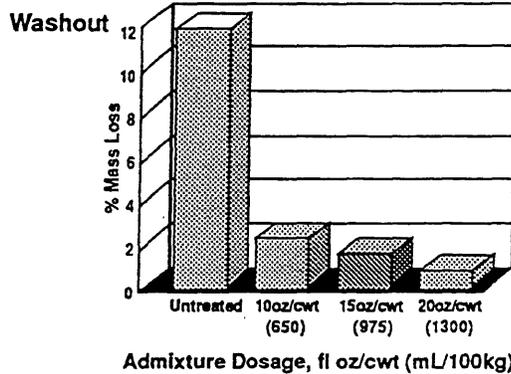
CHARACTERISTICS:

Washout Resistance

Washout as determined by Army Corps of Engineers CRD-C61, "Test Method for Determining the Resistance of Freshly Mixed Concrete to Washing Out in Water", reports the performance of Rheomac UW 450 admixture treated concrete compared to untreated concrete.

Mix Data

650 lb/yd³ (386 kg/m³); water-cementitious material ratio 0.49; slump 4±.5" (100±15mm); non air-entrained.



Bleed Resistance

The use of Rheomac UW 450 admixture virtually eliminates bleeding from a cement and water slurry having a 0.90 water-cementitious materials ratio.

Segregation Resistance

Concrete mixtures designed with a 0.73 water-cementitious materials ratio were vibrated for 1 minute to promote severe segregation. Concrete with 9 fl oz of Rheomac UW 450 admixture per 100 lb cement (590 mL/100kg) remained cohesive and homogeneous throughout, resisting segregation.

OTHER PERFORMANCE CHARACTERISTICS:

Slump Retention

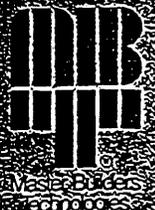
Results from slump loss studies taken over a 60 minute period indicate Rheomac UW 450 admixture does not adversely affect concrete slump retention.

Set Time

Rheomac UW 450 admixture has little to no effect on concrete set time.

Air Content

A slightly higher dosage of air entraining admixture may be required to achieve the desired air content when using Rheomac UW 450 admixture.



Master Builders
SOLUTIONS

Compressive Strength

Rheomac UW 450 admixture has marginal effect on compressive strength. It should be noted that most underwater concrete mixtures proportioned in accordance with ACI 304R have greater compressive strengths than specified. If additional strength is required with the use of Rheomac UW 450 admixture, a lower water-cementitious materials ratio may be necessary.

Where To Use:

Rheomac UW 450 admixture is recommended for use in all types of concrete pumped or tremied underwater, where thixotropic action is desired. Rheomac UW 450 admixture is especially helpful in extreme conditions where conventional concrete or placing techniques would result in a high percentage of material loss due to washout.

Rheomac UW 450 admixture is particularly useful in mortar and grouting applications where mixtures are typically more fluid and have a higher potential for washout.

RECOMMENDATIONS:

For underwater concrete placements, ACI 304R, Chapter 8, "Concrete Placed Underwater" recommends certain basic mixture proportions such as: 600 lb/yd³ (356 kg/m³) or more total cementitious materials with 15% pozzolans, a maximum water-cement ratio of 0.45, fine aggregate content of 45 to 55% by volume of total aggregate, and air contents of up to 5%. A slump of 6 to 9 in. (150 to 230mm) is generally necessary and occasionally a slightly higher slump is needed.

Rheomac UW 450 admixture should be used with a water-reducing admixture, such as Master Builders PolyHeed® or Pozzolith® lines. For achieving high slump concrete, use Rheomac UW 450 admixture in conjunction with PolyHeed admixture. This combination will produce a high performance, high strength, low water-cementitious ratio, flowing concrete that exhibits superior resistance to washout of cement and fines.

Do not use Rheomac UW 450 admixture with naphthalene-based high-range water reducers. Erratic behaviors in slump, pumpability, and washout may be experienced.

QUANTITY TO USE:

Rheomac UW 450 admixture is recommended for use at a dosage range of 4 to 20 fl oz per 100 lb (260 to 1300 mL/100kg) of cementitious material for most concrete mixtures using average concrete ingredients. Because of variations in job conditions, applications and concrete materials, dosage rates outside the recommended range may be required.

Rheomac UW 450 admixture should be added at the batchplant after all other concrete ingredients have been mixed and discharged into the mixer. It is also possible to add Rheomac UW 450 admixture at the job site provided adequate mixing is accomplished.

TEMPERATURE PRECAUTION:

Material must be stored at temperatures above 44°F (7°C) to avoid dispensing difficulties due to thickening. Do not allow material to freeze. Rheomac UW 450 admixture cannot be reconstituted after thawing.

HANDLING PRECAUTION:

When transferring Rheomac UW 450 admixture to other containers, contact with water in hoses, pumps, tanks or receiving vessels must be avoided to prevent gelling.

PACKAGING:

Rheomac UW 450 admixture is supplied in 55 U.S. gallon (208 Liter) drums, and 275 U.S. gallon (1040 Liter) bulk drums.

DISPENSING:

Consult your local Master Builders sales representative for the proper dispensing equipment for Rheomac UW 450 admixture. If dispensing directly from the 55 gallon drum, it is recommended that the larger 2 in. (50 mm) opening be used.

For additional information on Rheomac UW 450 admixture or on its use in developing a concrete mixture with special performance characteristics, contact your local Master Builders representative.



Master Builders, Inc.
Admixture Division
23700 Chagrin Blvd.
Cleveland, Ohio 44122
(216) 831-5500
(216) 831-3470

Master Builders Technologies, Ltd.
3637 Weston Road
Toronto, Ontario M9L 1W1
(800) 387-5862
(416) 741-7925

ANNEXE 3 - FICHE TECHNIQUE DE L'AGENT COLLOÏDAL FOSROC

81-75 Celbex 653



Formed from the merger of Celtite Technik and Fosroc

Thixotropic Stabilizer for Cement Grouts

USES

81-75 CELBEX 653 is ideal for stabilizing cement grouts and cement grout blends, for pumping into cavities or fissures subject to water flow or for pumping wherever grout has to remain in position without formwork. Typical uses include grouting secondary tunnel cavities, grouting fissures and cavities of all types, including granular fill, and when "stop and stay" grouting is required.

ADVANTAGES

- Enables cement grouts to be used in moving water conditions.
- Reduced washout saves cement.
- Increased productivity in tunnel ring grouting.
- Open-ended fissures can be grouted.
- A principal use for 81-75 CELBEX 653 is in tunnel contact grouting to produce a fast set-up behind the lining. The gelation of the grout is almost instantaneous. This is a major contributing factor for rapid tunnel excavation.

DESCRIPTION

81-75 CELBEX 653 is a blend of water soluble, high molecular-weight polymers, supplied as a white powder. It is designed to provide a stable polymer matrix enveloping every cement particle, which functions as a protective coating and thus prevents water washout.

INSTRUCTIONS FOR USE

Mixing

Mix grout by adding cement into the mixing water. Agitate until completely mixed, then add 81-75 CELBEX 653 as a slow stream into the mixer. Mix for 30 seconds to disperse admixture throughout the grout. The grout will thicken within 2-5 minutes so discharge should take place **BEFORE** this time. Holding tanks will require a discharge port of at least three inches in diameter (75 mm.) to facilitate increased passage of the thickened grout.

Mixes containing 81-75 CELBEX 653 may be blended in standard grout mixing equipment. The mixed grout is highly thickened and only non-valved pumps are recommended for placement.

Suitable pumps would be hopper-fed mono pumps and double or single drum mixer pumps.

81-75 CELBEX 653 is added to the grout at the rate of:

1/4-pound per 94 pounds of Portland cement.

113 grams per 42.6 kilograms of Portland cement.

NOTE: *This addition rate must be applied only to the Portland cement fraction, when Portland cement is batched with fly-ash, for example.*

Shelf Life

Unused quantities may be stored for up to six months. Material deteriorates in the presence of moisture.

PHYSICAL PROPERTIES

The addition of 81-75 CELBEX 653 will not significantly alter the initial hardness of cement grout but rather the gelation, which occurs almost immediately after pumping has stopped. This makes the grout appear to have reached its initial set instantaneously.

Setting Times: The following are typical results for a neat cement grout.

| Admixture | W/C | Setting Time |
|------------------|------|--------------|
| Neat Cement | 0.45 | 7 Hours |
| 81-75 CELBEX 653 | 0.45 | 8 Hours |

Typical Compressive Strengths: These are slightly reduced by the introduction of 81-75 CELBEX 653.

| Admixture | 18 Hrs. | 24 Hrs. | 7 Days | 28 Days |
|---------------------|---------|----------|----------|----------|
| Neat Cement | 580 psi | 1015 psi | 4640 psi | 7540 psi |
| 81-75 CELBEX 653 | 435 psi | 725 psi | 3625 psi | 6380 psi |

PACKAGING

A 50-pound standard unit (22.5kg) is placed in a plastic bag-lined fiber carton.

CAUTION

81-75 CELBEX 653 is non-toxic. Accidental eye contamination should be washed out with large amounts of water, and medical advice should be sought immediately.

CLEANING

Use water to clean material from skin and clothing.



Fosroc Inc.
Celtite Mining & Tunneling Division

150 Carley Court
Georgetown, KY 40324
Tel: 502-863-6800
FAX: 502-863-6805

Fosroc Inc.
Celtite Mining & Tunneling Division

2306 Highway 6 & 50
Grand Junction, CO 81505
Tel: 303-245-4007
FAX: 303-242-1839

Fosroc Inc.
A Division of Fosco Canada Inc.

361 Speedvale Ave W.
Guelph, Ontario N1H 1C7
Tel: 519-822-6440
FAX: 519-822-8614

WARRANTY

Fosroc Inc. warrants its products to be free of defects in material and workmanship for a period of one (1) year from the date of manufacture. Under this warranty, Fosroc will provide, at no charge, product in containers to replace any product proved to be defective when applied in accordance with Fosroc written instructions and in applications recommended by Fosroc as to be suitable for this product. Fosroc's obligation hereunder shall be limited solely to such replacement and shall be conditioned upon receipt by Fosroc of written notice of any alleged defects promptly after discovery thereof within the warranty period. Absence of such claims in writing during this period will constitute a waiver of all claims with respect to such product. The foregoing is the exclusive remedy of the buyer and THERE ARE NO OTHER WARRANTIES BY FOSROC OF ANY NATURE WHATSOEVER, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING ANY WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. Fosroc shall not be liable for damages of any sort, including remote or consequential damages, resulting from any claimed breach of any warranty, whether express or implied, including any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose or from any other cause whatsoever.