

**MODE D'ACTION DES AGENTS VISCOSANTS
DANS LES PÂTES DE CIMENT ET
LES PÂTES DE CARBONATE DE CALCIUM**

Par

Jeff SHARMAN

Mémoire présenté pour obtenir le grade de
Maîtrise ès sciences (M.Sc.) de l'Université de Sherbrooke

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, 2013



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-96237-4

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-96237-4

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

Le 13 septembre 2013

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Jeff Sharman
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Carmel Jolicoeur
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Kamal H. Khayat
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Armand Soldera
Président rapporteur
Département de chimie

*À ma tendre
épouse*

SOMMAIRE

Cette étude vise une meilleure compréhension du mode d'action des agents viscosants utilisés dans le béton afin d'améliorer sa stabilité face à la sédimentation et au ressuage. Ces produits sont utilisés dans les bétons autoplaçants, dans les ouvrages coulés sous l'eau et dans les coulis d'injection. Ils servent à maintenir l'homogénéité que ce soit lors de la mise en place (stabilité dynamique), ou une fois que le béton est placé (stabilité statique).

Cette étude s'est portée sur la stabilité statique et les adjuvants chimiques utilisés pour l'assurer. Ces adjuvants sont généralement des polymères naturels ou semi-synthétiques de très grande taille parmi lesquels on retrouve des gommes, des celluloses modifiés et des amidons modifiés. Ils servent principalement à augmenter la viscosité de la solution. Cette augmentation de la viscosité ralentit la sédimentation de façon à ce qu'il n'y ait pas de ressuage visible jusqu'à la prise du béton.

Certains des adjuvants, notamment les gommes, agissent par adsorption sur les particules et par pontage des particules créant une structure tridimensionnelle. Cette structure permet de ralentir la sédimentation et augmente le seuil de cisaillement de la pâte et des bétons. D'autres, comme les polyéthylène glycols, s'adsorbent peu ou pas et agissent seulement par la croissance de viscosité et possiblement par l'enchevêtrement de chaînes de polymère.

Il a été observé que les agents viscosants ne stabilisent pas les suspensions inertes mais ralentissent seulement la sédimentation. La stabilisation apparaît dans les systèmes réactifs, comme le ciment, lorsqu'une structure forte se développe et s'oppose à toute migration des particules.

Un autre aspect qui a été mis en évidence est l'incompatibilité qui peut survenir entre des adjuvants tels les superplastifiants et les agents viscosants. Cette incompatibilité a été observée dans le passé mais jamais expliquée auparavant. Dans cette étude deux types d'incompatibilité ont été démontrés et expliqués.

Mots clés : ciment, pâte, coulis, sédimentation, ressuage, agents viscosants, agents colloïdaux, superplastifiants, mode d'action, incompatibilité.

REMERCIEMENTS

À prime à bord, je tiens à remercier mon directeur d'études et mon directeur de recherche depuis 22 ans, le Pr Carmel Jolicoeur, pour m'avoir accepté dans son équipe de recherche il y a si longtemps et pour m'avoir guidé dans ma recherche à travers les ans.

Je tiens aussi remercier le Pr Kamal Khayat, professeur de génie civil et co-chercheur de ce projet, pour m'avoir appuyé et conseillé et pour avoir partagé avec moi son engouement pour les bétons autoplaçants et pour la rhéologie des bétons. Un gros merci, à tous les professeurs du groupe béton et de leur équipe. Un merci particulier à Peter Billberg et à Dimitri Feys pour nos discussions sur la rhéologie du béton.

Merci au Conseil de recherche en sciences naturelles et génie ainsi qu'aux Produits chimiques Handy ltée (aujourd'hui Rütgers Polymers) pour leur support financier du projet de recherche ainsi que pour les discussions avec l'équipe des chercheurs de Handy : Nelu Spiratos, Monique Pagé, Pascal Cabana, Yves Dénomme, Xiaofu Zhang et Dana Triantafillu; nos échanges ont été appréciés.

Il faut aussi souligner le travail acharné des membres du jury qui ont tant souffert de ma langue rébarbative et carrée; je nomme les professeurs Armand Soldera, président et rapporteur, Carmel Jolicoeur, directeur de thèse et examinateur, et Kamal Khayat, examinateur et expert en la matière. Vos conseils ont été judicieusement considérés et votre travail grandement apprécié.

Un merci particulier à mes comparses de la sédimentation et du ressuage : Trimbak Pavaté, Nathalie Otis et Nikola Mikanovic. Nous avons réalisé un montage magnifique. Merci à Daniel Auger, sans qui le montage électronique aurait ressemblé à du spaghetti (sans sauce) et les résultats à de la sauce, et à Denis Poulin qui a su faire des trous plats dans un cylindre.

Merci aux membres et aux anciens membres du laboratoire du Pr Jolicoeur et en particulier à Marc-André Simard, Thi Cong To, ainsi qu'à Nathalie et Nikola avec qui j'ai partagé les joies de la recherche sur le ciment.

Merci à mes amis à travers le monde, collègues du béton; merci pour nos maintes discussions sur le ciment, les adjuvants et le béton. Merci aussi pour les autres discussions autour d'un café, d'un verre ou d'un bon repas.

Merci à tous les stagiaires qui ont participé de près ou de loin à ce projet, vous êtes nombreux, et une partie de vos efforts ressortent ici.

Merci à ma famille et amis pour votre support et vos encouragements. Enfin et surtout un merci au-delà des mots à Monique, mon épouse, qui m'a supporté et qui a enduré toutes les contraintes qu'a exigé le processus de la maîtrise. Elle a été la première relectrice et à su coiffer ma langue rébarbative et arrondir les coins carrés de ma pensée. Je n'aurais pu terminer ce travail sans son support et son aide.

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	iii
REMERCIEMENTS.....	v
TABLE DES MATIERES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	x
LISTE DES FIGURES.....	xi
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. CONTEXTE ET ANTÉRIORITÉ.....	3
1.1. Le béton.....	3
1.2. Le ciment.....	3
1.3. Les adjuvants chimiques.....	7
1.3.1. Les superplastifiants.....	8
1.3.2. Les agents viscosants.....	14
1.3.2.1. Les gommes.....	15
1.3.2.2. Les éthers de cellulose.....	16
1.3.2.3. Les éthers d'amidon.....	17
CHAPITRE 2. PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT.....	18
2.1. La rhéologie.....	18
2.1.1. Rhéologie des systèmes homogènes.....	20
2.1.1.1. Newtonien :.....	20
2.1.1.2. Effet de la température :.....	21
2.1.1.3. Taux de cisaillement :.....	21
2.1.1.3.1. Rhéofluidifiant et pseudoplastique :.....	23
2.1.1.3.2. Rhéoépaississant :.....	24
2.1.1.3.3. Plastique :.....	25
2.1.1.4. Thixotropie :.....	27
2.1.1.5. Rhéologie des solutions polymériques :.....	28
2.1.2. Rhéologie des systèmes hétérogènes.....	29

2.1.2.1. Interactions hydrodynamiques :	30
2.1.2.2. L'effet des adjuvants sur la rhéologie des pâtes	32
2.1.2.2.1. L'effet des superplastifiants	34
2.1.2.2.2. L'effet des agents viscosants	35
2.2. La sédimentation et le ressuage.....	38
2.2.1. La sédimentation libre.....	38
2.2.2. Sédimentation entravée	41
2.2.3. Le ressuage.....	43
2.2.4. Seuil de cisaillement et sédimentation	45
CHAPITRE 3. MATÉRIAUX ET MÉTHODES	47
3.1. Matériaux	47
3.2. Méthodes	50
3.2.1. Observations préliminaires et choix d'agents viscosants.....	51
3.2.2. Hydratation des agents viscosants.....	52
3.2.3. Effet de la concentration	53
3.2.4. Effet sur pâte de carbonate de calcium	53
3.2.5. Effet sur la sédimentation en pâte concentrée.....	54
3.2.6. Mesure de ségrégation par conductivité.....	56
3.2.7. Effet sur la sédimentation en mortier	59
3.2.8. Titration viscosimétrique des VMA	61
3.2.9. Effet sur la sédimentation en milieu dilué.....	61
CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	63
4.1. Étude préliminaire – choix des agents viscosants	63
4.2. Hydratation et gonflement.....	66
4.3. Effet de la concentration	70
4.4. Effet de la concentration en pâte de carbonate de calcium	71
4.5. Effet sur la stabilité en pâte concentrée (avec SP)	74
4.5.1. Stabilité dans les pâtes de carbonate de calcium.....	75
4.5.2. Stabilité dans les pâtes de ciment.....	80

4.5.3. Validation sur Mortiers Équivalents	85
4.5.4. Titrage rhéologique des VMA	89
4.6. Effet sur la stabilité en pâte concentrée (sans SP).....	92
4.7. Effet sur la sédimentation en milieu dilué.....	99
4.7.1. Viscosité de solutions suspensives.....	99
4.7.2. Viscosité des suspensions de carbonate de calcium.....	102
4.7.3. Stabilité des suspensions de carbonate de calcium ($l/s = 2$)	105
4.7.4. Interaction PNS – gomme de Welan dans les suspensions en milieu dilué	109
4.8. Observations générales (meilleur titre à trouver)	114
CONCLUSION.....	115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Composition d'un ciment GU typique (au Canada).....	4
Tableau 2. Eau requise pour l'hydratation du ciment.	8
Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des superplastifiants (35,).....	48
Tableau 4. Profil des vitesses lors des mesures de la viscosité des solutions de VMA et des pâtes de calcite + VMA.	54
Tableau 5. Effet des VMA sur le ressuage et la maniabilité des pâtes de carbonate de calcium, e/s = 0.5 (43).....	80
Tableau 6. Effet des VMA sur le ressuage et la maniabilité des pâtes de ciment, e/s = 0.65 (adapté de ref. 43).	85
Tableau 7. Dosages en VMA utilisés dans les mesures de stabilité en pâte concentrée sans SP.	93

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Périodes d'hydratation déterminés par calorimétrie (6,7).	6
Figure 2. Effet du rapport eau-ciment sur la résistance en compression d'un béton. ().	9
Figure 3. Effet de la teneur en eau et de la présence de SP sur la maniabilité de mortiers (9).....	10
Figure 4. Représentations des deux superplastifiants : gauche: polynaphthalène sulfonate; droite : polycarboxylate ester.	11
Figure 5. Effet d'un réducteur d'eau sur la floculation des particules; gauche : floculé en l'absence de SP; centre : SP empêche la floculation; droite : libération de l'eau piégée.	12
Figure 6. Mécanisme de dispersion des SP; gauche : répulsion électrostatique; droite : répulsion stérique.	13
Figure 7. Formation d'ettringite en solution diluée sans (gauche) et en présence (droite) de PNS.	13
Figure 8. Formation d'ettringite après 30 minutes d'hydratation; gauche : sans PNS; droite : avec 4% PNS (p/p ciment) ().	14
Figure 9. Structures des gommes de Welan et de Diutan.	16
Figure 10. Structure du hydroxypropyléméthylecellulose (15).	17
Figure 11. Représentation de l'élasticité.....	18
Figure 12. Représentation de la viscosité.	19
Figure 13. Effet de la température sur la viscosité de diverses substances familières.....	22
Figure 14. Représentation schématique des réponses non-newtoniennes.	22
Figure 15. Comportement rhéofluidifiant selon le modèle de Cross.	23
Figure 16. Effet rhéoépaississant d'une solution polymérique (d'après ()).	25
Figure 17. Représentation de l'équation de Bingham; τ_B seuil de cisaillement de Bingham.	26
Figure 18. Déstructuration et restructuration d'un gel : déstructuration, contrainte = 500 Pa, restructuration : Oscillation à 1 Hz, contrainte = 4 Pa.	27

Figure 19. Effet de la concentration en polymère sur la viscosité d'une solution (16).....	29
Figure 20. Variation de la viscosité intrinsèque avec $\phi()$	31
Figure 21. Effet du dosage en superplastifiant sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment; $e/c = 0,4$ (22)	34
Figure 22. Effet du dosage en VMA (Welan) sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment; $e/c = 0,4$ (22)	35
Figure 23. Effet rhéofluidifiant de la gomme de Welan et du HPMC (23)	36
Figure 24. Effet des amidons éthérifiés sur la rhéologie de pâtes de ciment + calcaire, $e/s = 1,1$ v/v (25).	37
Figure 25. Effet des amidons éthérifiés sur la thixotropie de pâtes de ciment (26).....	37
Figure 26. Forces agissant sur une particule en suspension; F_a : force d'attraction gravitationnelle; F_b : poussé d'Archimède; F_d : force de friction.	39
Figure 27. Zones de sédimentation lors de la sédimentation entravée (d'après 30).	42
Figure 28. Distribution granulométrique des carbonates de calcium et du ciment.....	47
Figure 29. Schémas des VMA naturels; autres polysaccharides illustrés aux Figures 9 et 10.....	49
Figure 30. Schéma des divers VMA synthétiques.	50
Figure 31. Mélangeur et pâles servant à préparer les solutions de VMA.	52
Figure 32. Cellules de conductivité. a) cellule sur colonne; b) sonde sacrificielle pour les mortiers. (33).....	57
Figure 33. Exemple de courbes de conductivité pour une pâte de carbonate de calcium, $e/s = 0,54$	58
Figure 34. Détermination de l'indice de stabilité.....	59
Figure 35. Effet d'agents viscosants (0,01%) sur la sédimentation de carbonate de calcium dans l'eau distillée. De gauche à droite : témoin, Carbopol ETD 2623, Carbopol EZ-2, HPMC, CMC, Diutan, gomme de Welan, gomme de Xanthane, PEG 400kD et PEG 4MD.	64
Figure 36. Effet de la concentration et de l'ajout de chlorure de calcium sur la viscosité de solutions de VMA.	65

Figure 37. Effet de la concentration et de l'ajout de chlorure de calcium sur la viscosité de solutions de VMA (suite).....	65
Figure 38. Hydratation et gonflement de 1% de la HPMC dans l'eau distillée tel qu'observés par des mesures de viscosité en fonction de la vitesse de rotation du mobile.	67
Figure 39. Hydratation et gonflement des VMA dans l'eau distillé.....	68
Figure 40. Hydratation et gonflement des VMA dans NaOH pH 12,5.....	68
Figure 41. Hydratation et gonflement des VMA dans une solution de chaux saturée.....	69
Figure 42. Pouvoir viscosant des quatre VMA à base de polysaccharides.....	70
Figure 43. Effet de la teneur en VMA sur la viscosité de solutions de chaux saturée.....	71
Figure 44. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions de HPMC.....	72
Figure 45. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions de la gomme de Welan.....	72
Figure 46. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions d'AM.....	73
Figure 47. Effet de la fraction volumique de calcite sur la viscosité de suspensions stabilisées à l'aide d'un VMA.....	74
Figure 48. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,05% PNS; e/s = 0,5, NaCl 16 mS/cm.	76
Figure 49. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,03% PC; e/s = 0,5, NaCl 16 mS/cm.....	76
Figure 50. Effet du HPMC sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,05% PNS; e/s = 0,5, NaCl 16 mS/cm.....	77
Figure 51. Effet du HPMC sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,03% PC; e/s = 0,5, NaCl 16 mS/cm.	77
Figure 52. Effet des VMA sur le volume de ressuage de pâtes de carbonate de calcium, à l'équilibre; e/s = 0.5, NaCl 16 mS/cm.	78
Figure 53. Effet des VMA sur l'étalement de pâtes de carbonate de calcium; e/s = 0.5, NaCl 16 mS/cm.....	79
Figure 54. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,7% PNS; e/s = 0,65.	81

Figure 55. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,1% PC; e/s = 0,65.....	81
Figure 56. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,7% PNS; e/s = 0,65.....	82
Figure 57. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,1% PC; e/s = 0,65.....	82
Figure 58. Effet des VMA sur le volume de ressuage de pâtes de ciment; e/s = 0,65, PNS = 0,7%, PC = 0,1%.	83
Figure 59. Effet des VMA sur l'étalement de pâtes de ciment; e/s = 0,65, PNS = 0,7% p/p ciment, PC = 0,1% p/p ciment.	84
Figure 60. Effet des VMA sur le ressuage et la fluidité des MEB en présence de 0,6% PNS; e/c = 0,65. Ressuage : traits pleins, Étalement : tirets.	86
Figure 61. Effet des VMA sur le ressuage et la fluidité des MEB en présence de 0,135% PC; e/c = 0,65. Ressuage : traits pleins, Étalement : tirets.....	87
Figure 62. Rhéologie des solutions de VMA dans la chaux saturée (sans SP).....	88
Figure 63. Effet du SP sur la viscosité des solutions de VMA; PNS 0,6%, PC 0,135%; $\gamma = 100 \text{ s}^{-1}$ (concentrations par rapport à la « masse de ciment » dans le mortier).....	89
Figure 64. Influence des SP sur la viscosité de solutions de la gomme de Welan dans la chaux saturée.....	90
Figure 65. Influence des SP sur la viscosité de solutions de HPMC dans la chaux saturée... ..	90
Figure 66. Floculation du HPMC en présence de PNS; 0,55% HPMC dans la chaux saturée.	91
Figure 67. Détermination des dosages des divers VMA selon la viscosité de la solution.....	93
Figure 68. Effet de la viscosité de la solution sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, e/s = 0,54, en présence de PEG 400kD.	94
Figure 69. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 2,8 mPa.s.....	95
Figure 70. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 6,7 mPa.s.....	95

Figure 71. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 11,4 mPa.s.....	96
Figure 72. Effet du dosage en PEG 400kD sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium; $e/s = 0,54$, sol ⁿ NaCl ~15 mS/cm.....	97
Figure 73. Effet des VMA sur la viscosité des pâtes de carbonate de calcium à faible taux de cisaillement (1 s^{-1}); $e/s = 0,54$, sol ⁿ NaCl ~15 mS/cm.....	98
Figure 74. Comparaison de l'effet de la viscosité de solution d'un VMA sur la viscosité de la pâte de carbonate de calcium; solution : eau distillé; pâte : $e/s = 0,54$, sol ⁿ NaCl ~15 mS/cm.....	98
Figure 75. Rhéologie des VMA en solution saline; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.....	100
Figure 76. Rhéologie des VMA dans la chaux saturée; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.....	100
Figure 77. Effet de la nature de la solution sur la rhéologie de solutions de gomme de Welan.....	101
Figure 78. Effet de VMA sur la viscosité de suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, NaCl 15 mS/cm; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.....	103
Figure 79. Effet de VMA sur la viscosité de suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, chaux saturée + NaCl 15 mS/cm; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.....	103
Figure 80. Effet de la gomme de Welan sur la viscosité des suspensions de CaCO_3 ; CaCO_3 ; $l/s = 2$, NaCl ou chaux saturée + NaCl 15 mS/cm.....	105
Figure 81. Effet des VMA sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, NaCl 15 mS/cm.....	106
Figure 82. Effet des VMA sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, chaux + NaCl 15 mS/cm.....	107
Figure 83. Effet de la gomme de Welan sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, NaCl ou chaux + NaCl 15 mS/cm.....	108
Figure 84. Effet de la nature de la solution sur la rhéologie des solutions de gomme de Welan et PNS; 0,025% PNS.....	109

Figure 85. Effet de PNS sur la rhéologie des solutions de gomme de Welan; NaCl 15 mS/cm.	110
Figure 86. Effet de la gomme de Welan sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium en présence de PNS; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment.	111
Figure 87. Effet du PNS sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium en présence de la gomme de Welan; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment.	111
Figure 88. Effet de la gomme de Welan sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium en présence de PNS; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment, NaCl 15 mS/cm.	112
Figure 89. Effet du PNS sur la stabilité de suspensions de carbonate de calcium; $e/s = 2$, PNS = 0,05%, NaCl 15 mS/cm.	113

INTRODUCTION

Le béton, ou les édifices construits avec le mortier, sont connus depuis des millénaires. Les égyptiens et les romains ont développé le mortier pour tenir ensemble les roches et ont fabriqué des briques pour édifier des bâtiments qui tiennent encore aujourd'hui. (1,2). Les bétons à base de chaux ou de plâtre existent depuis plus longtemps encore, voir au moins 10 000 ans. La fabrication de plâtre et de béton a connu un pic à l'époque des romains pour presque disparaître pendant les Moyens Âges. L'utilité et l'importance du béton est revenu vers la fin du 18^{ème} et le début du 19^{ème} siècle avec les travaux notamment de Aspdin et de Vicat (1). Depuis cette époque, il y a eu des avancées sur la façon de fabriquer le ciment mais peu d'inventions significatives jusqu'à l'introduction d'adjuvants chimiques (circa 1930) qui ont permis une nette amélioration des propriétés du béton. À partir de ce moment les avancées ont progressé de plus en plus rapidement et d'une façon de moins en moins empirique.

L'utilisation d'adjuvants chimiques a grandement contribué à l'amélioration de la performance du béton ainsi qu'à leur durabilité. Parmi les adjuvants utilisés, un des plus marquants est le réducteur d'eau qui permet entre autres de fluidifier le béton. Aujourd'hui les réducteurs d'eau à haute performance, superplastifiants, permettent de fluidifier le béton à un point où le béton peut être placé dans des coffrages ayant une tortuosité importante et remplis d'armatures de plus en plus congestionnées et ceci sous le seul effet de la gravité. Ces bétons, appelés autoplacants ou autonivélants, enlèvent la nécessité d'utiliser la vibration mécanique afin de consolider le béton et requièrent moins de main d'œuvre pour la mise en place.

Le danger avec ces bétons est qu'ils sont tellement fluides qu'il y a risque de ségrégation des granulats lors de la mise en place et de bourrage de granulats dans les endroits où l'armature est congestionnée. De plus, des changements dans la siccité des ingrédients, les agrégats en particulier, la température et plusieurs autres facteurs peuvent rendre le béton instable,

provoquant la sédimentation (tassement) et le ressuage au repos. Cette séparation est inacceptable, causant des zones de faiblesse là où il y a un manque d'agrégats ou un manque d'adhérence du béton aux parties inférieures de l'armature.

Afin de pallier ces problèmes de séparation, les fabricants de béton ont commencé à ajouter des agents colloïdaux qui servent à augmenter la cohésion du système. Ces agents peuvent être des particules fines, telle la fumée de silice, des polymères de grande masse molaire ou une combinaison des deux. En Amérique du nord, la voie préférée est l'ajout d'une petite quantité d'additif chimique, soit les polymères viscosants. Ces additifs, des gommes, des dérivés de la cellulose et des dérivés de l'amidon, sont utilisés depuis les années '90 pour contrer le ressuage et la sédimentation dans les bétons fluides, et pour empêcher le lessivage de la pâte du ciment lorsque le béton est coulé sous l'eau. Bien souvent, par contre, cette utilisation se fait de façon empirique car le mode d'action de ces polymères est mal connu.

De plus, il existe plusieurs catégories d'adjuvants qui peuvent être mélangés ensemble dans le béton pour corriger divers problèmes et ces adjuvants peuvent avoir des interactions parfois néfastes, parfois synergétiques (3). Dans chaque catégorie d'adjuvants, il existe plusieurs types de produits aux propriétés variées. L'exemple le plus courant est le couplage de superplastifiants et d'agents colloïdaux. Il existe plusieurs types de superplastifiants et plusieurs types de polymères viscosants. Quand le couple est mal choisi, il y a incompatibilité et le béton demeure instable. Plusieurs exemples d'incompatibilité existent dans le monde du béton et la plupart sont connus mais encore mal compris.

Cette étude vise une meilleure compréhension du mode d'action des divers types de polymères viscosants, de leur effet sur la rhéologie et la stabilité des pâtes de ciment, ainsi que leur interaction avec les superplastifiants.

CHAPITRE 1. CONTEXTE ET ANTÉRIORITÉ

Afin de comprendre l'utilisation et l'importance des agents viscosants, il est utile de comprendre les bases du ciment, la sédimentation et les facteurs qui l'influencent. Ce chapitre tentera d'illustrer ce que sont le ciment, le béton, et les additifs utilisés pour faire un béton autoplaçant. La rhéologie et les facteurs qui le dominent, ainsi que des notions de sédimentation et du ressuage suivront dans le prochain chapitre.

1.1. Le béton

Le béton est un matériau composite formé en mélangeant du ciment, de l'eau, du sable (granulats fins) et des pierres (gros granulats) dans les bonnes proportions afin de produire un matériau structural pouvant être utilisé dans la construction. C'est un des matériaux le plus utilisé dans la construction et son usage est très diversifié. Il peut servir dans la fabrication de trottoirs, des rues, des solages de maison, dans la fabrication des édifices, des ponts etc.

En variant les ingrédients et leurs proportions, on peut facilement adapter les propriétés du béton afin de remplir les exigences de diverses constructions allant des simples trottoirs, qui doivent supporter l'usure du passage des piétons, jusqu'aux structures minces et décoratives qui doivent quand même supporter des charges très importantes.

Ce matériau, d'apparence banale et souvent pris pour acquis, est le sujet de nombreux journaux scientifiques et de plusieurs conférences internationales dédiées au béton et aux divers aspects touchant le béton.

1.2. Le ciment

Le ciment, en réaction avec de l'eau, forme la « colle » qui donne au béton la plupart de ses propriétés. C'est un liant hydraulique, ce qui implique qu'il réagit avec l'eau pour former des

nouveaux produits, des hydrates, qui donnent la structure du liant. Le ciment, tel qu'on le connaît aujourd'hui a été découvert par Joseph Aspdin, qui, en 1824, forma ce qu'il appellera le ciment portland à partir de calcaire et d'argile en chauffant ce mélange dans un four. Aujourd'hui le ciment est préparé à partir de calcaire, d'argile, de coquillages etc. comme sources de calcium, de silice, d'aluminium et habituellement du fer (1,2,4-5).

Ces ingrédients sont broyés et mélangés ensemble avant d'être introduits dans un four où ils sont chauffés jusqu'à la fusion. Ce processus relâche du CO₂ à partir du calcaire et les autres ingrédients se combinent pour former les diverses phases du clinker, nom donné au mâchefer résultant. Les principales phases et leurs proportions pour un ciment GU (General Usage) typique sont identifiées dans le Tableau 1. La notation créée par les chimistes du ciment utilise des abréviations d'une lettre pour représenter les oxydes : A pour Al₂O₃, C pour CaO, \bar{C} pour CO₂, F pour Fe₂O₃, S pour SiO₂ et \bar{S} pour SO₃. Le clinker est composé des quatre premières phases du tableau et les deux autres minéraux sont ajoutés lors du broyage; la calcite est ajoutée au Canada comme diluant et le gypse est ajouté pour contrôler la réaction d'hydratation des aluminates.

Tableau 1. Composition d'un ciment GU typique (au Canada).

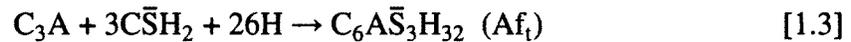
Code	Nom	Formule	Teneur typique (%)
C ₃ S	Silicate tricalcique (alite)	3CaO•SiO ₂	55
C ₂ S	Silicate dicalcique (bélite)	2CaO•SiO ₂	20
C ₃ A	Aluminate tricalcique (célite)	3CaO•Al ₂ O ₃	6
C ₄ AF	Alumino-ferrite tétracalcique (ferrite)	4CaO•Al ₂ O ₃ •Fe ₂ O ₃	9
C \bar{S} H ₂	Sulfate de calcium dihydrate (gypse)	CaSO ₄ •2H ₂ O	5
C \bar{C}	Carbonate de calcium (calcite)	CaCO ₃	5

Ces phases réagissent avec l'eau pour former des hydrates, lesquels forment la structure des pâtes de ciment et donnent la force du béton. Les réactions responsables du plus grand gain en résistance sont ceux des silicates :



Le $C_3S_2H_3$, aussi appelé CSH, est responsable de la majorité de la résistance (à la compression) d'une pâte de ciment et est aussi responsable de « coller » les granulats ensemble pour former une « roche artificiel ». Un sous-produit de cette réaction est la chaux (hydroxyde de calcium) qui est un produit relativement friable et vulnérable à la lixiviation ou aux réactions délétères.

Les aluminates réagissent avec l'eau, en présence de sulfates, pour former des cristaux aciculaires ou des plaquettes selon :



Sans les sulfates, l'hydratation des aluminates progresse rapidement vers l'hydrogrenat, un produit très dur qui provoque la prise rapide du béton sans possibilité de mise en place. La présence d'une quantité adéquate de sulfates est nécessaire pour assurer une maniabilité du béton pendant une période de temps plus ou moins longue selon les conditions telles : la température, la finesse des grains de ciment, la composition du ciment, la teneur en eau, etc.

L'hydratation du ciment progresse selon plusieurs étapes dont la durée dépend des conditions de réaction. Ces étapes, illustrées à la Figure 1, sont nommées : période de dissolution ou pré-induction, période d'induction ou dormante, période d'accélération, période de ralentissement et période de durcissement (6,7). Les périodes impliqués dans cette étude sont

les deux premiers puisqu'à la troisième période commence la prise du ciment et la fin de la mobilité des particules.

La période de pré-induction commence avec le mouillage des particules et la dissolution des éléments les plus solubles et accessibles soient : Na^+ et K^+ et SO_4^{2-} des sulfates alcalins, Ca^{2+} du gypse et de la chaux libre (CaO). Le pH monte rapidement ce qui entraîne la solubilisation et l'hydratation du C_3S et du C_3A . L'hydratation du C_3S libère encore plus d'ions OH^- accélérant l'hydratation à la surface des grains de ciment jusqu'à ce qu'une couche de gel semi-perméable se forme ralentissant la diffusion des ions et ralentissant ainsi les réactions d'hydratation. La dissolution du gypse et de la chaux sont exothermiques ainsi que les réactions d'hydratation tandis que la dissolution des sulfates alcalins est endothermique. L'effet net est un dégagement de la chaleur observable pendant les premières minutes suivant le contact eau-ciment.

La deuxième période, la période d'induction ou dormante, commence avec le retard de la plupart des réactions d'hydratation. La dissolution de calcium continue très lentement, ralentie par la sursaturation de la chaux; ceci ralentit la dissolution et l'hydratation du C_3S et il n'y a pratiquement pas de chaleur dégagée par les réactions pendant cette période. Les

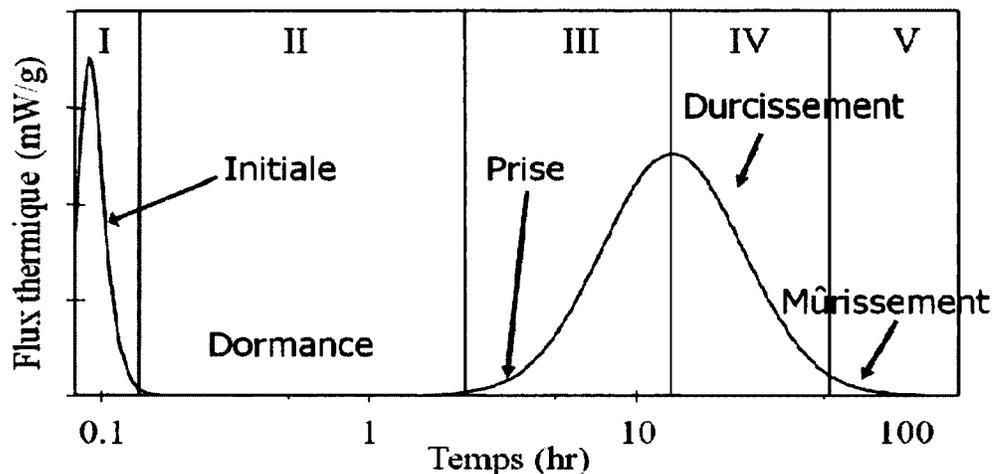


Figure 1. Périodes d'hydratation déterminés par calorimétrie (d'après 6,7).

conditions et la durée de cette période opéreront sur les phénomènes de sédimentation et de ressuage. Le béton demeure maniable pendant cette période et les particules peuvent se mouvoir plus ou moins librement au grès des forces auxquelles elles sont assujetties (cisaillement, gravitation etc...).

À partir de la troisième période la chaux sursaturée précipite massivement, abaissant la concentration en Ca^{2+} entraînant une rupture de la couche protectrice qui enrobe les grains de ciment. Les réactions d'hydratation reprennent accompagnées d'un fort dégagement de chaleur. La pâte de ciment prend, c'est-à-dire que la pâte devient rigide, qu'il n'y a plus de mobilité de particules et que la sédimentation est terminée. Les réactions se poursuivent jusqu'à épuisement des réactifs facilement accessibles pour entamer ensuite la quatrième période, soit celle de décélération. Dans cette étape les réactions sont contrôlées par la diffusion et la disponibilité des réactifs. Après 24 heures, et selon les conditions expérimentales, environ 60% de toutes les réactions d'hydratation ont eu lieu.

Finalement, dans la dernière étape, celle de durcissement, la pâte de ciment se transforme de plus en plus en « roche synthétique » et il y a croissance de la résistance en compression du béton. Cette étape peut durer plusieurs années, tant qu'il y a suffisamment d'humidité pour assurer la continuation des réactions.

1.3. Les adjuvants chimiques

Il existe de nombreux types d'adjuvants chimiques qui sont employés pour modifier le comportement d'un béton ou pour corriger certains problèmes rencontrés. Parmi les adjuvants on dénombre les régulateurs de prise qui servent à accélérer ou à retarder la prise du béton selon la température et les délais de mise en place, les agents entraîneurs d'air qui sont utilisés pour protéger le béton contre les effets du gel, les agents anticorrosion qui sont employés pour empêcher ou retarder la corrosion des armatures d'acier qui servent à renforcer le béton, etc. Dans cette étude deux types d'adjuvants chimiques ont été utilisés soit

les superplastifiants, des dispersants conçus pour le ciment, et les agents viscosants.

1.3.1. Les superplastifiants

Les superplastifiants (SP) sont des dispersants conçus ou choisis spécialement pour disperser et fluidifier les pâtes de ciment ainsi que les mortiers et le béton. Ce sont des réducteurs d'eau puisqu'ils permettent d'obtenir une fluidité donnée avec moins d'eau qu'un béton non-adjuvanté. Cette réduction d'eau permettra d'obtenir un béton moins poreux, plus résistant et plus durable. Pour bien comprendre ce phénomène il faut connaître et différencier la demande en eau des réactions d'hydratation et la demande en eau requise pour obtenir une bonne ouvrabilité (facilité de mise en place).

La demande en eau pour l'hydratation est la quantité d'eau nécessaire pour faire réagir tout le ciment; elle va dépendre de la composition du ciment. Un ciment GU typique requiert environ 30 g d'eau pour chaque 100 g de ciment tel qu'illustré au Tableau 2, soit un rapport massique eau/ciment (e/c) de 0,3 (soit 30 g d'eau pour 100g de ciment). Cette quantité d'eau, par contre, n'est pas suffisante pour produire un mélange maniable car selon la composition un béton nécessite un e/c entre 0,6 et 0,8, soit un excès d'eau d'au moins 100%, afin de fluidifier le mélange. Cet excédant d'eau résulte en une porosité qui affaiblit la pâte de ciment et donc le béton.

Tableau 2. Eau requise pour l'hydratation du ciment.

Phase	% typique	g H ₂ O/100 g cim.
C ₂ S	50	11,8
C ₃ S	25	5,2
C ₃ A	10	6,7
C ₄ AF	10	~7
CaSO ₄ .xH ₂ O	5	variable
Total	100	~31

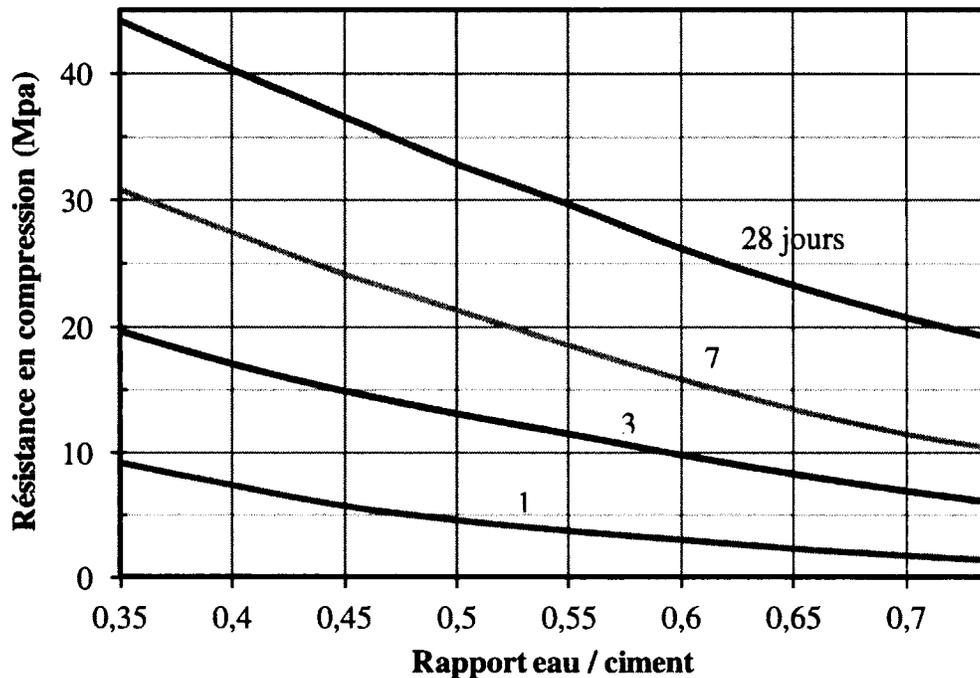


Figure 2. Effet du rapport eau-ciment sur la résistance en compression d'un béton. (8).

Pour réussir à augmenter la résistance en compression du béton, il faut abaisser la quantité d'eau utilisée pour faire le mélange. La Figure 2 illustre l'effet de l'e/c sur la résistance en compression. Pour atteindre cette réduction d'eau il faut soit augmenter la proportion de pâte de ciment dans le béton (volume), soit rendre plus fluide la pâte de ciment. Augmenter le volume de la pâte éloigne les granulats les uns des autres et augmente la fluidité du béton; cela permet d'abaisser la fluidité de la pâte en réduisant le e/c pour maintenir la maniabilité du béton constant. L'augmentation du volume de la pâte implique une augmentation de la quantité de ciment en remplacement des granulats ce qui augmente les coûts puisque le ciment est l'ingrédient de base le plus dispendieux dans le béton. La deuxième option rend plus fluide la pâte en mieux dispersant les particules de ciment à l'aide de dispersants (9). Cette option permet d'augmenter la fluidité de la pâte et donc celle du béton, voir Figure 3. Cela permet soit de diminuer le volume de la pâte en maintenant le e/c constant et d'avoir un béton de la même résistance à moindre coût, soit de diminuer la teneur en eau de la pâte et d'augmenter la résistance en compression du béton.

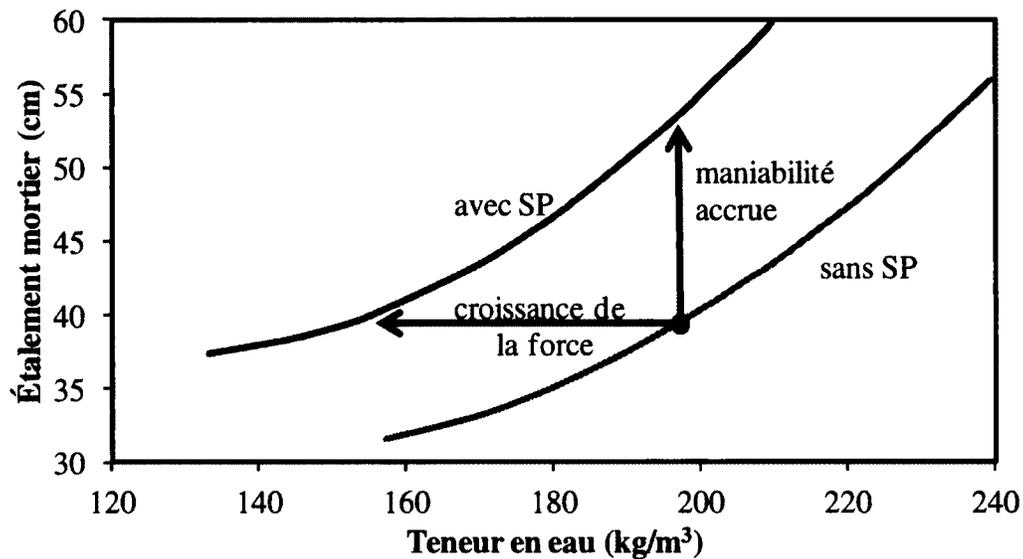


Figure 3. Effet de la teneur en eau et de la présence de SP sur la maniabilité de mortiers (9)

Les adjuvants qui permettent cette réduction d'eau portent plusieurs noms : dispersants, plastifiants, réducteurs d'eau, réducteurs d'eau à haute performance et superplastifiants. Les premiers réducteurs d'eau utilisés à l'échelle industrielle, les lignosulfonates et les gluconates, permettaient une réduction d'eau de 5 à 10% avant de devenir trop retardateurs, ou avant d'entraîner trop d'air, pour être utilisables. Les superplastifiants, ou réducteurs d'eau à haute performance, sont habituellement des produits de synthèse et les plus communs sont le polynaphtalène sulfonate, le polymélamine sulfonate, et, plus récemment les polycarboxylates partiellement estérifiés. Les SP permettent d'obtenir des réductions d'eau allant jusqu'à 30% et plus.

Les deux superplastifiants utilisés dans cette étude sont un polynaphtalène sulfonate (de sodium) et un polycarboxylate esterifié à base d'acide acrylique ou méthacrylique; leurs structures sont présentées à la Figure 4. Le polynaphtalène sulfonate (PNS), produit par sulfonation du naphtalène et condensation avec le formaldéhyde, est un polymère légèrement ramifié et très polydisperse avec un groupement sulfonate sur presque chaque monomère; c'est un polyélectrolyte. Le polycarboxylate ester (PC) est produit par polymérisation radicalaire des monomères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, leurs esters et autres

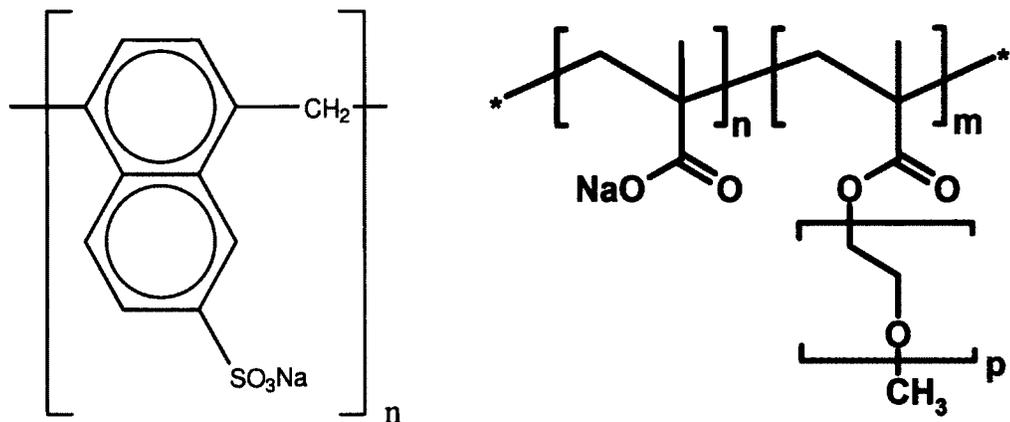


Figure 4. Représentations des deux superplastifiants : gauche: polynaphthalène sulfonate; droite : polycarboxylate ester.

monomères vinyliques fonctionnels. Le groupement estérifié est habituellement un polyoxyéthylène, ou PEG, (avec un groupement méthyle terminal) ou un copolymère oxyéthylène-*ran*-oxypropylène. La chaîne principale (polyacrylique) est surtout linéaire et la structure du polymère, lorsque présenté en deux dimensions, ressemble à un peigne, les chaînes pendantes de PEG représentant les dents du peigne. Le PC est aussi un polyélectrolyte mais ayant une densité de charge plus faible que le PNS.

Le but de ces deux polymères est la même, soit de défloculer les grains de ciment et leurs hydrates. Les grains de ciment, lorsque introduits dans l'eau, ont un potentiel zêta proche de zéro, souvent entre 0 et +5 mV. Ce faible potentiel implique que les particules vont floculer créant de plus gros agrégats. De plus, les particules de ciment sont multiphasiques et chaque région possède son potentiel local qui peut être positif ou négatif. Ceci implique que les particules vont figer lorsqu'une zone positive d'une particule entre en contact avec une zone négative d'une autre particule à l'instar des feuillettes d'argile ce qui crée une floculation ouverte qui piège une partie de la solution interstitielle. Les floccs peuvent avoir une forme relativement irrégulière et l'eau piégée ne peut pas participer à disperser les particules et à fluidifier le système.

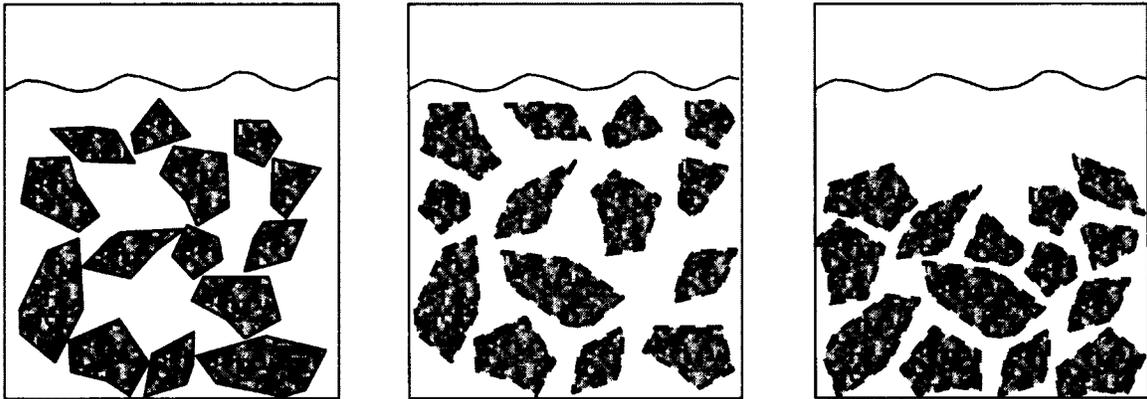


Figure 5. Effet d'un réducteur d'eau sur la floculation des particules; gauche : floculé en l'absence de SP; centre : SP empêche la floculation; droite : libération de l'eau piégée.

Lorsque le SP est ajouté, ces polymères s'adsorbent à la surface des particules et empêchent ceux-ci de floculer tel qu'illustré à la Figure 5. La défloculation libère l'eau qui est emprisonné dans les floccs et permet de disperser les particules dans moins d'eau. Un autre effet est d'empêcher que les particules se collent ensemble dès le premier contact ce qui permet de former des sédiments plus denses.

Les deux types de SP diffèrent par la façon d'atteindre cette défloculation. Dans les deux cas, les SP s'adsorbent soit à la surface des particules, soit sur les hydrates qui se forment dès les premiers instants du contact eau-ciment. Pour le PNS, la dispersion se fait principalement par répulsion électrostatique; les polymères adsorbés confèrent une charge négative nette à la surface des particules ce qui les repoussent les uns des autres, tel qu'illustré dans la Figure 6 à gauche. Quant aux PC, la dispersion passe plutôt par la répulsion stérique, Figure 6 à droite; les charges de la chaîne principale adhèrent à la surface et les chaînes latérales se dirigent vers la solution. Ces chaînes hydrophiles sont solvatées par l'eau et l'effet entropique favorise la solvation et repousse les particules. Selon certains auteurs, la force ionique de la solution interstitielle est trop importante pour que la répulsion électrostatique ait lieu; les charges sont écrantées par le nuage d'ions en solution et le potentiel zêta ne dépasse pas -20 mV. Ils suggèrent donc que les deux types de SP opèrent par la répulsion stérique seulement (10).

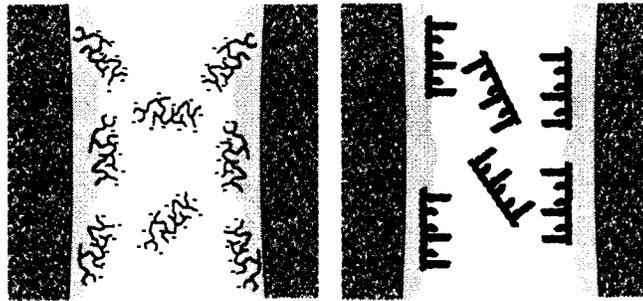


Figure 6. Mécanisme de dispersion des SP; gauche : répulsion électrostatique; droite : répulsion stérique.

À ces effets, s'ajoutent un ralentissement de la nucléation et de la croissance des hydrates en solution et à la surface des particules.

Dans le cas du PNS, il existe aussi une adsorption préférentielle sur la surface des aluminates et une compétition avec les ions SO_4^{2-} pour les sites réactifs des aluminates. Effectivement, le PNS peut modifier la morphologie de l'ettringite (11,12), passant d'aiguilles hexagonales typiques de l'ettringite à des formes plutôt polyédriques, tel qu'illustré dans la Figure 7. Sans PNS, les aiguilles s'entremêlent et réduisent la mobilité des particules et augmentent la viscosité, tandis que les hydrates formées en présence de PNS sont généralement de petite

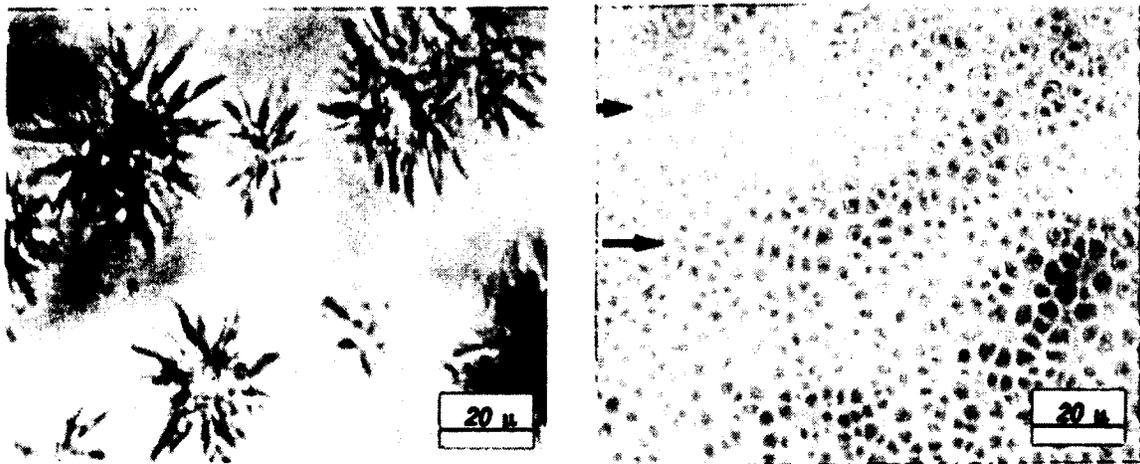


Figure 7. Formation d'ettringite en solution diluée sans (gauche) et en présence (droite) de PNS (11).

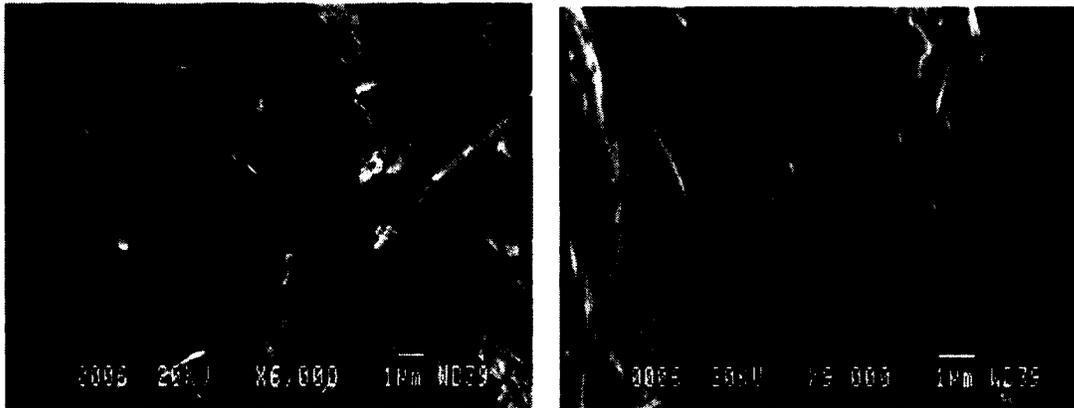


Figure 8. Formation d'ettringite après 30 minutes d'hydratation; gauche : sans PNS; droite : avec 4% PNS (p/p ciment) (12)

taille (Figure 7 et 8) et sont moins nuisibles au libre mouvement des particules. Les PC semblent avoir peu d'effet sur la formation de l'ettringite, par contre les deux types de SP prolongent la durée de la période d'induction et retardent ainsi la prise du béton.

1.3.2. Les agents viscosants

Les agents viscosants (VMA pour « viscosity modifying agent »), aussi appelés des agents colloïdaux, sont des produits qui agissent sur la viscosité du milieu afin d'augmenter la consistance du mélange. Ils peuvent être inorganiques ou organiques et, de cette dernière catégorie, habituellement polymériques.

Les polymères viscosants sont utilisés dans plusieurs industries, notamment l'alimentation et l'industrie pharmaceutique. Ils sont très nombreux et proviennent surtout de produits naturels. Les plus nombreux sont les polysaccharides et comprennent les gommes, la cellulose, l'amidon, les pectines et les dérivés semi-synthétiques. À cette liste, s'ajoutent certaines protéines ainsi que des produits synthétiques tels les polyacrylates et les polyoxyéthylènes.

Quoi que très efficace en milieu neutre, pH 6-8, la plupart de ces produits sont inefficaces à

pH élevé, en présence d'une force ionique élevée et/ou en présence de cations multivalents. Telles sont les conditions retrouvées dans la solution interstitielle des pâtes de ciment, et donc des bétons, qui est sursaturée en chaux et en gypse. Ces conditions causent la précipitation ou le repliement des polymères et réduisent leur efficacité comme agents viscosants.

Quelques polymères sont utilisés depuis les années 1990 pour réduire le lessivage de la pâte dans les bétons coulés sous l'eau et par la suite pour réduire la ségrégation dans les bétons de plus en plus fluides. L'utilisation de ces produits a augmenté avec le développement de bétons autoplaçants et autonivelants. Dans ces bétons, l'ajout d'une importante quantité de SP diminue la viscosité et le seuil de cisaillement du béton afin qu'il puisse s'écouler avec un minimum d'effort dans tous les racoins du coffrage et à travers des armatures de plus en plus encombrantes sans laisser de vides. Si la gradation (distribution granulométrique) de tous les composants n'est pas optimale, la viscosité de la pâte de ciment risque d'être trop faible pour pouvoir entraîner les granulats causant une ségrégation dite dynamique.

Une fois mis en place, le béton est assujéti à la ségrégation statique où les granulats et même les particules de ciment tentent de sédimenter sous la force de la gravité. Effectivement, le ciment a une densité de 3,15 g/ml et les agrégats ont des densités ~ 2,7 g/ml alors que de l'eau possède une densité ≈ 1 , et celle la pâte peut varier entre 1,8 et 2,2 g/ml (pour des e/c entre 0,5 et 0,25).

L'ajout d'un VMA permet de contrer la ségrégation en augmentant surtout la viscosité du béton sans trop augmenter le seuil de cisaillement. Les produits les plus communs sont des polysaccharides dont des gommes et des éthers de cellulose ou d'amidon.

1.3.2.1. Les gommes

Les gommes utilisées dans les bétons sont surtout la gomme de Welan et le Diutan. Ces deux

gommages sont issues de la fermentation de sucres par des bactéries de la famille *Sphingomonas*. Tel qu'illustré à la Figure 9, les deux gommages sont très similaires et ne diffèrent que par la chaîne pendante et par leur taille. La chaîne principale est celle de la gomme gellane. Elle est formée de quatre oses reliés principalement par des liaisons $\beta 1 \rightarrow 4$ entre deux glucoses, un acide glucuronique et un rhamnose : $[D\text{-Glc}(\beta 1 \rightarrow 4)D\text{-GlcA}(\beta 1 \rightarrow 4)D\text{-Glc}(\beta 1 \rightarrow 4)L\text{-Rha}(\alpha 1 \rightarrow 3)]_n$; une liaison $\alpha 1 \rightarrow 3$ relie le rhamnose à la prochaine groupe de répétition. La gomme gellane agit comme un polyélectrolyte en solution diluée et forme des gels forts à concentration élevée. La gomme de Welan porte une chaîne pendante, soit d'un rhamnose soit d'un mannose, sur le deuxième glucose de l'unité de répétition; cette substitution se fait à toutes les 0 à 3 unités de répétition (13). Cette substitution transforme la structure du polysaccharide en solution. À faible concentration, la gomme de Welan se comporte comme un polymère neutre; elle ne forme que de gels faibles à plus haute dosage. La gomme de Diutan porte deux unités de rhamnose comme chaîne latérale ce qui devrait mieux protéger le groupement acide. Sa masse molaire est deux fois plus élevée que la gomme de Welan. Selon le fabricant, la gomme de Diutan serait plus efficace que la gomme de Welan.

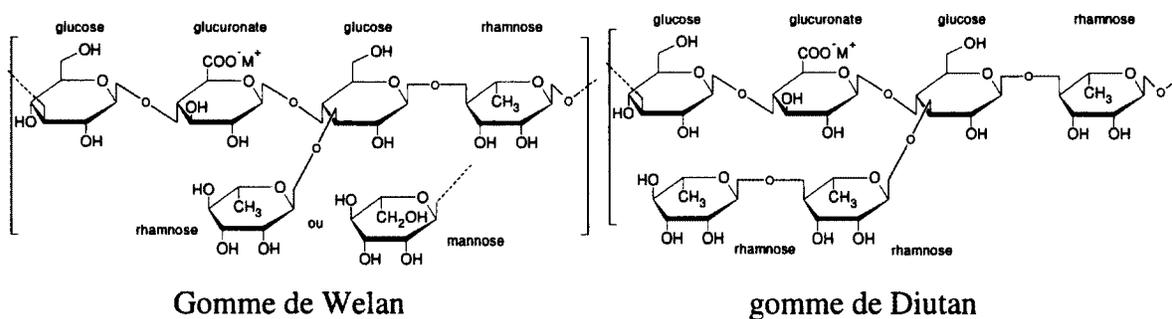


Figure 9. Structures des gommages de Welan et de Diutan.

1.3.2.2. Les éthers de cellulose

Il existe de nombreux types d'éthers de cellulose dont la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, et l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC). Elles varient selon

la masse moléculaire et par le nombre et type de groupements substituant. Dans le cas de la HPMC, il y a deux substituants : un groupement méthyle (ou méthoxy) et un groupement hydroxypropyle (voir Figure 10). Pour spécifier une HPMC il faut donner le degré de substitution des groupements méthyles et le nombre de moles de groupements hydroxypropyle. Ces modifications influencent la solubilité de la cellulose et, jusqu'à un dosage optimale, augmentent sa solubilité dans les solutions aqueuses (14,15).

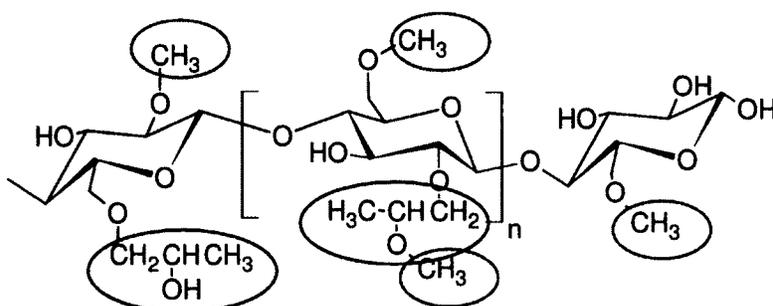


Figure 10. Structure de la hydroxypropylméthylecellulose (15).

1.3.2.3. Les éthers d'amidon

Les éthers d'amidon, sont souvent utilisés pour augmenter la résistance « verte » de briques et de mortiers. La résistance « verte » est la résistance à la déformation d'un élément avant sa prise (ou avant la cuisson dans le cas d'une poterie). Ces VMA servent aussi dans les bétons autoplaçants afin de réduire le ressuage et la ségrégation. À l'instar des éthers de cellulose, l'éthérification de l'amidon modifie sa solubilité dans l'eau et réduit l'agglomération des chaînes. La nature de l'éthérification n'est pas spécifiée, mais il existe des amidons éthérifiés avec de l'oxirane ou du méthyle oxirane.

CHAPITRE 2. PHÉNOMÈNES DE TRANSPORT

Les phénomènes de transport de cette étude sont composés de l'écoulement de l'ensemble de l'échantillon, soit la rhéologie, et de la séparation de l'échantillon par sédimentation et de ressuage. La diffusion contribue peu au transport macroscopique mais elle peut influencer la rhéologie et la sédimentation.

2.1. La rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement et/ou de la déformation de la matière sous l'influence d'une force mécanique. Elle contrôle, ou caractérise, l'écoulement de la pâte ou du béton. Deux comportements limites sont possibles :

élastique : l'application d'une force provoque une déformation « instantanée » déterminée; tant que la force est maintenue, la déformation demeure constante; lorsque la force est relâchée, la déformation est réversible spontanément (ex. : solides rigides) et l'objet reprend sa forme originale (Figure 11). La relation force-déformation a été découverte par Robert Hooke et est décrite par :

$$\tau = G\gamma \quad \text{Loi de Hooke (1678)} \quad [2.1]$$

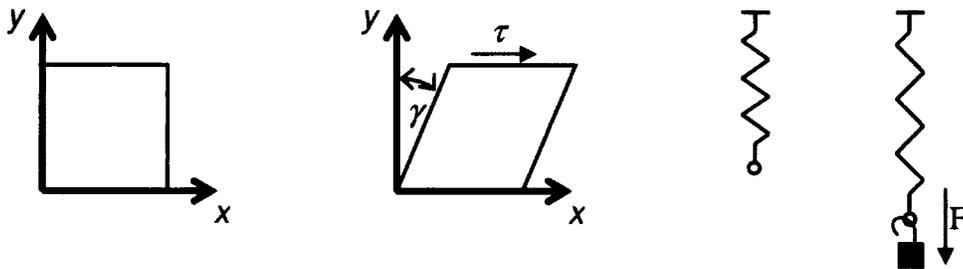


Figure 11. Représentation de l'élasticité.

où τ est la contrainte ou tension de cisaillement (parfois σ) (force / unité de surface, Pa), l'angle γ est la déformation (parfois distance/taille, sans unité) et G est le module de rigidité (en Pa), dans le cas d'un cisaillement, ou module de Young pour les expériences en traction.

visqueux : l'application d'une force provoque un écoulement, une déformation qui se poursuit avec le temps; tant que la force est maintenue, l'écoulement continue; lorsque la force est relâchée, l'écoulement cesse, mais la déformation n'est pas réversible – l'objet ne revient pas à sa forme originale (Figure 12). La relation force-déformation (ou taux de déformation) a été donné par Isaac Newton :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Loi de Newton (1687)} \quad [2.2]$$

où $\dot{\gamma}$ est le taux de déformation ($d\gamma/dt$), gradient de vitesse ou taux de cisaillement (s^{-1}), et η est la viscosité apparente (Pa·s).

La plupart des substances par contre, ne se conforment pas à ces deux règles limites. La plupart des substances ont un comportement qui se situe entre ces deux extrêmes; on appelle ce comportement la *viscoélasticité*. Selon le temps d'observation vs le temps d'application d'une déformation, une même substance peut démontrer des propriétés élastiques ou visqueuses. La prêtresse Déborah aurait proclamée « Même les montagnes s'écoulent devant l'Éternel » (16-18). Ceci nous amène au temps : la réponse du système à une force appliquée

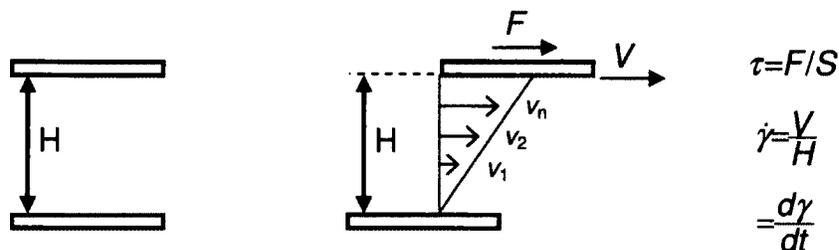


Figure 12. Représentation de la viscosité.

dépend de l'échelle de temps. Celle-ci est caractérisée par le « nombre de Déborah » (De) :

$$De = \text{temps de relaxation} / \text{temps d'observation} = \tau / t \quad [2.3]$$

où t est un temps caractéristique du processus de déformation, et τ est un temps caractéristique du matériau (à ne pas confondre avec la contrainte de cisaillement). Pour un système élastique τ tend vers l'infinie tandis que pour un liquide newtonien $\tau = 0$. Par exemple, pour l'eau à l'état liquide $\tau = 10^{-12}$ s, alors que pour des huiles lubrifiantes, lorsqu'elles passent à travers les engrenages, $\tau \approx 10^{-6}$ s et pour les polymères fondus τ peut être de l'ordre de quelques secondes.

Lorsque De est très grand, le système agit comme un solide et possède des propriétés élastiques; lorsque De est très petit, le système coule comme un fluide. Avec les systèmes colloïdaux, par contre, De est souvent proche de l'unité et ces systèmes démontreront des aspects élastiques et visqueux en même temps.

2.1.1. Rhéologie des systèmes homogènes

Comme toute discipline scientifique, il y a des déviations aux deux lois décrites précédemment et ces déviations sont plutôt la norme alors que les deux cas extrêmes sont, en fait, l'exception. La viscosité d'un fluide peut dépendre de la température de l'échantillon, du temps d'application de la déformation (vitesse) et aussi, du temps où la force (ou la vitesse de déformation) est maintenue.

2.1.1.1. Newtonien :

Tel qu'observé précédemment, la viscosité d'un fluide newtonien ne varie pas en fonction du taux ou de la contrainte de cisaillement appliqué. Des liquides qui démontrent des propriétés newtoniennes sur un large domaine de cisaillement sont l'eau, l'huile minérale et le miel.

Pour être défini comme un liquide newtonien, à pression et à température constantes, il faut que :

1. la seule tension produite par l'écoulement simple soit la tension de cisaillement (contrainte);
2. la viscosité ne dépende pas du taux de cisaillement;
3. la viscosité demeure constante tout le temps où le cisaillement est appliqué et tombe à 0 immédiatement lorsque le cisaillement est arrêté. Lorsque le cisaillement est appliqué de nouveau, peu importe la durée de la période de repos, la viscosité doit être la même que celle observée précédemment;

2.1.1.2. Effet de la température :

La viscosité d'un liquide newtonien diminue lorsque la température augmente. Cette variation suit approximativement la relation d'Arrhenius :

$$\eta = Ae^{-B/T} \quad [2.4]$$

où T est la température (en K) et A et B sont des constantes du liquide. Pour les liquides newtoniens en général, plus la viscosité est élevée, plus elle varie avec la température. La viscosité de l'eau à la température ambiante varie de 3% / °C. Il faut donc maintenir la température à $\pm 0,3^\circ\text{C}$ pour avoir une précision de $\pm 1\%$. La variation de la viscosité en fonction de la température est illustrée à la Figure 13 pour diverses substances.

2.1.1.3. Taux de cisaillement :

Le taux de cisaillement que subit un liquide peut varier sur plusieurs ordres de grandeur selon le procédé en question. Sur de faibles étendues de taux de cisaillement, la viscosité d'un liquide peut sembler constante, mais pour la plupart des fluides, la viscosité varie selon le cisaillement appliqué. Tel est le cas de substances comme les crèmes à main, la mayonnaise,

la peinture et le béton. Certaines substances, telles les peintures et les encres, peuvent même subir plusieurs domaines de taux de cisaillement selon l'application et selon l'étape du procédé.

Pour les liquides non-newtoniens, la viscosité dépend de $\dot{\gamma}$ et on l'appelle plutôt viscosité apparente; c'est la contrainte divisée par le taux de cisaillement. La plupart des ouvrages délimitent entre 2 et 4 catégories de comportement non-newtonien. Ceux-ci sont illustrés à la Figure 14.

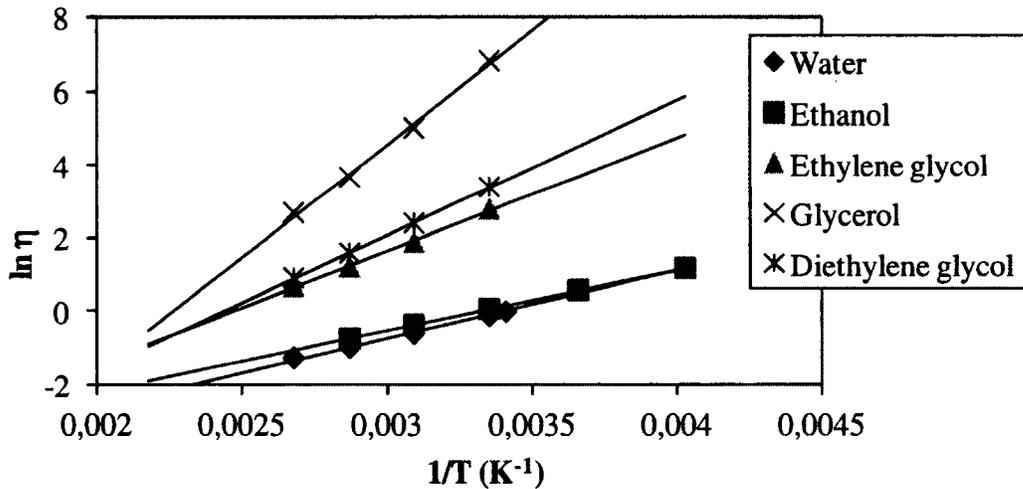


Figure 13. Effet de la température sur la viscosité de diverses substances familières.

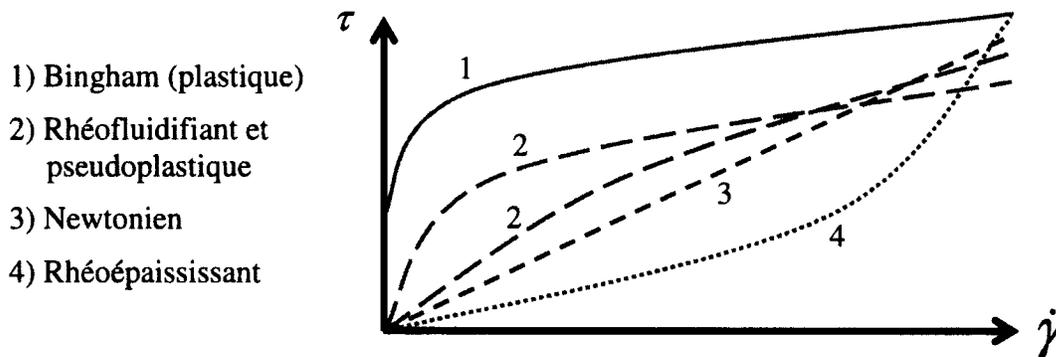


Figure 14. Représentation schématique des réponses non-newtoniennes.

2.1.1.3.1. Rhéofluidifiant et pseudoplastique :

Les fluides rhéofluidifiants et pseudoplastiques démontrent une diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est le cas de la majorité des fluides non-newtoniens dont des dispersions de particules asymétriques et des polymères à longue chaîne en solution. Les fluides pseudoplastiques ne sont qu'un cas extrême des fluides rhéofluidifiants où l'effet fluidifiant est plus prononcé aux faibles cisaillements.

Les liquides rhéofluidifiants, tel qu'illustré sur la Figure 15, démontrent deux régions newtoniennes aux deux extrêmes de cisaillement avec une région rhéofluidifiante aux cisaillements intermédiaires. Les deux régions newtoniennes sont nommées région newtonienne inférieure et supérieure (par rapport au cisaillement et non à la viscosité) et la viscosité à chacune de ces régions est identifiée par η_0 et η_∞ , respectivement la viscosité à cisaillement nul et la viscosité à cisaillement infinie. Une équation générale tenant compte des régions newtoniennes est le modèle de Cross (1965) :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad \text{ou} \quad \frac{\eta_0 - \eta}{\eta_0 - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m \quad [2.5]$$

où K est une constante ayant les unités de temps et m est une constante sans dimension définissant l'effet rhéofluidifiant.

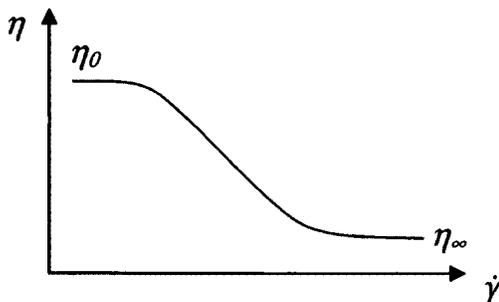


Figure 15. Comportement rhéofluidifiant selon le modèle de Cross.

Il est à noter que cette représentation s'échelonne sur plusieurs décades de taux de cisaillement. Selon l'appareillage de mesure, il est probable que certaines régions ne puissent être observées, surtout aux faibles taux de cisaillement. Il existe plusieurs équations pour décrire la relation viscosité - taux de cisaillement selon les taux de cisaillement mesurés. La plus simple de ces équations est la Loi de puissance (Ostwald 1925) :

$$\eta = K_2 \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{ou} \quad \tau = K_2 \dot{\gamma}^n \quad [2.6]$$

où n est l'indice de puissance et K_2 désigne la consistance (avec les unités $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$). L'indice de puissance donne le degré de non-idéalité du système; $n < 1$ pour les fluides rhéofluidifiants. Quand $n = 1$, le fluide est newtonien et $K_2 = \eta$. Cette équation est valide surtout dans la région rhéofluidifiante. Cette équation ne représente pas les régions newtoniennes mais décrit assez bien la région rhéofluidifiante.

Le comportement d'un fluide rhéofluidifiant est expliqué par deux phénomènes : 1) les molécules de forme asymétrique s'alignent progressivement dans le sens de l'écoulement au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement augmente, facilitant ainsi l'écoulement entre les couches successives du fluide; le mouvement brownien favorisera le positionnement aléatoire lorsque le taux de cisaillement diminue; 2) une déstructuration du fluide par rupture de liaisons avec l'augmentation du taux de cisaillement; cette déstructuration est réversible et le temps de relaxation est relativement faible.

2.1.1.3.2. Rhéoépaississant :

Les fluides rhéoépaississants sont plus rares que les fluides rhéofluidifiants et peuvent être composés de solutions polymériques (solutions d'amidon, par exemple (18)). À faible cisaillement, il peut y avoir glissement des chaînes par reptation; quand le taux de cisaillement augmente, l'enchevêtrement empêche le libre glissement et la viscosité résultante augmente. Souvent ces fluides ne sont pas strictement épaississants mais peuvent

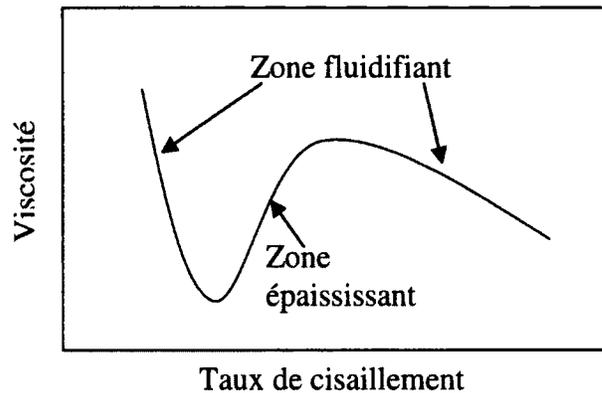


Figure 16. Effet rhéoépaississant d'une solution polymérique (d'après (19)).

démontrer des régions fluidifiantes aussi. Cet effet est illustré sur la Figure 16. La Loi de puissance peut souvent être utilisée pour décrire la région épaississante avec $n > 1$.

2.1.1.3.3. Plastique :

Les fluides plastiques, par opposition aux fluides pseudoplastiques, ne s'écoulent pas immédiatement dès l'application d'un cisaillement. Tels le ketchup et la mayonnaise, il faut appliquer une force minimale avant que le fluide commence à s'écouler. Ce cisaillement minimal est appelé le seuil de cisaillement, τ_0 .

Plusieurs dispersions colloïdales démontrent un écoulement de Bingham où, au-delà du seuil de cisaillement, la relation entre la contrainte et le taux de cisaillement devient linéaire :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\dot{\gamma} \quad [2.7]$$

Cette relation, η_{pl} est appelée la viscosité plastique (ou viscosité différentielle). Étant donné

que cette équation est une extrapolation de la contrainte de cisaillement vers un taux de zéro, elle a tendance à surestimer le seuil de cisaillement réel, tel qu'illustré à la Figure 17.

Plusieurs équations empiriques ont été avancées pour tenter de corriger cet effet. Parmi ces équations, il y a l'équation de Herschel-Bulkley qui reprend la Loi de puissance (Ostwald, Éq. 2.6) avec un seuil de cisaillement :

$$\tau = \tau_0 + K_2 \dot{\gamma} \quad [2.8]$$

Il est important de noter que le seuil de cisaillement peut dépendre du temps d'observation et des taux de cisaillement utilisés pour le mesurer. À la limite, selon le modèle de Cross (Éq. 2.5), il n'existe pas de seuil de cisaillement. Cet aspect est illustré dans la Figure 17 où le seuil de cisaillement selon l'équation de Bingham est nettement au-dessus du seuil de cisaillement déterminé par l'équation de Herschel-Bulkley. Si des mesures avaient été effectuées à des taux de cisaillement plus faibles, il aurait été possible que le seuil de cisaillement déterminé fut plus faible.

Les pâtes de ciment et le béton sont des fluides plastiques et peuvent être représentées habituellement par l'une de ces deux équations. L'équation de Bingham est souvent utilisée puisque sa simplicité permet de comparer plusieurs mélanges en comparant seulement deux facteurs, soient la viscosité plastique et le seuil de cisaillement. L'équation de Herschel-Bulkley, malgré sa meilleure représentation des données, est plus difficile à utiliser puisqu'il faut comparer à la fois l'indice de consistance et l'indice de puissance (ou de courbature) pour expliquer la viscosité au-delà du seuil de cisaillement.

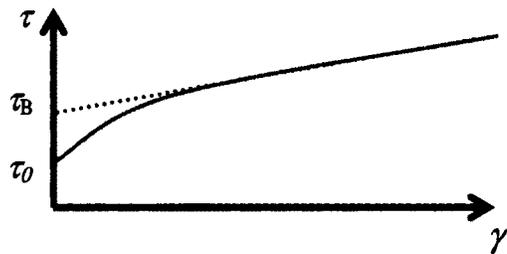


Figure 17. Représentation de l'équation de Bingham; τ_B seuil de cisaillement de Bingham.

2.1.1.4. Thixotropie :

La viscosité de certains produits ne dépend pas uniquement du taux de cisaillement mais aussi du temps pendant lequel le cisaillement est appliqué, voire même de toutes les étapes de cisaillement antérieures. Ce phénomène s'appelle la *thixotropie*. Parfois on sépare ce phénomène en deux : la thixotropie, où la viscosité décroît avec le temps, et l'anti-thixotropie ou rhéopexie, où la viscosité croît avec le temps. L'effet est illustré à la Figure 18 pour un gel thixotropique. La déstructuration est observée en appliquant soit une contrainte de cisaillement élevé, soit un taux de cisaillement élevé. Pour mesurer la restructuration, il faut éviter de perturber le gel; la mesure peut se faire avec un très faible taux de cisaillement (mesure perturbatrice) ou avec une oscillation de très faible amplitude.

Le premier phénomène, plus usuel, est souvent associé à une déstructuration du système avec le temps de cisaillement. Cette déstructuration apporte une diminution de la viscosité avec le

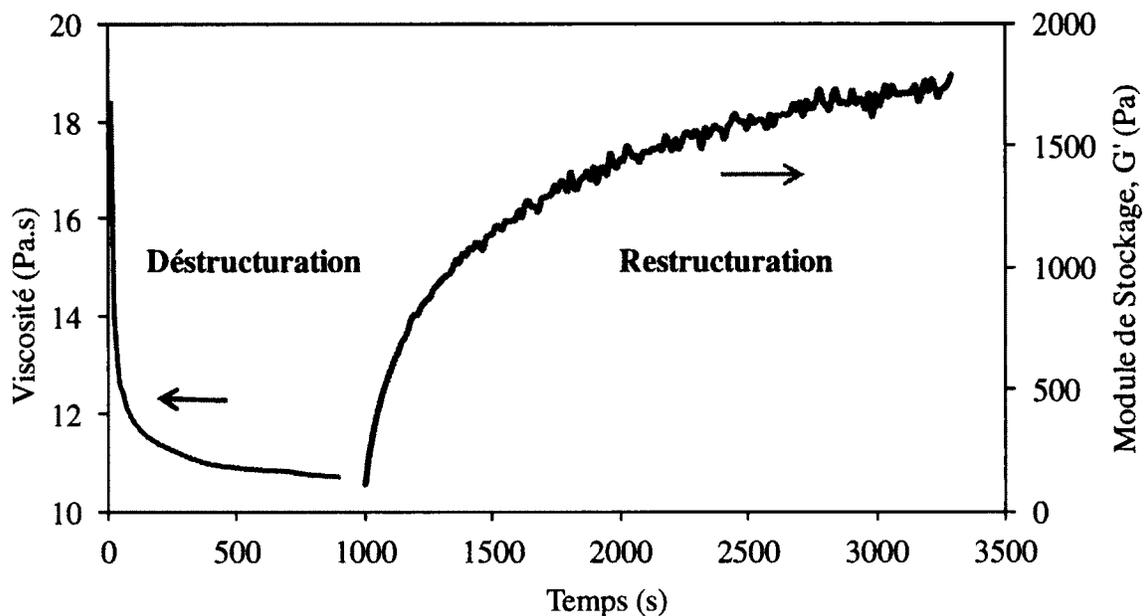


Figure 18. Déstructuration et restructuration d'un gel : déstructuration, contrainte = 500 Pa, restructuration : Oscillation à 1 Hz, contrainte = 4 Pa.

temps. Si, après une période de repos suffisamment longue le système reprend sa structure initiale on l'appelle thixotropique.

La différence entre la thixotropie et la rhéofluidification est le temps de restructuration; lorsque le temps de restructuration est très petit par rapport au temps de déstructuration, le système est dit rhéofluidifiant.

2.1.1.5. Rhéologie des solutions polymériques :

Toute substance dissoute influence la viscosité de la solution habituellement en l'augmentant. Cet effet est plus important pour les polymères. Il est souvent représenté par la viscosité spécifique qui est le taux d'augmentation de la viscosité dû à une quantité donnée de polymère :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad [2.9]$$

où η est la viscosité de la solution et η_0 est la viscosité du solvant pur. À faible concentration η_{sp} est proportionnelle à la concentration (c) et l'extrapolation de η_{sp}/c vers $c = 0$ donne la viscosité intrinsèque du polymère :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad [2.10]$$

La viscosité intrinsèque est valide pour une paire polymère-solvant et elle varie en fonction de la masse moléculaire du polymère. Plusieurs relations ont été établies pour relier $[\eta]$ au masse moléculaire dont celle de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = KM^a \quad (\text{Éq. de Mark-Houwink-Sakurada}) \quad [2.11]$$

où K est une constante caractéristique du polymère et du solvant et l'exposant (a) est

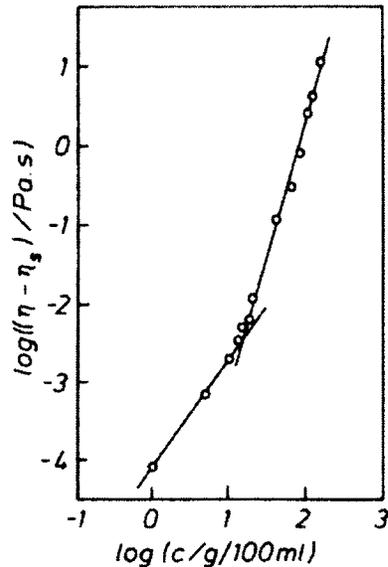


Figure 19. Effet de la concentration en polymère sur la viscosité d'une solution (18).

ajustable selon la nature du polymère. Ce dernier varie habituellement entre 0,5, pour des polymères prenant une forme replié et condensé, et 1, pour des polymères ouverts qui résistent à la rotation.

Ces coefficients sont valides pour des solutions diluées. Au-delà d'une certaine concentration l'enchevêtrement des polymères a lieu faisant croître la viscosité, tel que démontre dans la Figure 19.

2.1.2. Rhéologie des systèmes hétérogènes

La viscosité d'un liquide est modifiée lorsqu'il y a présence de particules en suspension. Cette perturbation est due à des phénomènes tels que :

1. les interactions hydrodynamiques entre les particules et le liquide,
2. les interactions attractives ou répulsives entre les particules,
3. les contacts particule-particule dans les systèmes concentrés.

Les interactions hydrodynamiques sont les effets les plus importants et sont décrites ci-après. Les deux autres interactions ne sont que des modifications des interactions hydrodynamiques.

2.1.2.1. Interactions hydrodynamiques :

Les interactions hydrodynamiques dépendent principalement du volume occupé par les particules dans la suspension. Einstein a démontré que, pour des particules sphériques, la viscosité spécifique de la suspension (η_{sp}) est reliée à la fraction volumique (ϕ) des particules :

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_s) / \eta_s = 2,5\phi \quad [2.12]$$

où η et η_s sont les viscosités de la suspension et du solvant respectivement ou en termes de viscosité intrinsèque ($[\eta]$) :

$$[\eta] = \eta_{sp} / \phi = 2,5 \quad [2.13]$$

Cette augmentation de la viscosité est due à la présence des particules dans le champ de cisaillement du liquide. Une particule peut ressentir le mouvement de plusieurs couches de liquide. L'effet différentiel induit une rotation de la particule ce qui provoque un ralentissement des couches plus rapides et une accélération des couches plus lentes, augmentant le taux de cisaillement autour de la particule. Ceci a pour effet d'augmenter la viscosité apparente autour de cette région. L'effet observé macroscopiquement est la sommation des perturbations autour de toutes les particules, une augmentation de la viscosité nette de la suspension.

La relation d'Einstein est valide à dilution infinie où les interactions particule-particule sont

négligeables et seules les interactions particule-solvant ont un effet. En pratique, l'équation d'Einstein est valide jusqu'à des fractions volumiques de $\sim 0,01$.

Lorsque la fraction volumique augmente, il faut tenir compte de l'effet de proximité des paires dans deux couches adjacentes. La vitesse des particules dans la couche supérieure étant plus grande que dans la couche inférieure, les particules vont se croiser et, si la distance entre deux couches est $< 2R$, où R est le rayon moyen des particules, les couches se déformeront, ce qui se traduira par une augmentation de viscosité.

La probabilité de rapprochement de deux particules est proportionnelle au carré de la fraction volumique; il faut donc ajouter un facteur de correction aux équations précédentes. Un traitement théorique relativement complexe est arrivé à un facteur de 6,2 pour cet effet en tenant compte de l'effet de proximité des particules et de l'effet du mouvement brownien. Cette contribution est illustrée sur la Figure 20 et compose le deuxième coefficient du viriel de l'expansion en ϕ suivante :

$$\eta_{sp} = 2,5\phi + 6,2\phi^2 + k_3\phi^3 + \dots \quad [2.14]$$

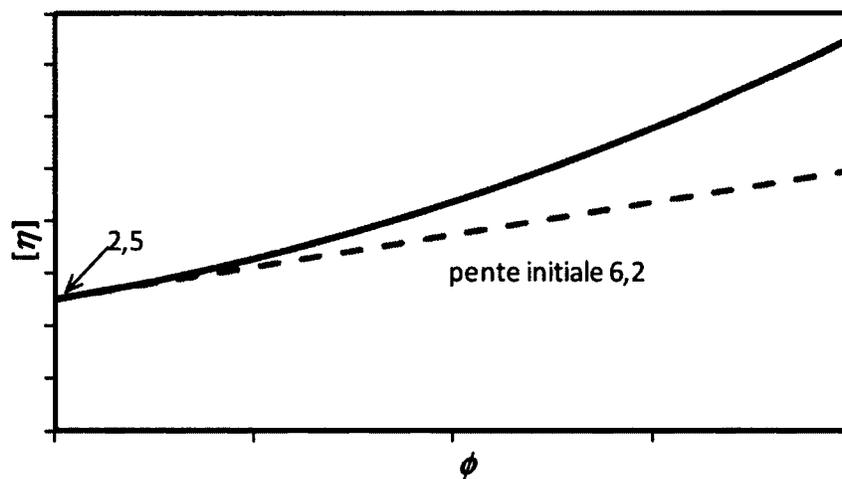


Figure 20. Variation de la viscosité intrinsèque avec ϕ (20)

L'augmentation du nombre de particules et des forces d'attraction peut éventuellement mener à la formation d'un gel produisant ainsi un seuil de cisaillement. Étant donné la complexité des phénomènes rhéologiques présents dans une suspension colloïdale, l'équation 2.14 peut être valide jusqu'à des valeurs de $\phi \sim 0.3$.

Lorsque ϕ devient élevée, et lorsque la polydispersité des particules devient importante, il faut tenir compte de l'empilement possible des particules. Pour des particules ayant toutes la même taille, l'empilement maximal produit une fraction volumique des particules de 0,74. La polydispersité permet d'augmenter la fraction volumique maximale, ϕ_m , atteignable et donc de réduire le volume de fluide nécessaire pour fluidifier ces particules. L'équation de Krieger-Dougherty tient compte de ces effets :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad [2.15]$$

où η_0 est la viscosité de la solution suspensive. La viscosité intrinsèque des particules $[\eta]$ est habituellement de 2,5 pour des particules sphériques. Lorsque l'aspect (le rapport entre la longueur et la largeur) devient plus grand, il faut augmenter cette valeur.

Lorsque ϕ est relativement petite par rapport à ϕ_m , la suspension aura un comportement newtonien ou rhéofluidifiant selon l'état de floculation. Par contre, lorsque ϕ tend vers ϕ_m la suspension devient rhéoépaississante. Ce comportement est aussi appelé dilatant puisque les particules doivent se contourner afin de permettre un cisaillement. Quand plusieurs couches de particules doivent s'écarter, le volume de la suspension augmente, la fraction volumique de la solution diminue et la viscosité augmente.

2.1.2.2. L'effet des adjuvants sur la rhéologie des pâtes

Les suspensions concentrées, telles les pâtes de ciment et le béton, ont un comportement

entre newtonien et plastique. Lorsque la fraction volumique de la solution suspensive diminue, le comportement tend vers un comportement plastique. Pour des raisons de simplicité, l'équation de Bingham (Éq. 2.7) est souvent employée pour décrire ce comportement.

Les particules dans une pâte de ciment sont souvent fortement floclées et les hydrates des premiers réactions viennent stabiliser ces flocs : cette flocculation induit un seuil de cisaillement qu'il faut dépasser avant le commencement de l'écoulement. Une fois l'écoulement démarré, les flocs continuent à être brisés en fonction du temps et du taux de cisaillement; ces suspensions peuvent être à la fois thixotropes et rhéofluidifiantes.

Pour minimiser l'effet de la thixotropie et pour mieux décrire le comportement d'une pâte ou d'un béton lors de la mise en place, il faut briser la structure de la suspension avec une agitation à haut cisaillement suivi de mesures de la contrainte en cisaillement en diminuant le taux de cisaillement. Cette méthode donne souvent une relation contrainte-taux linéaire et répond bien à l'équation de Bingham. Le seuil de cisaillement ainsi déterminé est le seuil de cisaillement dynamique et mesure le degré de structure qui permet d'arrêter l'écoulement. Il existe aussi un seuil de cisaillement statique qui est le seuil au repos. Celui-ci est habituellement plus élevé que le seuil dynamique.

Très souvent l'industrie du ciment et du béton n'utilise pas des rhéomètres ou de viscosimètres pour évaluer le comportement rhéologique de ces suspensions. À la place, elle utilise des équipements simples et normalisés afin d'évaluer la maniabilité. Dans le cas du béton, la maniabilité est souvent évalué en mesurant l'affaissement (« slump ») d'un cône de béton (à l'aide d'un cône d'Abrams (21)); plus l'affaissement est important plus le béton est fluide ou maniable. Cette méthode tend à mesurer le seuil de cisaillement du béton.

Dans le cas des pâtes, la maniabilité est évaluée à l'aide du mini-slump et du cône Marsh. Le mini-slump (22) est une version miniaturisée du cône d'Abrams mais, en l'absence de

granulats, la pâte est souvent assez fluide pour produire une galette. L'étalement de la galette est mesuré à la place de l'affaissement; l'étalement est surtout relié au seuil de cisaillement mais peut être influencé par des viscosités faibles. Le cône de Marsh est tout simplement un entonnoir et le temps d'écoulement d'un volume fixe de pâte est mesuré. Cette méthode est reliée à la viscosité de la suspension.

2.1.2.2.1. L'effet des superplastifiants

Le superplastifiant, et les dispersants en général, tendent à briser les floccs et à empêcher leur formation par la suite. L'ajout d'un superplastifiant sert à diminuer le seuil de cisaillement (dynamique et statique). En même temps, le superplastifiant diminue la viscosité plastique puisqu'il y a moins d'agrégats irréguliers et que la fraction volumique apparente de la solution est plus élevée (23-24). Ces effets sont illustrés dans la Figure 21 pour une pâte de ciment fluidifiée avec un PC. Le SP tend aussi à diminuer l'effet rhéofluidifiant qu'apporte la floculation (23). Ces effets sont communs à tous les types de SP; l'effet de la concentration varie selon la nature du polymère.

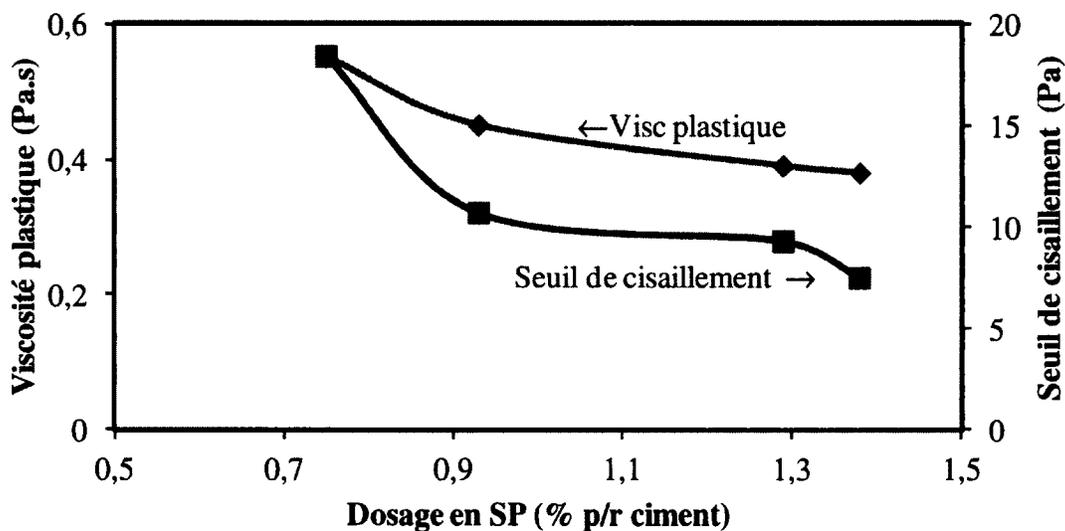


Figure 21. Effet du dosage en superplastifiant sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment; $e/c = 0,4$ (adapté de réf. 24)

2.1.2.2.2. L'effet des agents viscosants

Les VMA agissent d'une manière contraire au SP. En effet, la viscosité et le seuil de cisaillement d'une pâte de ciment augmentent avec l'ajout d'un VMA, tel qu'illustré à la Figure 22. L'effet varie selon la nature du VMA : les gommes de Welan et de Diutan ont un effet important à la fois sur la viscosité et le seuil de cisaillement, tandis que les HPMC agissent surtout sur la viscosité. La Figure 23 illustre l'effet de ces deux VMA en solution. La HPMC présente un plateau aux faibles taux de cisaillement suggérant que les solutions de HPMC sont purement visqueuses quoique rhéofluidifiantes. La viscosité de la solution de gomme de Welan continue à augmenter avec une baisse du taux de cisaillement suggérant que ces solutions développent un seuil de cisaillement (25). Les deux VMA tendent à baisser l'affaissement du béton mais cet effet est plus importante avec la gomme de Welan (26). En pratique, il faut augmenter le dosage en SP pour contrer la perte de fluidité induite par le VMA. Un juste équilibre des dosages du couple SP-VMA permet d'obtenir la maniabilité voulue tout en assurant la stabilité du béton.

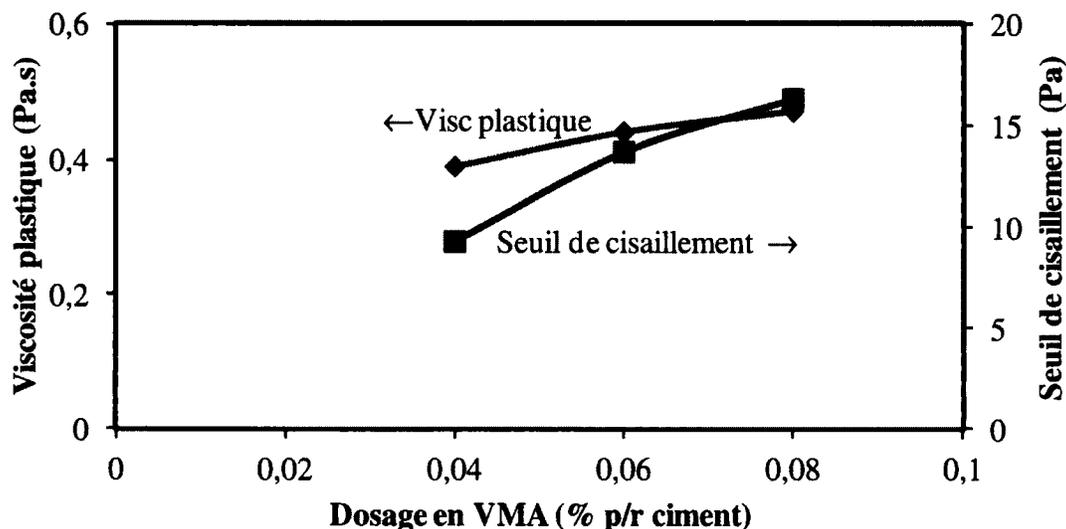


Figure 22. Effet du dosage en VMA (Welan) sur les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment; $e/c = 0,4$ (adapté de réf. 24)

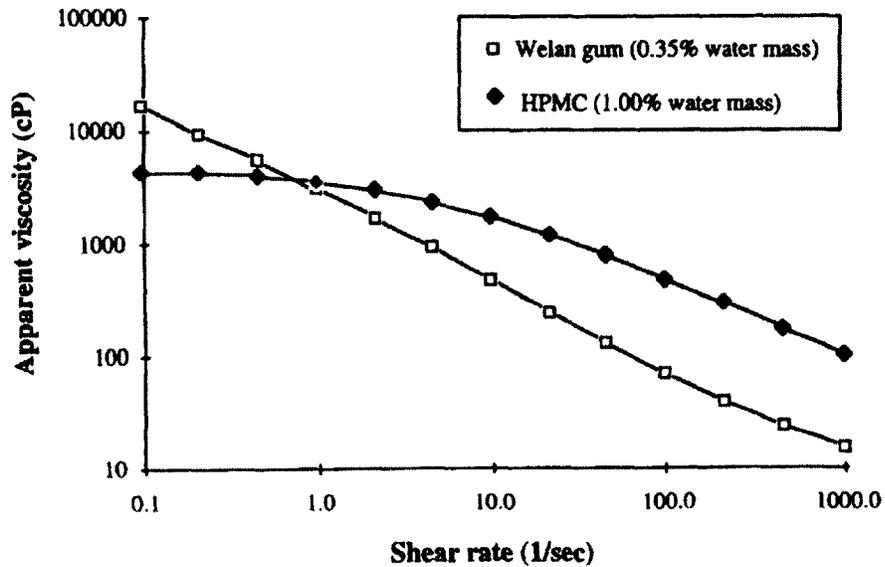


Figure 23. Effet rhéofluidifiant de la gomme de Welan et de la HPMC (25)

Les amidons étherifiés, par contre, semblent avoir plus d'effet sur le seuil de cisaillement que sur la viscosité plastique (27). La Figure 24 démontre en effet que le seuil de cisaillement augmente avec le dosage en amidon étherifié mais la viscosité plastique semble diminuer avec un premier ajout. Une augmentation du dosage ne semble pas avoir un effet sur la viscosité plastique.

Un autre mécanisme des amidons étherifiés est d'augmenter la thixotropie de la pâte (28), tel qu'illustré à la Figure 25. Ces VMA permettent la mise en place du béton puisque l'agitation brise la structure de la pâte, à l'instar des systèmes floculés, augmentant ainsi la fluidité. Une fois mise en place, la structure de la pâte se bâtit de nouveau et le béton fige en place jusqu'à ce qu'une perturbation, (par exemple, la vibration) brise la structure de nouveau.

Le béton, ou la pâte de ciment, est ainsi protégé de la ségrégation jusqu'à la prise. Après la prise, le système devient progressivement élastique et il n'y a plus de mouvement possible pour les particules.

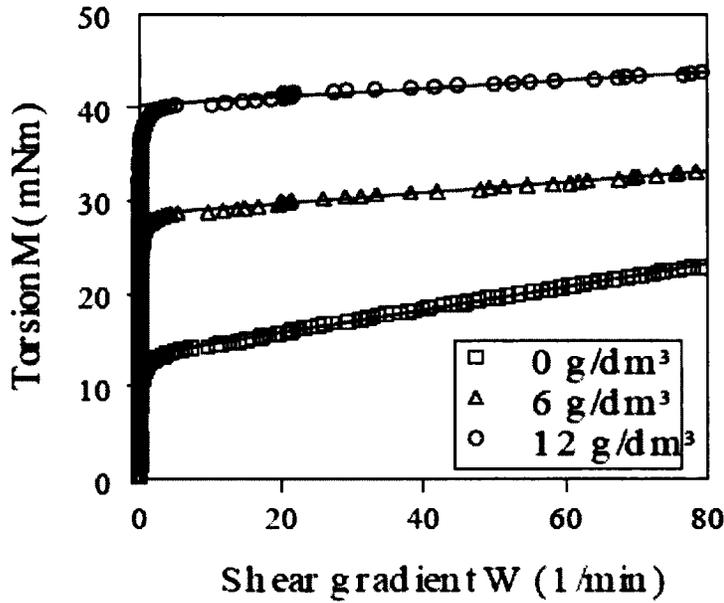


Figure 24. Effet des amidons étherifiés sur la rhéologie de pâtes de ciment + calcaire, $e/s = 1,1$ v/v (27).

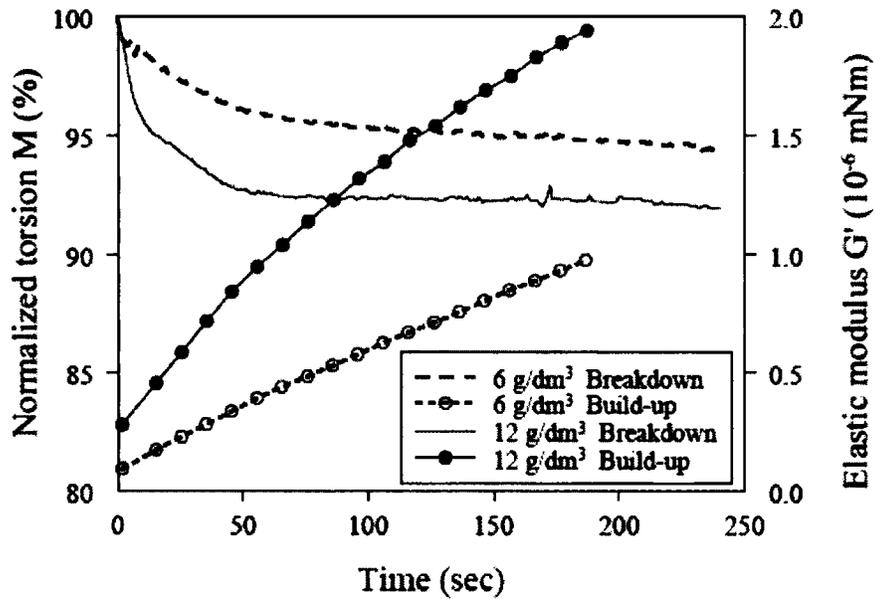


Figure 25. Effet des amidons étherifiés sur la thixotropie de pâtes de ciment (28)

2.2. La sédimentation et le ressuage

2.2.1. La sédimentation libre

La sédimentation est l'effet de la force gravitationnelle qui agit de façon différentielle sur des corps ayant des densités différentes. Selon Newton, la force gravitationnelle agit sur tous les corps de la même façon; c'est-à-dire que les petits objets seront attirés vers les grands (et vice versa) avec une accélération proportionnelle à sa masse et inversement proportionnel à la carré de la distance :

$$F = G \frac{m_1 \times m_2}{r^2} \quad [2.16]$$

où m_1 et m_2 sont les masses des deux objets, r est la distance entre leur centre de gravité respectif et G est la constante gravitationnelle qui est égale à $6,674 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$. Sur la terre, et en négligeant les petits variations de densité et de distance, tous les objets seront attirés vers la terre avec une accélération constante soit de $\sim 9,81 \text{ m/s}^2$ (g). Cette observation implique qu'un objet qui tombe aura une vitesse qui ne cesse de croître jusqu'à ce que l'objet rencontre un obstacle à son mouvement (29) :

$$F_a = mg \quad [2.17]$$

où F est la force d'accélération et m est la masse de l'objet. Cette loi ne s'applique, par contre, que dans le vide. Dans l'air, ou dans n'importe quel fluide, il existe deux contributions pour contrer cette accélération. La première contribution est la poussée d'Archimède; dans un fluide quelconque, la force d'attraction doit être corrigée par la poussée d'Archimède (F_b , b pour « buoyancy ») où le poids de fluide déplacé par l'objet pousse l'objet vers le haut (voir Figure 26). Soit :

$$F_b = V\rho_l g \quad [2.18]$$

où V est le volume de l'objet et ρ_l est la densité du fluide. Pour un objet sphérique, la masse de l'objet et son volume sont proportionnels au rayon donnant :

$$F_a = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_s g \text{ et } F_b = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_l g \quad [2.19]$$

où r est le rayon de l'objet et ρ_s est sa densité. En soustrayant F_b de F_a on obtient :

$$F_g = F_a - F_b = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_s - \rho_l) g \quad [2.20]$$

La somme algébrique de ces deux forces est l'accélération nette de l'objet vers le bas; dans le cas d'un objet moins dense que le fluide suspensif (ex : bulles d'air dans l'eau), la force résultante est négative et on observe une montée de l'objet.

En l'absence de toute autre contribution, si une des forces est plus importante que l'autre, la particule subira une accélération constante et se déplacera de plus en plus rapidement jusqu'à ce que la particule rencontre un obstacle. La deuxième contribution qui s'oppose à

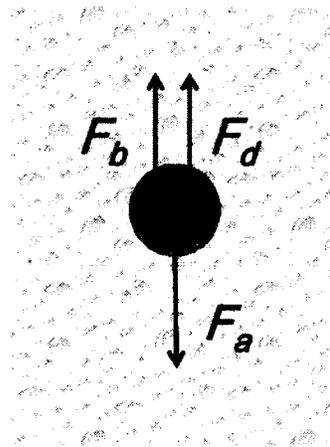


Figure 26. Forces agissant sur une particule en suspension; F_a : force d'attraction gravitationnelle; F_b : poussé d'Archimède; F_d : force de friction.

l'attraction est la friction. Dès que l'objet se déplace dans un fluide, une force de friction est créée. Cette force de friction a été déterminée par Stokes :

$$F_d = 6\pi\eta r v \quad [2.21]$$

où η est la viscosité et v est la vitesse avec laquelle l'objet tombe. Puisque l'objet tombe de plus en plus rapidement F_d augmentera avec le temps jusqu'à ce que celle-ci égale ou dépasse F_g . À l'équilibre les deux forces sont égales et la vitesse à l'équilibre est appelée la vitesse terminale, v_s :

$$F_g = F_d, \quad \frac{4}{3}\pi r^3(\rho_s - \rho_l)g = 6\pi\eta r v_s \quad [2.22]$$

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho_s - \rho_l)g}{\eta} \quad [2.23]$$

La vitesse de sédimentation sera proportionnelle au carré de la taille (diamètre) de l'objet, à la différence en densité entre l'objet et le fluide et inversement proportionnelle à la viscosité du fluide suspensif.

Cette équation n'est valide que pour les particules sphériques à dilution infinie où il n'y a pas d'interactions particule-particule. De plus, il faut que le régime d'écoulement du fluide autour de la particule soit laminaire ce qui implique que les particules ne soient ni trop grandes ni trop denses sinon il y aura formation de zones de turbulence; la turbulence augmente la viscosité apparente ce qui ralentit la sédimentation. Une règle générale spécifie que le nombre de Reynolds soit inférieur à 0,2 afin de prévenir une turbulence trop importante (30). Finalement, pour les particules très petites, le mouvement Brownien peut interférer à la libre sédimentation :

$$v_B = \sqrt{\frac{6kT}{3\Delta\rho\pi r^3}} \quad [2.24]$$

où k est la constante de Boltzmann et T est la température en Kelvin. Selon Éq. 2.24, plus la particule est petite, plus vite elle se déplacera dans une direction aléatoire. Dans le cas du ciment, une particule ayant un rayon de $0,8 \mu\text{m}$ aura une vitesse de diffusion (mouvement brownien) égale à 10% de sa vitesse de sédimentation. Étant donné que le mouvement brownien s'effectue dans tous les sens, la vitesse de sédimentation observée peut être plus rapide ou plus lente de 10% par rapport à sa vitesse calculée. Lorsque le rayon de la particule est de $0,5 \mu\text{m}$, les deux vitesses sont égales et il n'y aura pas de sédimentation. Il est à noter que le mouvement brownien n'est pas un déplacement dans une direction donnée mais plutôt une série de déplacements chacun dans une direction aléatoire dont la vitesse moyenne de chaque déplacement est v_B . Le déplacement net d'une particule peut être nul ou il peut être d'une distance plus ou moins importante dans n'importe quelle direction.

2.2.2. Sédimentation entravée

Au fur et à mesure que la concentration en particules augmente, les interactions particule-particule deviennent plus nombreuses causant une sédimentation entravée. Les particules les plus petits sédimentent plus lentement, elles empêchent la libre sédimentation des particules plus grandes jusqu'à ce que toutes les particules sédimentent à la même vitesse ce qui donne une sédimentation en masse (30-32).

Dans les suspensions polydisperses, le mouvement brownien et la sédimentation des particules à des vitesses diverses occasionneront la rencontre des particules et la possibilité de floculation. Pour les systèmes bien dispersés, la floculation sera minimale mais il y aura formation de plusieurs fronts de sédimentation. Il n'y a pas de séparation claire entre les particules en sédimentation et le fluide clair qui resse en surface. En présence de floculation, l'agglomération induit une croissance de la taille de particules ce qui amène une augmentation de la vitesse de sédimentation. Encore une fois, il y a une possibilité de formation de plusieurs fronts de sédimentation selon la distribution de la taille des floes et des monoparticules. Lorsque la concentration en particules est suffisamment élevée, les

particules sont trop rapprochées pour sédimenter librement et il y a sédimentation entravée. Les particules sédimenteront en masse et il y a une nette démarcation entre les particules en sédimentation et le fluide clair. Le surnageant sera moins clair si des particules fines n'ont pas été piégées dès le départ de la sédimentation ou si le flux de fluide déplacé entraîne des fines particules vers le haut du récipient (31).

Lors de la sédimentation entravée, il y a formation de quatre zones et de trois interfaces : les zones consistent en 1) la zone de concentration constante (suspension initiale), 2) le surnageant clair, 3) le sédiment et 4) la zone de transition, où la concentration augmente. Les interfaces plus importantes sont le front de ressuage et le front de sédimentation. Le front de ressuage délimite le surnageant clair des zones en sédimentation tandis que le front de sédimentation délimite la couche de sédiment des zones en cours de sédimentation (voir Figure 27).

À $t = 0$, la suspension est homogène. Après $t = 0$, la sédimentation commence; puisque la sédimentation est entravée, toutes les particules descendent à la même vitesse. Cette vitesse de sédimentation est inférieure à la vitesse d'une particule seule. Selon Richardson et

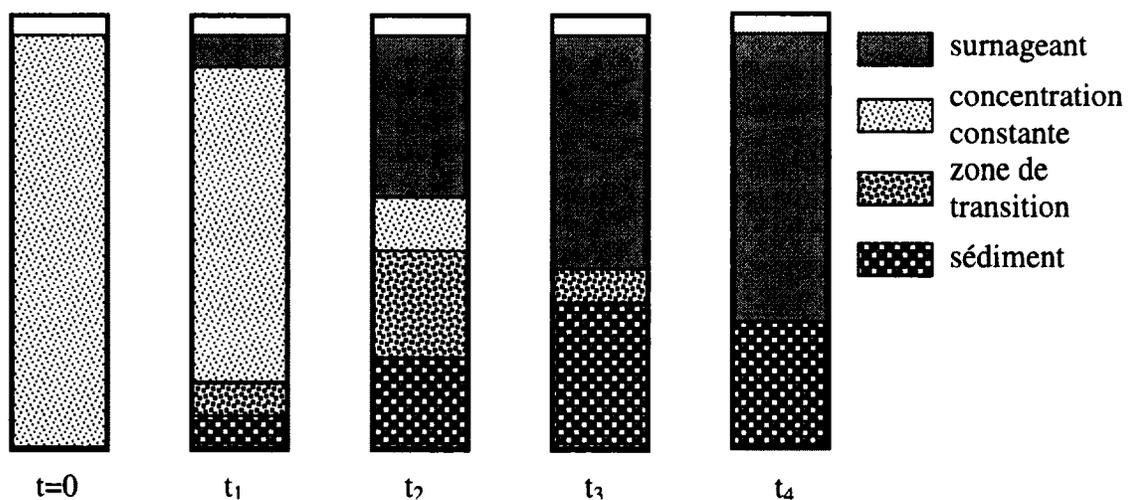


Figure 27. Zones de sédimentation lors de la sédimentation entravée (d'après 32).

Zaki (33) cette vitesse dépend de la fraction volumique des particules, ϕ :

$$v = v_s(1 - \phi)^n \quad \text{ou} \quad v = v_s \varepsilon^n \quad [2.25]$$

où v_s est la vitesse de sédimentation selon Stokes (Éq. 2.23), ϕ est la fraction volumique des solides, ε est la porosité du système (fraction volumique du fluide) et n dépend du nombre de Reynolds de la particule. Ce dernier est fonction des propriétés de la particule et du fluide (33,34). L'exposant varie de 2,39 à 4,65 selon le nombre de Reynolds. Selon l'Éq. 2.25, au fur et à mesure que ϕ augmente, la vitesse de sédimentation diminue (puisque $n > 1$).

La vitesse de sédimentation (front de ressuaage) sera constante au début de l'expérience (Figure 27, t_1 et t_2) jusqu'à ce que la zone de concentration constante soit épuisée. Dans la zone de transition, puisque la concentration en particules augmente, la vitesse de sédimentation diminue; la vitesse du front de ressuaage ralentira entre les temps t_2 et t_3 . Au fond du récipient, il y a déposition de particules suivi d'une concentration de particules en suspension au-dessus du fond. Avec le temps, ce fond devient tellement concentré que toutes les particules sont en contact. À ce moment, il ne peut plus y avoir de sédimentation mais plutôt un glissement de particules les uns contre les autres; le volume de sédiment se compacte sous le poids des particules sur le dessus (t_3 vers t_4). Cette compaction dépend de l'interaction entre les particules tel que décrit précédemment dans la section d'adjuvants chimiques. Dans un système flocculant la compaction sera minimale tandis que dans un système dispersé le poids des couches de sédiment supérieures compactera les couches inférieures et expulsera le fluide (32). Ce fluide doit filtrer à travers les couches de sédiment d'une façon similaire à la percolation.

2.2.3. Le ressuaage

La caractérisation du ressuaage dépend de la concentration en particules (ou sur ε la fraction volumique du liquide aussi appelée la porosité entre les particules). Pour les systèmes dilués,

on observe facilement la sédimentation des particules mais la montée du fluide est très faible comparée au déplacement des particules et est souvent négligée. Lorsque la concentration en particules augmente, le déplacement du fluide devient de plus en plus évident mais difficilement calculable puisqu'il peut y avoir plusieurs fronts de sédimentation. Finalement, lorsque la concentration en particules est très élevée et que les particules sédimentent en masse, le ressuage peut être comparé à la percolation d'un fluide à travers les capillaires d'un matériau poreux.

Entre la sédimentation entravée et la consolidation peut survenir un phénomène de canalisation. Les particules sédimentent de façon concertée mais il arrive que l'eau ne se déplace pas assez rapidement pour permettre la libre descente des particules (ou floes); la pression ainsi exercée sur le fluide crée des canaux à travers les particules facilitant la montée du fluide. La sédimentation est ainsi facilitée et la vitesse de sédimentation augmente. Lorsque ces canaux sont formés, le fluide qui remonte peut entraîner les fines particules vers la surface; ces particules retombent autour de la sortie du canal créant une protubérance conique à la surface du front de ressuage.

Deux fronts sont perceptibles lors de la sédimentation en masse : les fronts de ressuage et de sédimentation. Au départ, la suspension est macroscopiquement homogène. Au fur et à mesure que la sédimentation progresse il apparaît au fond du récipient une couche de sédiment (culot). L'interface entre le culot et la suspension est le front de sédimentation. Au fur et à mesure que ce front monte, le poids du sédiment compacte les particules dans les couches inférieures; il y a donc compétition entre la déposition de particules et la compaction. De l'autre côté, à la surface apparaît une couche de fluide claire; l'interface entre le fluide clair et la suspension homogène est le front de ressuage.

S'il n'y a pas d'entrave à la sédimentation, ces deux fronts se rencontreront à la fin de l'expérience. Au contraire, s'il y a entrave (ex : formation d'un gel, prise du ciment), il y aura trois zones et deux fronts, soient le sédiment, la suspension « homogène » et le fluide clair.

2.2.4. Seuil de cisaillement et sédimentation

Selon l'équation de Stokes, éq. 2.23, il existe divers approches pour réduire la vitesse de sédimentation. Ceux-ci consistent à réduire la taille des particules, diminuer la différence de densité entre la particule et le milieu suspensif et d'augmenter la viscosité.

La réduction de la taille des particules est possible dans plusieurs industries mais elle apporte un gain dans les coûts du système qui peut être prohibitif. Dans le cas de l'industrie de ciment, cette réduction apporte aussi une augmentation dans la réactivité, effet qui peut produire des résultats nocifs. L'augmentation de la surface spécifique du ciment accélère la prise du béton, réduisant le temps où le béton est maniable, et augmente la température du béton à jeune âge ce qui provoque la fissuration du béton et réduit sa durabilité. Dans ce cas, il faut limiter l'agrégation des particules à l'aide de dispersants tel les superplastifiants.

Les densités des particules et du fluide suspensif sont habituellement définies par les propriétés ultimes désirées. Dans le cas du béton les particules sont choisies selon leur réactivité (le ciment) leurs propriétés physiques et leur disponibilité (agrégats); le fluide est obligatoirement de l'eau puisque celle-ci est nécessaire aux réactions d'hydratation. La densité de l'eau peut être augmentée en augmentant la quantité d'espèces dissoutes. Cette augmentation est habituellement limitée et les espèces dissoutes risquent fortement d'interférer dans les réactions d'hydratation, soit en les accélérant soit en les retardant.

La viscosité est le seul de ces paramètres qui peut être modifié facilement et avec un effet minimal sur les réactions d'hydratation. Ceci nécessite toutefois que l'additif utilisé soit de masse molaire élevée afin de minimiser la quantité ajoutée; un faible dosage minimise l'impacte sur les réactions.

La seule manière qui existe pour empêcher totalement la sédimentation des particules est d'imposer une barrière à l'écoulement du fluide autour de la particule, soit un seuil de

cisaillement; tous les autres effets cités ci-haut ne peuvent que ralentir la sédimentation. Le seuil minimal requis pour suspendre les particules est donné par :

$$\tau_0 = \frac{4}{3}g(\rho_s - \rho_l)r \quad [2.26]$$

Le seuil de cisaillement peut être induit par la formation d'un gel ou par la structuration des particules à travers une floculation ouverte. L'augmentation du seuil de cisaillement, par contre, diminue la plaçabilité du béton et empêche que le béton remplisse tous les espaces à travers les armatures. Un tel béton ne pourrait être appelé auto-plaçant.

Si le béton est thixotrope, c'est-à-dire que la viscosité diminue avec le temps de cisaillement, alors le système peut avoir un seuil de cisaillement élevé et être auto-plaçant en même temps. Dans un tel système, le seuil de cisaillement au repos ainsi que la viscosité peuvent être élevés mais diminueront pendant le cisaillement; le cisaillement brisera la structure de la pâte (liant). Lorsque l'écoulement est arrêté le système se structure de nouveau et le seuil de cisaillement croît jusqu'à ce que les particules ne puissent plus se déplacer.

Le temps de restructuration est important puisque le seuil de cisaillement doit rester faible jusqu'à ce que le béton ait rempli tous les espaces entre les armatures mais doit monter rapidement après afin de minimiser la sédimentation et le ressuage.

CHAPITRE 3. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

3.1. Matériaux

Le matériel utilisé dans cette étude comprend des particules à suspendre, des superplastifiants, des agents viscosants ainsi que des milieux suspensifs. Les particules étudiées sont un ciment GU de Holcim Canada (Joliette, Qc), soit un ciment à usage général, et deux grades de carbonate de calcium, Pulprowhite 8 et 10 d'OMYA (St-Armand, Qc) dont les tailles nominales sont de 8 et 10 microns respectivement. Leur distribution granulométrique est présentée à la Figure 28. La densité du ciment est de 3,15 g/ml tandis que celle du calcaire est de 2,7 g/ml. Malgré la taille et la densité plus faibles du calcaire, dans les conditions de cette étude la vitesse de sédimentation en pâte concentrée du ciment et du calcaire est similaire et pour cette raison le carbonate de calcium a été utilisé comme modèle non-réactif pour différencier les effets généralisables des effets spécifiques qui se présentent dans le cas de particules de ciment (35).

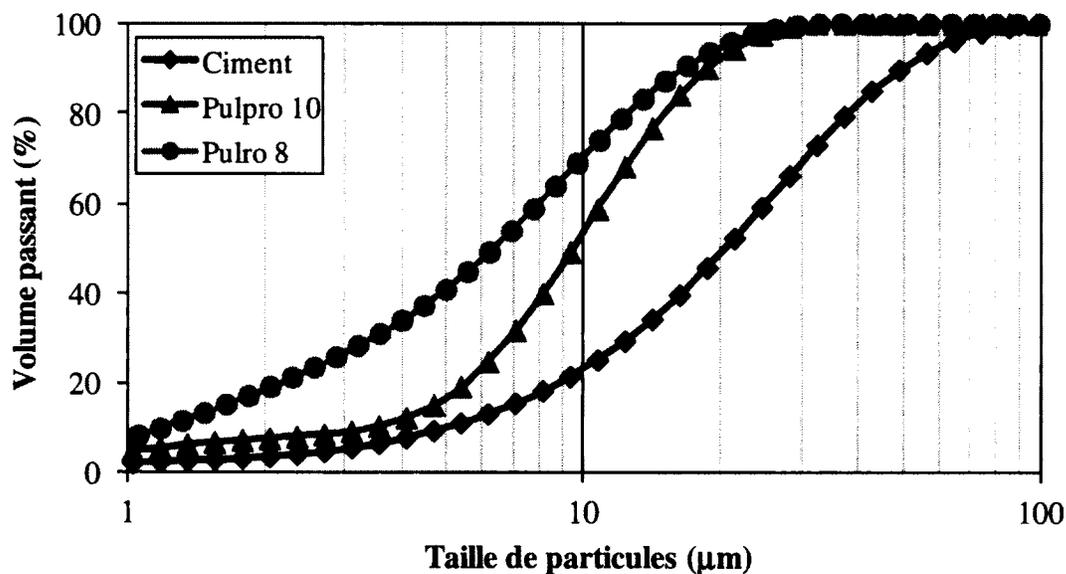


Figure 28. Distribution granulométrique des carbonates de calcium et du ciment.

Les superplastifiants sont des dispersants utilisés dans l'industrie du béton, soit un polynaphthalène sulfonate de sodium (PNS) et un polycarboxylate ester (PC). Leur structure est illustrée dans la Figure 4 et leurs caractéristiques sont dénombrées dans le Tableau 3. Les deux produits ont été fournis par Les Produits chimiques Handy Ltée (aujourd'hui Rütger's Polymers, une division de Rütgers Chemicals AG). Le PNS est produit par sulfonation du naphthalène et ensuite par polymérisation par condensation à l'aide du formaldéhyde. Le polymère résultant est légèrement ramifié et très polydisperse avec des tailles de polymère variant entre 250 Daltons (monomère) jusqu'à > 100 kD (36,37). Le PC est produit par polymérisation radicalaire des monomères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, leurs esters et autres monomères vinyliques fonctionnels. L'ester est habituellement un polyoxyéthylène, ou PEG, (avec un groupement méthyle terminal) ou un copolymère oxyéthylène-*ran*-oxypropylène. La chaîne principale (polyacrylique) est surtout linéaire et la structure, sur papier, ressemble à un peigne avec les chaînes pendantes du PEG servant des dents du peigne.

Plusieurs agents viscosants utilisés dans l'industrie du béton et des produits modèles ont été étudiés lors de ce projet; ils se divisent en deux groupes selon leur nature. Dans le premier groupe se trouve les produits à base de polysaccharides naturels ou modifiés alors que le

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques des superplastifiants (35,38)

	PNS (% p/p)	PC (% p/p)
Na	9,0	0,9
K	traces	0,1
Ca	0,4	0,1
S total	13,4	1,0
SO ₄ ²⁻	3,1	--
SO ₃ ⁻	30,9	--
Densité de charge (mol/100g)	0,3	0,15
M _w	5,9	25,0
M _n	2,4	5,7
Polydispersité (M _w /M _n)	2,5	4,4

second groupe comprend des polymères synthétiques (leur structure est représentée dans les Figures 29 et 30 respectivement) :

Polysaccharides naturels ou modifiés :

- Gomme de Welan : polysaccharide de fermentation produit par *Sphingomonas sp.* ATCC 31555 produit par CP Kelco. ([US4 342 866]);
- Gomme de Diutan : polysaccharide de fermentation produit par *Sphingomonas sp.* ATC 53159 Produit par CP Kelco;
- Gomme Xanthane : polysaccharide de fermentation produit par *Xanthomonas campestris*. Produit par CP Kelco;
- Methocel J75M : une hydroxypropyl méthylcellulose (HPMC) de Dow Chemicals avec 1,4 groupements hydroxyl substitués par un groupement methoxy et 0,82 par un groupement hydroxypropoxy;
- Foxcrete : amidon étherifié (AM) produit par AVEBE;

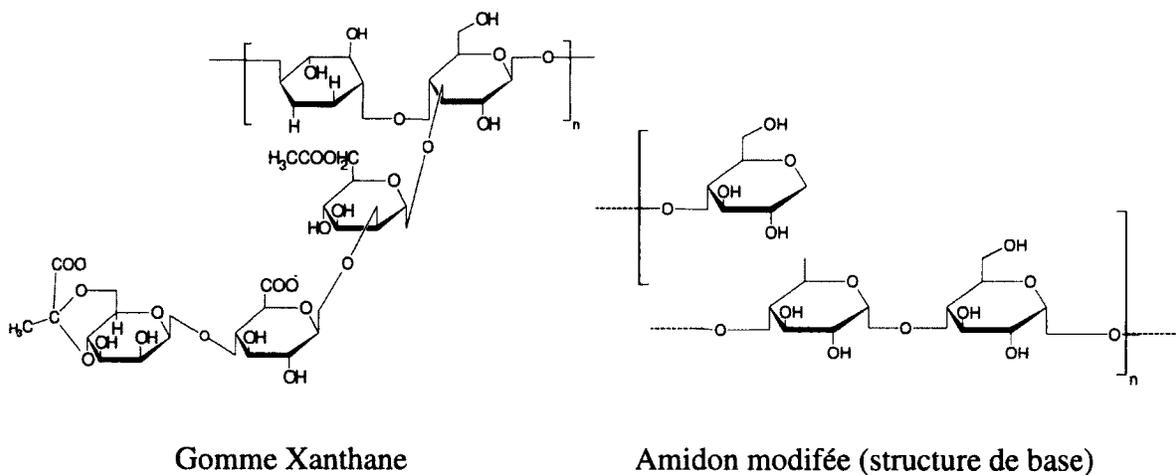


Figure 29. Schémas des VMA naturels; autres polysaccharides illustrés aux Figures 9 et 10.

Polymères synthétiques :

- PEG 400 kD, et PEG 4 MD : deux polyoxyéthylènes, ou polyéthylène glycols, de 400 000 et 4 million Daltons respectivement fournis par Dow Chemicals;
- Carbopol EZ-2 et ETD 2623 : Polyacrylates réticulés fournis par Lubrizol. Les deux polymères ont été partiellement hydrophobisés (EZ-2 : Mn 1 500 kD, Mc 80 kD);
- CMC : Carboxyméthylcellulose de sodium de Ashland ayant une degré de substitution de ~ 0,7 (0,65 – 0,9);

3.2. Méthodes

Diverses méthodes expérimentales ont été utilisées afin de démontrer le pouvoir stabilisant des agents viscosants et d'élucider le ou les modes d'actions des divers agents. Ces méthodes

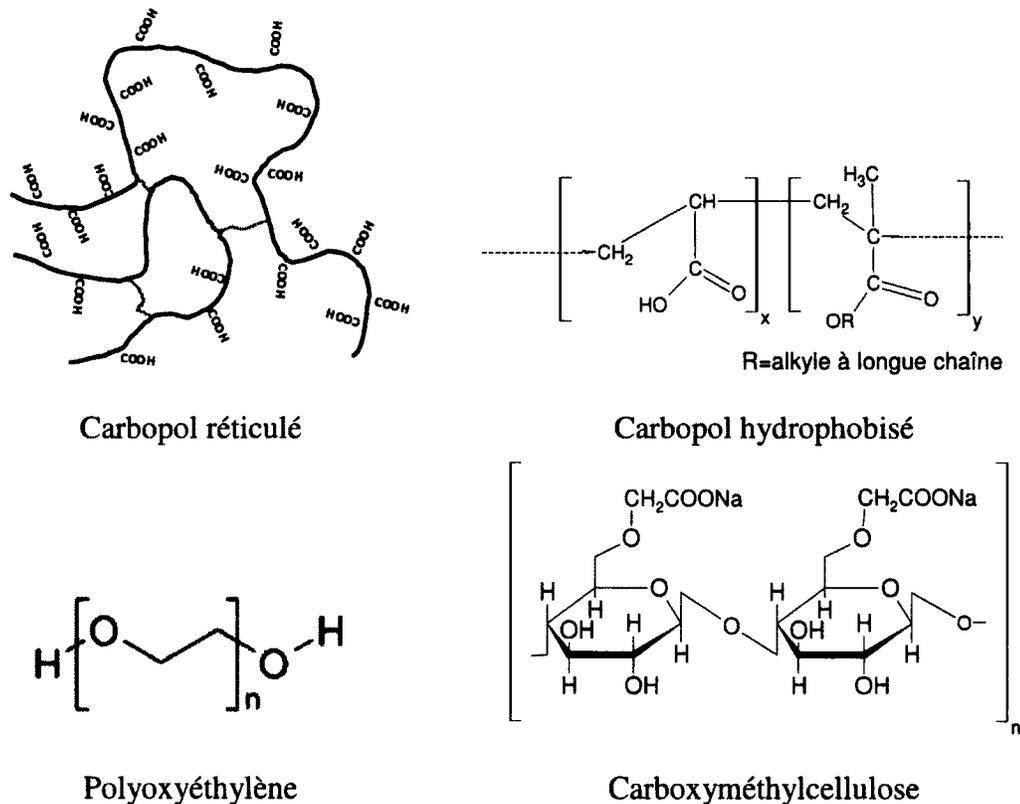


Figure 30. Schéma des divers VMA synthétiques.

comportent des mesures de viscosité, des mesures de sédimentation et des observations sur l'état de floculation de particules suspendues dans des solutions d'agents viscosants.

3.2.1. Observations préliminaires et choix d'agents viscosants

Il existe plusieurs types d'agents viscosants utilisés dans divers type d'industries. Étant donné les conditions particulières des systèmes cimentaires, soit pH élevé et présence de Ca^{2+} , il faut sélectionner les VMA les plus susceptibles de performer dans les bétons. La sélection des VMA s'est effectuée en observant des suspensions de carbonate de calcium dans des solutions de VMA de 0,1%. Les solutions de VMA ont été préparées ~ 16 heures avant l'expérience et 100 g de ces solutions ont été introduites dans des tubes de colorimétrie (tubes de Nessler de 100 ml). 5 g de calcite ont été ajoutés et le tube a été scellé avec un bouchon à joint rôdé. La suspension fut mélangée en secouant le tube, puis laissée au repos pour l'observation visuelle de la vitesse de sédimentation ainsi que l'apparence du sédiment et du surnageant. Cette expérience a été répétée pour des solutions de 0,5% de VMA. L'effet du calcium soluble a été déterminé en ajoutant du CaCl_2 (~ 1 % p/r à la calcite) dans la suspension et en réagitant le tout.

La viscosité des solutions (sans carbonate) a été mesurée sur un viscosimètre Brookfield (modèle HADV-III Ultra) muni d'une chambre ULA pour la mesure de viscosités faibles (Ultra Low viscosity Adapter : diamètre du mobile : 25,15 mm; longueur : 92,39 mm; diamètre de la chambre : 27,62 mm (39)). Ces mesures ont été effectuées à des taux de cisaillement entre 150 et 300 s^{-1} . Ces taux de cisaillement élevés étaient nécessaires afin d'obtenir des couples assez élevés pour minimiser l'incertitude des mesures. Sur cet appareil, le couple se mesure en pourcentage du couple maximal (1,4374 mN.m) et l'incertitude est nominalement de 1% de la pleine échelle. Lorsque le couple est faible, l'incertitude est élevée, c'est à dire qu'une lecture de 10% avec une incertitude de ± 1 unité (%) donne une incertitude relative de 10% et qu'une lecture de 1% aura une incertitude relative de 100%.

3.2.2. Hydratation des agents viscosants

Ces mesures servent à évaluer la cinétique d'hydratation et du gonflement des agents viscosants. L'agent viscosant est saupoudré lentement à la surface d'une solution sous agitation mécanique. L'agitateur utilisé est un mélangeur Cole-Parmer muni d'une tige à barres transversales disposées de façon hélicoïdale (illustré dans la Figure 31).

La poudre est saupoudrée pendant une période de 10 à 15 minutes de manière à la disperser dans la solution sans agglomération. La vitesse d'agitation est ajustée afin de maintenir un vortex. La viscosité a été mesurée à 15 minutes, et à divers intervalles par la suite, à l'aide du viscosimètre Brookfield muni de diverses géométries à disque. Cette configuration permet la mesure de la viscosité sur l'ensemble de l'échantillon minimisant l'effet de l'inhomogénéité de l'échantillon qui peut être rencontrée au commencement du gonflement. À ce stade, les particules sont mal dispersées et produisent un effet nommé « œil de poisson », soit la formation de zones riches en polymère partiellement hydraté entourés de régions avec une faible concentration de polymère. Par contre, les mobiles à disque ne permettent de relever que la viscosité apparente en fonction de la vitesse mais ne permettent pas de déterminer le



Figure 31. Mélangeur et pâles servant à préparer les solutions de VMA.

taux et la contrainte de cisaillement. Néanmoins, l'effet rhéofluidifiant et la croissance de la viscosité peuvent être mis en évidence.

La viscosité a été mesurée à des vitesses entre 1 et 120 tpm et les valeurs de viscosité à 80 tpm ont été rapportées pour suivre l'évolution du gonflement des polymères. Cette vitesse a été choisie afin d'assurer une faible incertitude de la mesure de la viscosité et de sa variation dans le temps au lieu d'être représentative des taux de cisaillement subis lors de la sédimentation. À la fin de la mesure, l'échantillon est retourné sous l'agitateur jusqu'à la prochaine mesure. Ces mesures ont été effectuées sur une période de 24 à 48 heures. Afin de vérifier l'effet d'un pH élevé et la présence d'ions Ca^{2+} , des solutions de 1% d'agent viscosant ont été préparées dans l'eau distillée, une solution de NaOH à pH 12,5 et une solution de chaux saturée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ayant une pH ~12 à 12,5.

3.2.3. Effet de la concentration

Plusieurs solutions ont été préparées selon la méthode décrite ci-dessus dans une solution de chaux saturée et agitée pendant 24 heures. Les concentrations choisies étaient 0,003; 0,01; 0,03; 0,1; 0,3 et 0,6% (p/p) pour la plupart des agents viscosants et jusqu'à 10% pour l'amidon éthérifié. La viscosité a été mesurée à la fin de la période de 24 heures et réservée pour l'étude suivante. Pour la mesure de viscosité, une aliquote de 16 ml a été prélevée et introduite dans la chambre de mesure du viscosimètre Brookfield muni de la chambre ULA. Les mesures sont effectuées à des vitesses entre 1 et 120 rpm, soit 1,2 à 146,8 s^{-1} (voir Tableau 4). La contrainte de cisaillement et la viscosité ont été relevées avant chaque changement de vitesse.

3.2.4. Effet sur pâte de carbonate de calcium

Des suspensions de carbonate de calcium ont été préparées à partir des solutions de la section précédente en leur ajoutant le Pulpro 10 sous agitation mécanique afin d'obtenir des teneurs

en carbonate de calcium de 9,1; 50 et 66,7%, soit des rapports eau/solide de 10, 1 et 0,5 (massique) ou des fractions volumiques de 0,036; 0,27 et 0,43. Ces suspensions ont été mélangées avec un mélangeur digital Barnant modèle 745-5040 avec une hélice de 3 cm de diamètre. La viscosité et la contrainte de cisaillement ont été mesurées de la même manière que précédemment sauf pour les suspensions ayant une viscosité trop élevée. Pour ces suspensions, une autre géométrie a été utilisé : le SC4-21 et les vitesses de rotation en tpm ont été les mêmes ce qui donne des taux de cisaillement légèrement différents que ceux obtenues avec le ULA, soit entre 0,9 et 111,6 s⁻¹ (la comparaison des taux de cisaillement est listée dans le Tableau 4).

Tableau 4. Profil des vitesses lors des mesures de la viscosité des solutions de VMA et des pâtes de calcite + VMA.

Vitesse (RPM)		1	5	10	30	50	80	120
Temps (s)		30	20	10	10	10	10	7
Taux de cisaillement (s ⁻¹)	ULA	1,2	6,1	12,2	36,7	61,2	97,8	146,8
	SC4-21	0,9	4,7	9,3	27,9	46,5	74,4	111,6

3.2.5. Effet sur la sédimentation en pâte concentrée

Les pâtes utilisées dans cette étude avaient une teneur en eau élevée afin de les rendre instables en l'absence des agents viscosants. La teneur en eau choisie pour ces expériences donnait un rapport liquide-solide (l/s) de 0,54 dans le cas des pâtes de carbonate de calcium sans superplastifiant, de 0,5 avec SP et de 0,65 dans le cas des pâtes de ciment avec SP. Les pâtes ont été préparées dans un mélangeur Hobart (N50A, 5,6 L) suivant la procédure de mélange suivante adaptée de la méthode ASTM C305 (40) :

Méthode de mélange Hobart [ASTM C305 (40)]

- a. Peser dans un bol la masse appropriée des ingrédients secs (1,1 kg carbonate ou 1 kg ciment);

- b. Dans le bol du mélangeur peser la masse appropriée de la solution de travail (eau de gâchage + additifs). Lorsque l'additif contient de l'eau, il faut en tenir compte dans la masse totale d'eau à peser (un agent anti-mousse, Pluronic L-61, a été ajouté pour les mélanges ayant une tendance à entraîner de l'air);
 - c. Fixer le bol sur le mélangeur et attacher le batteur sur la tige du mélangeur;
 - d. Remonter le bol;
 - e. Ajouter les ingrédients secs, démarrer le chronomètre et démarrer le moteur à vitesse 1;
 - f. Mélanger pendant 1' 30''
(Normalement il faut changer pour la vitesse 2 après 1 minute mais ces mélanges sont trop liquides et il y aura trop d'éclaboussement);
 - g. Arrêter le mélangeur, baisser le bol et abaisser le mélange dans le bol en raclant les parois à l'aide d'une spatule de cuisine (silicone utilisé ici);
 - h. Couvrir, monter le bol et laisser reposer pendant un total de 1' 30'';
 - i. À 3 minutes sur le chronomètre, repartir le moteur à vitesse 1 pendant 1 minute (vitesse 2 selon la norme ASTM);
 - j. À 4 minutes, arrêter le moteur, baisser le bol, enlever le batteur et enlever le bol;
- (Fin de la méthode de mélange)

Protocoles de mesure

- a. À la fin de la séquence de mélange, la pâte est versé dans la cellule de conductivité (décrite ci-dessous) laquelle est pesée et ensuite connectée au montage d'acquisition (soustraire la masse de la cellule vide);
- b. Démarrer l'expérience de conductivité (voir section 3.2.6 ci-dessous);
- c. À 8 minutes, une mesure d'entraînement d'air est effectuée en remplissant un contenant de volume connu (~ 210 ml), en arasant la surface et en mesurant la masse d'échantillon contenu.

La teneur en air peut être calculée selon la densité théorique, soit le ratio de la sommation des masses et des volumes des constituants, ou en se référant à la masse d'un échantillon contrôle en absence d'additifs. La première méthode tend à donner des résultats négatifs dû à une surestimation des volumes partiels des constituants lorsque mélangés tandis que la deuxième méthode ne fournit que l'apport de l'additif sur la stabilisation de bulles d'air dans le mélange mais ne tient pas compte de l'air piégé dans l'échantillon de référence. C'est la dernière méthode qui est utilisée ici :

$$\frac{Masse_{réf} - Masse_{éch}}{Masse_{réf}} * 100\% \quad [3.1]$$

- d. À 10 minutes, une mesure d'étalement est effectuée pour estimer la maniabilité de la pâte; cette mesure est basée sur la méthode décrite par Kantro (22) :
 - i. Le cône d'étalement (cône tronqué en plexiglas de 6 cm de hauteur, de 4 cm de diamètre à la base et de 2 cm de diamètre sur le dessus) est placé sur une plaque de Plexiglas de 30 cm x 30 cm;
 - ii. 45 secondes avant le mesure, le mélange est remué pendant ~ 15 s afin de prévenir tout ségrégation;
 - iii. Une portion du mélange est ensuite transférée dans le cône avec un léger excès et arasée;
 - iv. Au temps de mesure, il faut donner une légère rotation au cône afin de le décoller ensuite lever le cône à une hauteur d'environ 3 cm et laisser la pâte s'écouler (il faut éviter que l'action de soulever le cône impose un cisaillement excessif à l'échantillon);
 - v. Déterminer l'étalement en mesurant deux diamètres orthogonaux;
 - vi. Rapporter soit le diamètre moyen, soit la croissance de la superficie (l'aire de la pâte – l'aire du cône).
- e. À 15 minutes, une mesure de la viscosité de la pâte est effectuée à l'aide du viscosimètre Brookfield muni de la géométrie de cylindres concentrique SC4-21;
- f. À la fin de l'expérience de conductivité (~ 5 heures pour les pâtes avec ciment, 24 heures ou atteinte d'équilibre pour les pâtes de carbonate) prélever et peser la solution surnageant et en mesurer la conductivité.

3.2.6. Mesure de ségrégation par conductivité

La ségrégation est déterminée en mesurant la conductivité de la suspension en fonction de la hauteur et ce en fonction du temps (35). La cellule est un tuyau d'ABS de 5 cm (2 pouces) de diamètre et ~ 35 cm de hauteur; une extrémité est refermée à l'aide d'un capuchon et d'un joint torique. À plusieurs hauteurs sur la cellule, deux trous ont été percés de chaque côté de la cellule afin de laisser passer les électrodes de conductivité. Il s'agit de boulons dont la tête a été réduite à un disque de ~ 12,3 mm de diamètre par ~ 1,5 mm d'épaisseur; les surfaces

ont été dépolies afin d'augmenter la surface de contact. L'emplacement des électrodes est illustré à la Figure 32. La cellule est remplie jusqu'à une hauteur de 30 cm.

Tous les électrodes sont reliés à un démultiplexeur contrôlé par l'ordinateur d'acquisition, qui permet d'énergiser chaque paire d'électrodes à tour de rôle afin de prendre une lecture sur celle-ci. Une onde carrée de ± 5 volts et 3000 Hz est appliquée sur les électrodes. La différence de potentiel entre les électrodes et celle de chaque côté d'une résistance de 1Ω est relevée au milieu du plateau de l'onde à chaque temps de mesure afin d'obtenir le voltage et le courant pour chacun des paires d'électrodes (la moyenne de 3x300 lectures pour chaque valeur). La comparaison avec la calibration avec une solution de conductivité connue, une solution saline de 16 mS/cm, donne la conductivité de chaque paire d'électrodes et ceci en fonction du temps :

$$K = Cond_{elec}^0 \times \frac{V_{elec}^0}{I_{elec}^0} \quad [3.2]$$

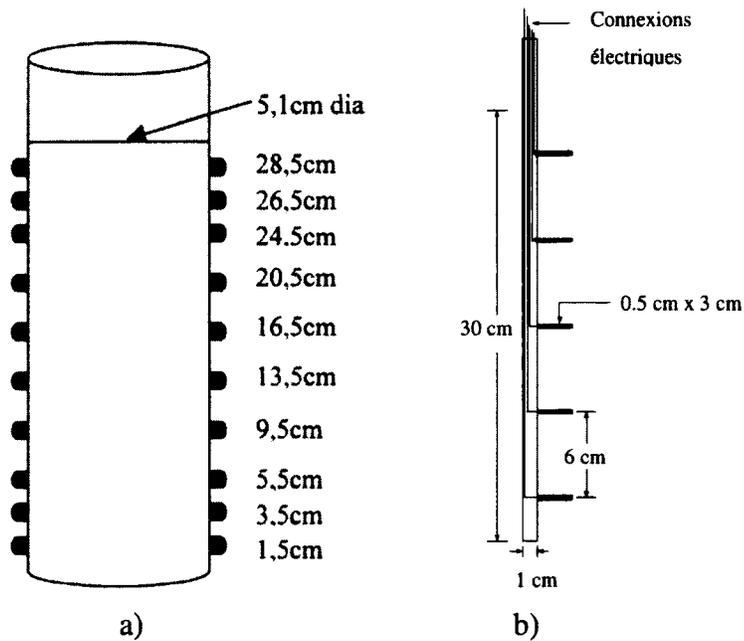


Figure 32. Cellules de conductivité. a) cellule sur colonne; b) sonde sacrificielle pour les mortiers. (35)

$$Cond_{\acute{e}lec,t} = K \times \frac{I_{\acute{e}lec,t}}{V_{\acute{e}lec,t}} \quad [3.3]$$

où K est la constante de la cellule, $V_{\acute{e}lec}^0$ et $I_{\acute{e}lec}^0$ sont la tension et le courant mesurés pour la paire d'électrodes(i) pour une solution de conductivité connue ($Cond_{\acute{e}lec}^0$) et $V_{\acute{e}lec,t}$ et $I_{\acute{e}lec,t}$ sont la tension et le courant mesurés pour la paire d'électrodes(i) au temps de mesure. Un exemple d'une expérience typique d'un système non-réactif est illustré dans la Figure 33. Étant donné que les particules sont pratiquement non conductrices par rapport à la solution, la conductivité mesurée reflète sur la quantité de solution à un niveau donné. À chaque temps de mesure, l'indice de stabilité est obtenu par :

$$SI = 1 - \frac{\overline{Cond}_t}{\sigma_{cond,t}} \quad [3.4]$$

où \overline{cond}_t est la valeur moyenne de conductivité au temps t et $\sigma_{cond,t}$ est l'écart type. La variation dans le temps de l'indice de stabilité est illustrée à la Figure 34. Le système

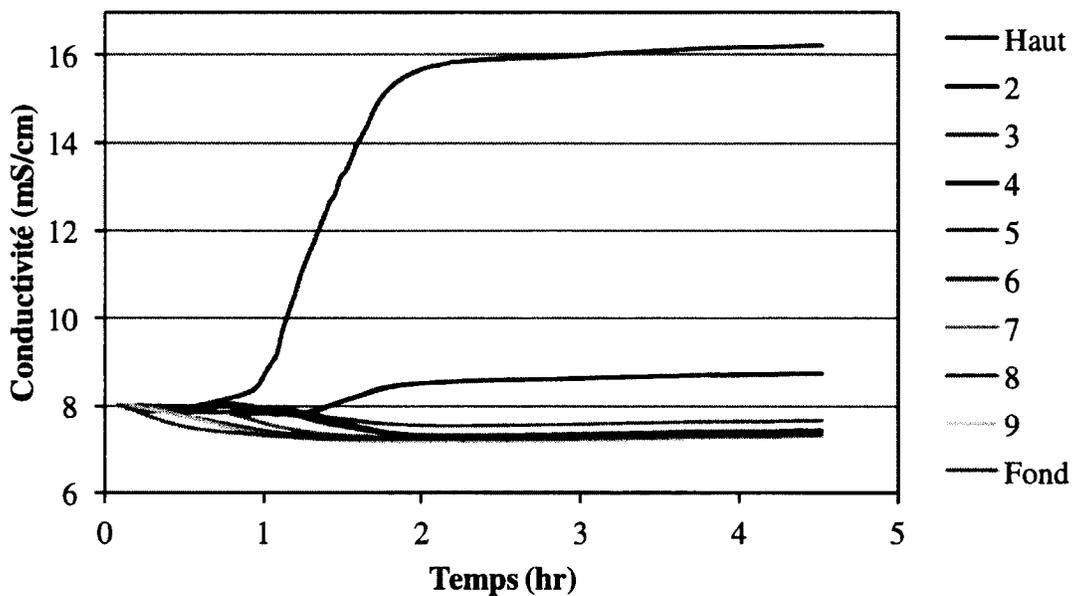


Figure 33. Exemple de courbes de conductivité pour une pâte de carbonate de calcium, $e/s = 0,54$.

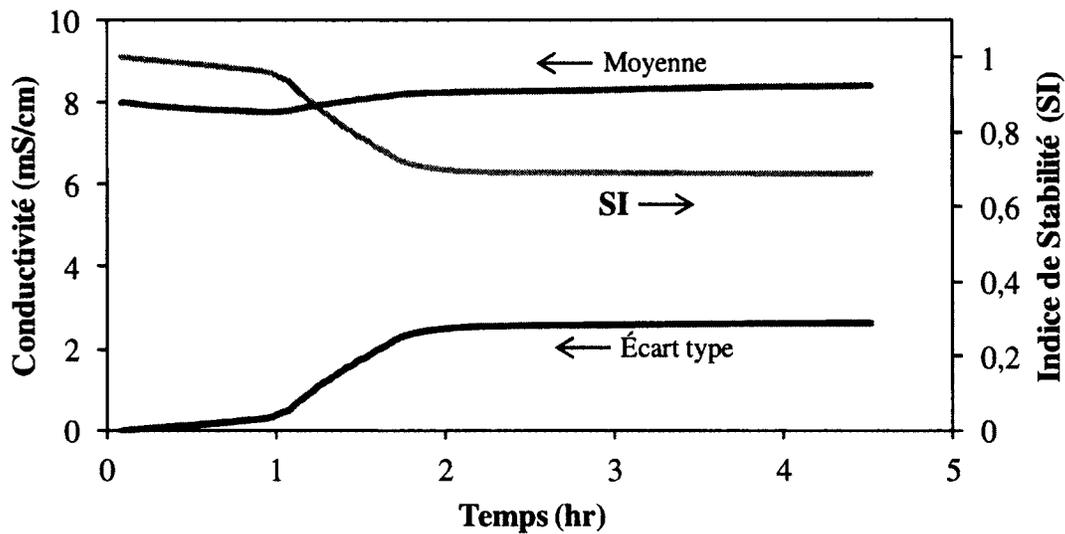


Figure 34. Détermination de l'indice de stabilité (SI).

homogène commence avec un SI de 1 et celle-ci diminue dans le temps jusqu'à ce que le système se stabilise. L'évolution du SI dans le temps est un indice de l'état de sédimentation ainsi que du taux de séparation, par contre, c'est le SI à l'équilibre qui sert à comparer la stabilité finale des suspensions.

La détermination des fronts de ressuage et de sédimentation est plus complexe et a été décrite ailleurs (35) mais une approximation peut aussi être obtenue en observant la dérivée en fonction du temps de la conductivité de chaque électrode; cette méthode sous-estime, par contre, le temps pour atteindre un niveau donné.

La position du front de ressuage à la fin de l'expérience est obtenue en prélevant le surnageant et en mesurant la masse. La conductivité de cette solution est mesurée et sert dans le calcul du front de ressuage.

3.2.7. Effet sur la sédimentation en mortier

Les mortiers de cette étude ont été préparés avec une pâte de ciment et du sable d'Ottawa, un

sable de silice de granulométrie contrôlée selon la norme ASTM C778 ((41) « graded standard sand » d'Ottawa, Ill.). La recette des mortiers de référence a été choisie afin de produire un mortier instable propice à la sédimentation et au ressuage. Le rapport sable-ciment était de 1,879 et le rapport eau-ciment était de 0,65. Un mortier de référence a été élaboré pour chacun des superplastifiants.

La procédure est similaire à celle des pâtes concentrées sauf pour les changements suivants :

- a. Le mélange est composé de 3,450 kg de ciment, 6,485 kg de sable et la masse d'eau appropriée;
- b. Le VMA a été dispersé dans 723 g d'eau distillée + 1 g de superplastifiant et mélangé pendant la nuit dans un pot Mason de 1 L (le superplastifiant est ajouté afin de faciliter le mouillage du VMA);
- c. Étant donné que le volume de mélange est plus grand (6 L), un mélangeur Blakeslee modèle B20-T a été utilisé; la séquence de mélange a été maintenue;
- d. La balance du superplastifiant est pesée dans le bol du mélangeur; le contenu du pot Mason est transvasé dans le bol et le pot est rincé trois fois avec 500 g d'eau distillée (le volume d'eau total, incluant l'eau du SP, donne un e/c de 0,65);
- e. 30 gouttes d'agent anti-mousse ont été ajoutées pour prévenir l'entraînement d'air lors du malaxage (Pluronic L-61 de BASF);
- f. Une fois le mélange fait, une portion a été transvasée dans la cellule de mesure tout en mélangeant le contenu du bol à l'aide d'une spatule pour prévenir la ségrégation prématurée;
 - i. la cellule de conductivité pour ces mesures mesure 15 cm de diamètre par 35 cm de haut. La cellule est remplie jusqu'à une hauteur de 30 cm;
 - ii. la sonde de conductivité est un système jetable conçu pour les mesures de stabilité des bétons *in situ* sur le chantier de construction. Elle consiste en un demi-tuyau de PVC de 35 cm de hauteur transpercé de 5 boulons en acier de 5 mm de diamètre par 30 mm de longueur espacés à des intervalles de 6 cm; la première électrode est placée à 3 cm du haut de l'échantillon et la dernière électrode est à 3 cm du fond de la cellule. La mesure de conductivité se fait entre deux électrodes adjacents en mesurant l'espace verticale entre ces deux électrodes (voir schéma dans la Figure 32b);
 - iii. à la fin de l'expérience, le surnageant est recueilli et pesé, pour en déterminer le volume, et sa conductivité est mesurée;

- g. À 8 minutes l'entraînement d'air a été vérifié de la manière décrite dans la section 3.2.5c (volume = 400 ml);
- h. À 10 minutes, la fluidité du mélange est déterminée à l'aide d'un cône pour mortier (mesurant 10 cm de diamètre à la base, 7 cm de diamètre sur le dessus et 5 cm de hauteur) selon la méthode ASTM C1437 (42); étant donné la grande fluidité de ces mortiers, la table à chocs n'a pas été utilisée;
- i. La rhéologie des « solutions interstitielles » a été caractérisée sur des solutions représentatives préparées dans l'eau de chaux. Ces solutions ont été mélangées ~ 16 hrs avant la mesure sans agent anti-mousse. La viscosité a été mesurée sur un rhéomètre Viscotech de Rheologica Instruments muni de cylindres concentriques : d mobile : 2,5 cm, d contenant : 27,1 cm, hauteur : 37,9 cm, contrainte imposée : 0 à 100 Pa.

3.2.8. Titrage viscosimétrique des VMA

Des solutions de VMA (HPMC et gomme de Welan) ont été préparées de la même manière décrite ci-haut avec des concentrations en VMA autour de la concentration critique d'enchevêtrement. Elles ont ensuite été dosées à plusieurs reprises d'une aliquote de SP et la viscosité a été mesurée après chaque ajout de SP sur le rhéomètre Viscotech tel que décrit précédemment.

3.2.9. Effet sur la sédimentation en milieu dilué

Des suspensions de carbonate de calcium, Pulpro 8, ont été préparées en mélangeant le carbonate de calcium dans deux fois sa masse de la solution à étudier, donnant ainsi un rapport liquide/solide de 2. Les solutions à étudier ont été préparées 16 à 24 heures avant l'expérience afin d'assurer l'hydratation complète des agents viscosants. La masse appropriée d'agent viscosant a été ajoutée en la saupoudrant soit dans une solution saline, soit dans une solution de chaux saturée additionnée de chlorure de sodium (800 ml). La quantité de sel ajouté permet d'obtenir une conductivité de 16 mS/cm. Une fois l'hydratation complétée, 650 g + la masse des additifs a été mélangée à 325 g de carbonate de calcium dans le mélangeur Hobart de 5,6 L suivant la procédure de mélange Hobart avec les

modifications suivantes :

- a. Avant de préparer la pâte, prendre une mesure de la viscosité de la solution à l'aide du viscosimètre Brookfield muni de la géométrie à cylindres concentriques ULA. La viscosité a été mesurée à des vitesses entre 40 et 200 tpm (48,9 à 244,6 s⁻¹); quelques solutions ont été mesurées avec des taux de cisaillement variant entre 40 et 200 s⁻¹ (32,7 à 163,5 tpm) à la place;
- b. Préparer la suspension selon la méthode décrite précédemment (ajouter 5 gouttes d'agent anti-mousse au besoin);
- c. Verser le mélange dans un cylindre gradué de 1 L et couvrir d'un morceau de Parafilm® (film plastique de paraffine); placer sur la balance et tarer;
- d. Renverser le cylindre 3 fois en maintenant le bout fermé afin d'homogénéiser la suspension et verser le mélange dans la cellule de mesure (voir méthode de conductivité, section 3.2.6);
- e. Couvrir la cellule d'un autre film de Parafilm® et démarrer l'acquisition;
- f. Remettre le Parafilm® sur le cylindre gradué et remettre sur la balance; noter la masse de mélange prélevé;
- g. Verser la balance du mélange dans un béccher et mélanger pour prévenir la sédimentation;
- h. Prélever 8 ml pour la mesure de viscosité et mesurer les propriétés rhéologiques à l'aide des cylindres concentriques SC4-21 ou ULA à des vitesses variant entre 40 et 200 tpm ce qui donne des taux de cisaillement entre 37,2 et 186 s⁻¹ pour le SC4-21. Certaines solutions ont été testées avec des taux de cisaillement entre 40 et 200 s⁻¹ pour des vitesses entre 43,0 et 215,1 tpm;
- i. À la fin de l'expérience (voir méthode de conductivité, section 3.2.6), prélever le surnageant, peser et mesurer la conductivité.

CHAPITRE 4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Étude préliminaire – choix des agents viscosants

La compatibilité des agents viscosants avec des milieux ressemblant aux conditions retrouvées dans les suspensions de ciment a été vérifiée en observant la sédimentation de particules de carbonate de calcium dans des solutions d'agent viscosant sous diverses conditions. Les VMA étudiés sont deux PEG de 400kD et de 4MD respectivement; deux polyacrylates, Carbopol EZ-2 et ETD2623; une carboxyméthyl cellulose (CMC); une hydroxypropyl-méthyl cellulose, et trois polysaccharides bactériens, les gommages de Diutan, Welan et Xanthane.

Dans la première série d'expériences, 5 g de carbonate a été suspendue dans 100 g de solution de VMA dissout dans l'eau distillée (0,1% VMA par rapport à l'eau). Tel que démontré dans la Figure 35, plusieurs VMA ralentissent la sédimentation des particules par rapport à la solution témoin ne contenant que de l'eau distillée. Par contre, les deux solutions contenant les Carbopols démontrent une floculation des particules de carbonate de calcium, surtout dans le cas du Carbopol EZ-2. Lorsqu'additionné de chlorure de calcium, l'effet de floculation est devenu plus important dans le cas des solutions de Carbopol; les autres VMA ne semblent pas avoir été affectés par l'ajout de calcium.

Une fois la sédimentation terminée, un volume de sédiment plus important a été observé dans le cas de la gomme de Welan suggérant que ce VMA provoque une certaine floculation des particules.

Suite à ces observations, la viscosité des solutions de VMA a été mesurée sans la présence de particules. De nouvelles solutions contenant 0,1 et 0,5% de VMA ont été préparées et leur viscosité a été mesurée avec le viscosimètre Brookfield. L'effet des ions de calcium a été vérifié en ajoutant du chlorure de calcium. Ces résultats, illustrés dans les Figures 36 et 37, démontrent que l'augmentation du dosage en VMA augmente la viscosité de la solution, mais que l'ajout de calcium peut être néfaste pour certains polymères. En effet, dans le cas des



Figure 35. Effet d'agents viscosants (0,01%) sur la sédimentation de carbonate de calcium dans l'eau distillée. De gauche à droite : témoin, Carbopol ETD 2623, Carbopol EZ-2, HPMC, CMC, Diutan, gomme de Welan, gomme de Xanthane, PEG 400kD et PEG 4MD.

Carbopols et de la CMC, l'ajout de chlorure de calcium à une solution de 0,5% de VMA réduit la viscosité au même niveau que les solutions n'en contenant que 0,1% de VMA.

Selon ces observations, l'utilisation de polymères riches en groupements carboxyliques, tels les Carbopols et le CMC, n'est pas à conseiller dans les milieux à haute teneur en calcium soluble. Cette observation était prévisible étant donné la solubilité plus faible des carboxylates en présence de calcium. Les gommages de Welan et de Diutan possèdent un groupement carboxylique par 5 ou 6 oses ce qui peut augmenter leur solubilité, et la présence d'unités pendantes reliés à l'unité adjacente au groupement carboxylique semble le protéger par empêchement stérique. La gomme Xanthane possède, elle aussi, deux groupes carboxyliques par pentamère, mais ceux-ci se trouvent sur la chaîne pendante et non sur la chaîne principale. À l'instar des deux autres gommages, ces groupements carboxyliques semblent être protégés de la précipitation par empêchement stérique mais cette protection devrait être moins importante pour le groupement pyruvique qui est en position terminale de la chaîne pendante.

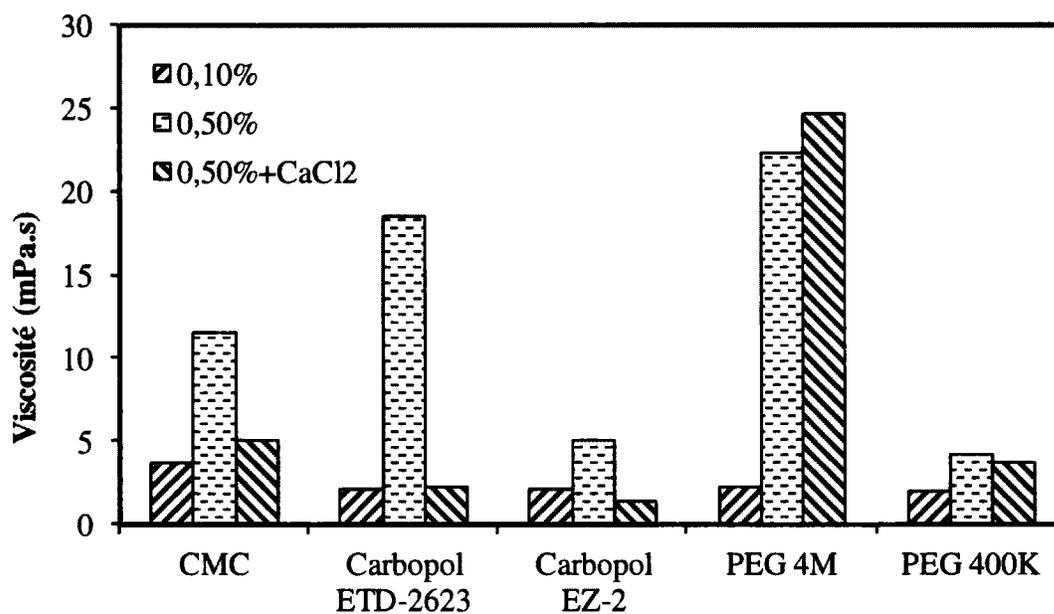


Figure 36. Effet de la concentration et de l'ajout de chlorure de calcium sur la viscosité de solutions de VMA.

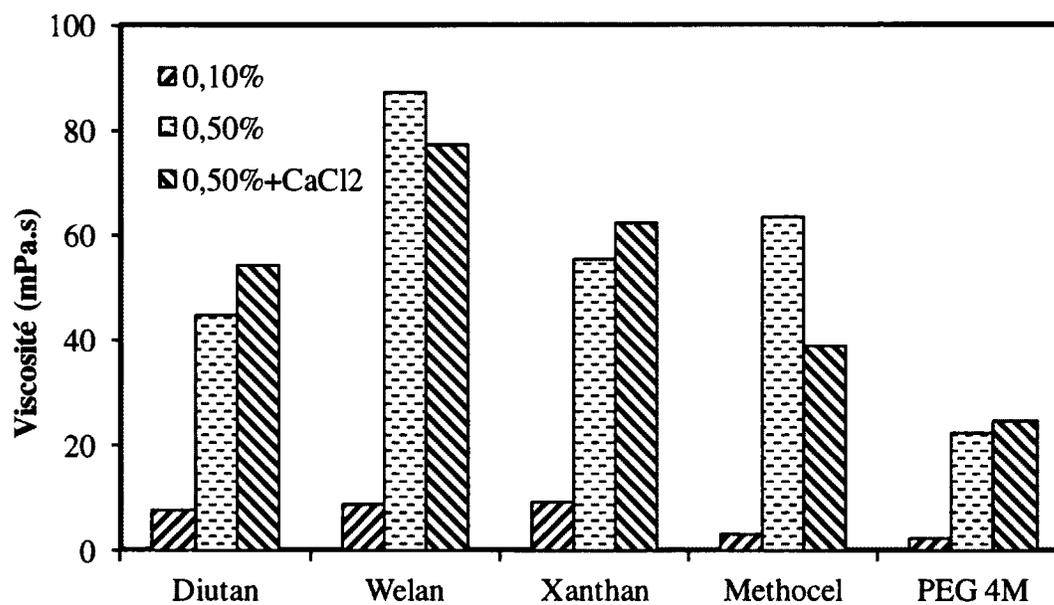


Figure 37. Effet de la concentration et de l'ajout de chlorure de calcium sur la viscosité de solutions de VMA (suite).

Suite à ces expériences et à la demande des collaborateurs de l'industrie du béton, les gommes de Welan et Diutan, le AM et la HPMC ont été retenues pour les expériences subséquentes. Les deux PEG ont été retenus aussi comme polymères de référence.

4.2. Hydratation et gonflement

Étant donné la taille des polymères et la possible cristallinité partielle des VMA, il est possible que la solvation complète des polymères ne se fasse pas immédiatement lorsque la poudre des VMA est introduite dans l'eau distillée ou dans la solution d'accueil. Effectivement, lorsque le VMA sous forme de poudre est introduit rapidement dans l'eau, celui-ci forme des amas de particules et de polymères partiellement solubilisés qui sont par la suite très difficiles à disperser même pendant plusieurs jours sous agitation modéré.

Afin d'évaluer la cinétique d'hydratation et de gonflement de ces polymères, les VMA ont été délayés lentement dans leur solution d'étude à une concentration de 1% (poids/poids) et la viscosité a été mesurée périodiquement pendant une période de 24 à 48 heures à l'aide du viscosimètre Brookfield. Les solutions d'étude consistaient en l'eau distillée, en une solution de NaOH à pH 12,5, pour vérifier l'effet de pH, et en une solution de chaux saturée, pour vérifier l'effet des ions de calcium; ce dernier simule les conditions retrouvées dans une suspension de ciment.

La Figure 38 présente les courbes de viscosité d'une solution de HPMC en fonction de la vitesse de rotation du mobile et en fonction du temps. Tel que démontré dans cette figure, les solutions de VMA sont rhéofluidifiantes et dans ce cas-ci la HPMC nécessite plusieurs heures afin d'atteindre une viscosité constante et ce qu'on peut présumer être son plein degré d'hydratation.

Les Figures 39 à 41 comparent les divers VMA dans les trois milieux d'étude. Afin de pouvoir comparer la croissance de viscosité dans le temps, seulement la viscosité apparente

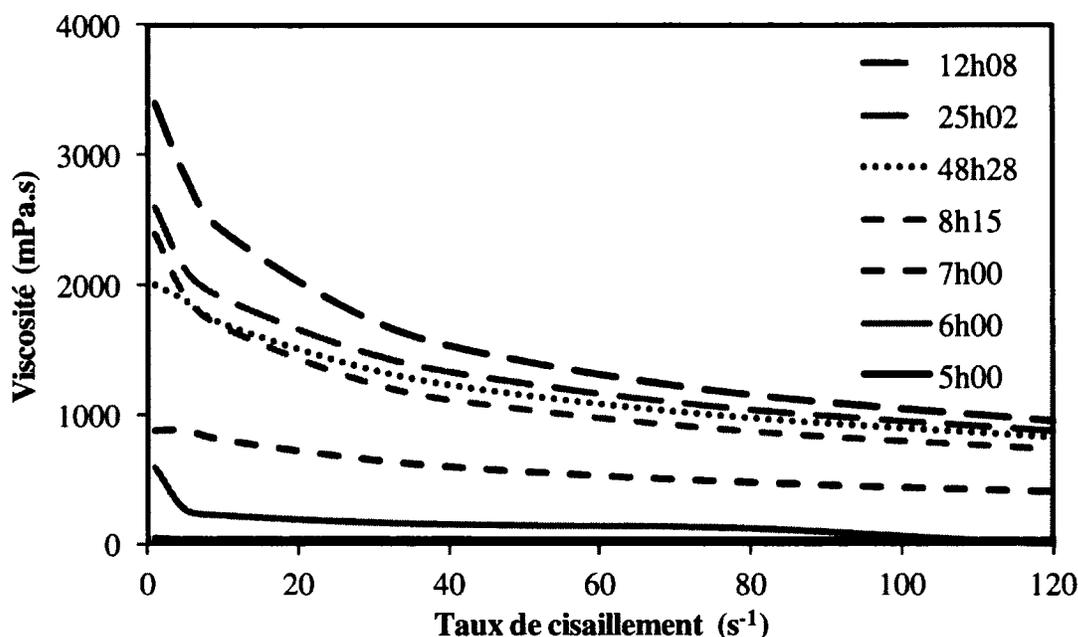


Figure 38. Hydratation et gonflement de 1% de la HPMC dans l'eau distillée tel qu'observés par des mesures de viscosité en fonction de la vitesse de rotation du mobile.

mesurée à 80 rpm est représentée. Dans l'eau distillée, Figure 39, la plupart des VMA prennent leur pleine viscosité après 10-15 minutes; la HPMC, par contre, ne démontre que peu d'effet viscosant pendant les premiers six heures et nécessite ~ 12 heures pour atteindre un plateau. Pour l'AM, aucun signe d'hydratation n'a été mis en évidence et on peut observer des granules de poudre en suspension qui sédimentent après quelques minutes. Des trois VMA qui démontrent un gonflement, c'est la gomme de Welan qui démontre un plus grand effet sur la viscosité suivi de la HPMC et finalement le Diutan.

Dans NaOH et dans la chaux saturée, les trois VMA qui gonflent démontrent une croissance rapide de la viscosité et atteignent un plateau entre 15 et 30 minutes. Dans le cas de la HPMC, c'est une accélération marquée de la vitesse d'hydratation; les deux autres polysaccharides semblent démontre un léger retard par rapport à l'hydratation dans l'eau distillé. L'AM ne démontre toujours pas d'évidence d'hydratation.

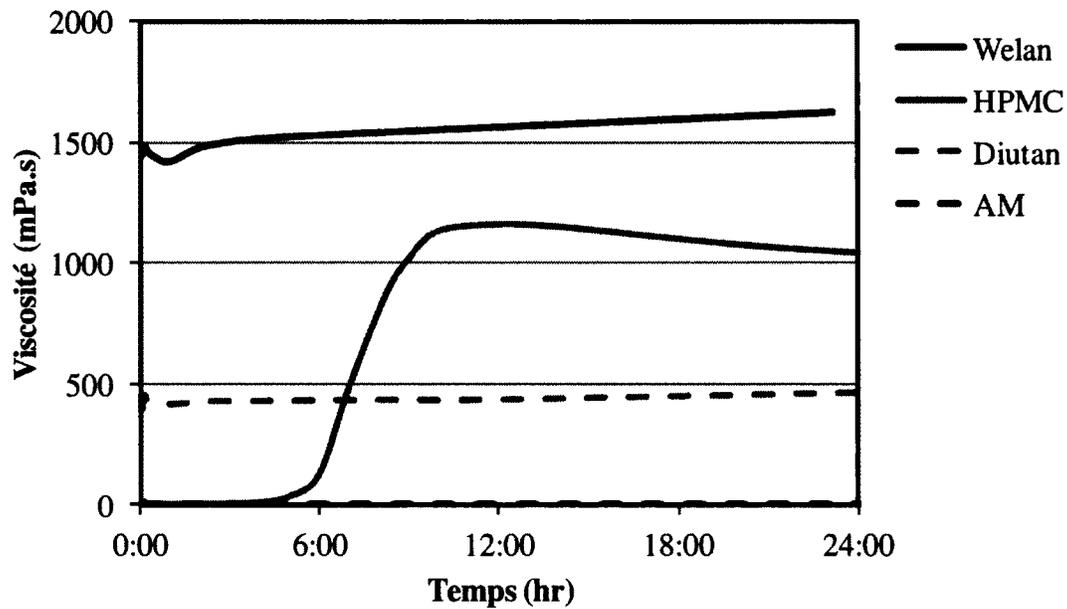


Figure 39. Hydratation et gonflement des VMA (1% aq.) dans l'eau distillé.

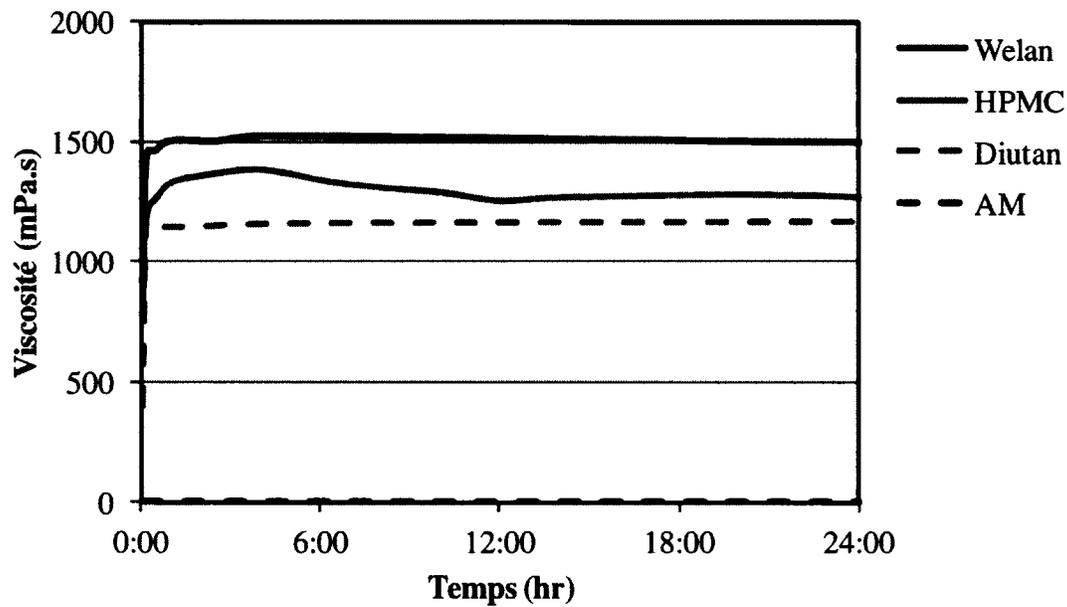


Figure 40. Hydratation et gonflement des VMA (1% aq.) dans NaOH pH 12,5.

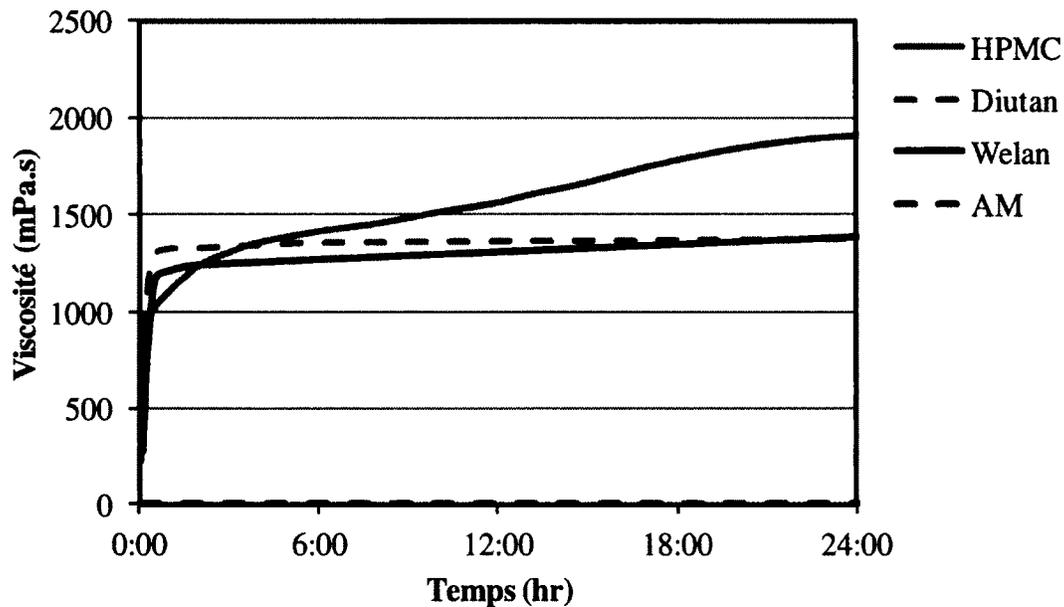


Figure 41. Hydratation et gonflement des VMA (1% aq.) dans une solution de chaux saturée.

Dans le cas de la gomme de Welan, l'augmentation du pH avec NaOH ne semble pas avoir d'effet sur la viscosité (1500 mPa.s); l'ajout de calcium par contre diminue légèrement la viscosité vers 1250 mPa.s. Dans le cas du Diutan, l'augmentation du pH augmente la viscosité de 500 à 1000 mPa.s; l'effet du calcium semble négligeable. Dans le cas de la HPMC, l'effet de pH sur la viscosité ultime est moins important, passant de 1000 à 1250 mPa.s, et démontre peu ou pas d'effet des ions calcium. Il s'y présente par contre une légère augmentation de la viscosité dans le temps qui a été attribuée à une carbonatation et la précipitation de carbonate de calcium qui était possiblement plus importante que dans les autres expériences.

Les courbes de viscosité des quatre agents viscosants après 24 heures dans la chaux saturée sont répétées dans la Figure 42 où l'effet rhéofluidifiant des VMA est mis en évidence. Les gommes de Diutan et de Welan sont hautement rhéofluidifiantes passant de 10^5 à 1 000 mPa.s sur deux décades de cisaillement tandis que la HPMC ne démontre qu'une perte d'un ordre de grandeur. Cette différence a été démontré par Khayat (25) où la HPMC démontre une région newtonienne à faible taux de cisaillement suivie d'une région rhéofluidifiante

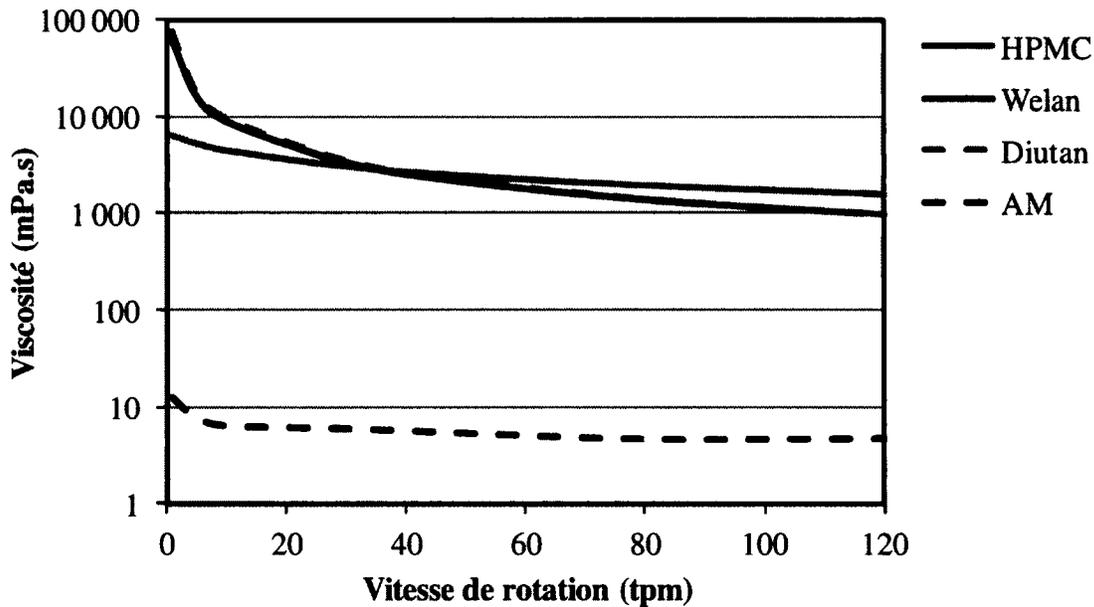


Figure 42. Pouvoir viscosant des quatre VMA à base de polysaccharides (1% aq. dans la chaux saturée).

tandis que la gomme de Welan ne démontre qu'une région rhéofluidifiante dans le domaine de cisaillement étudié (voir Figure 23).

4.3. Effet de la concentration

L'effet de la concentration a été étudié après 24 heures dans la chaux saturée. Cette solution a été choisie comme un modèle simplifié de l'eau interstitielle retrouvée dans une pâte de ciment après quelques minutes de contact : pH et force ionique élevés avec une forte teneur en ions de calcium. Cet effet est illustré dans la Figure 43. Tel qu'attendue la viscosité de la solution augmente d'une façon monotone jusqu'à une cassure au-delà de laquelle la viscosité augmente plus rapidement. Cette cassure représente la concentration critique d'enchevêtrement où l'interaction polymère-polymère s'ajoute à l'interaction polymère-solvant. La plupart des polymères démontrent un effet viscosant à des faibles concentrations. Seul l'AM nécessite une concentration au-delà de 3% pour démontrer un effet fluidifiant

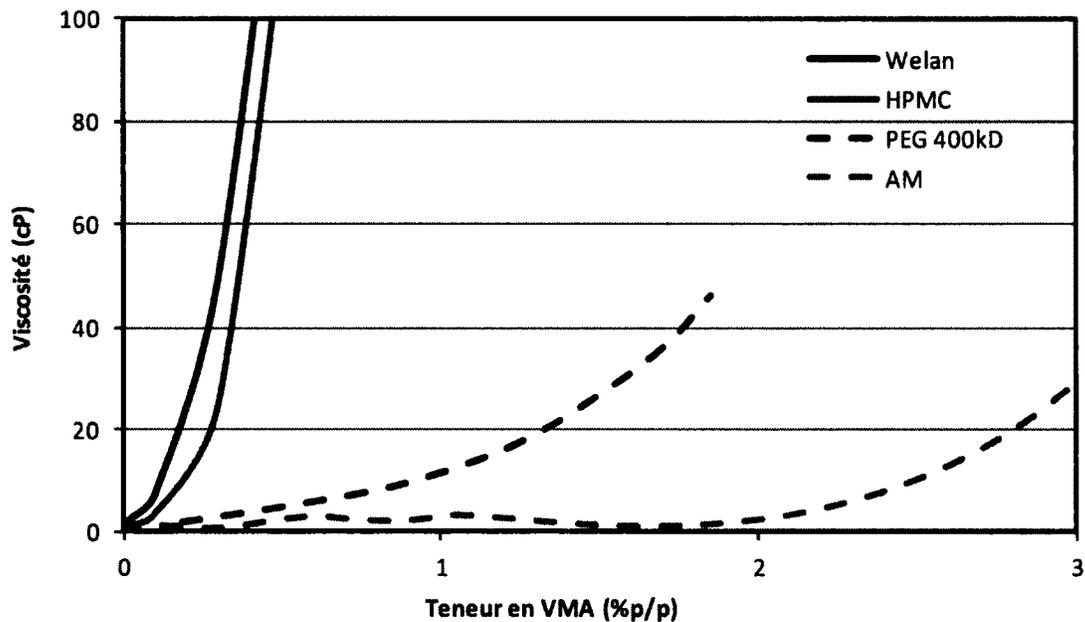


Figure 43. Effet de la teneur en VMA sur la viscosité de solutions de chaux saturée.

important. Ce dernier VMA démontre peu d'intérêt pour cette étude mais sera conservé pour la prochaine série de mesures vu son utilisation dans l'industrie.

4.4. Effet de la concentration en pâte de carbonate de calcium

Ces mêmes solutions ont été étudiées en présence de carbonate de calcium à divers niveaux de charge : 9,1; 50 et 66,7 %p/p. Ces concentrations correspondent à des ratios eau/solide (e/s) de 10; 1 et 0,5 selon l'usage commun dans l'étude du béton, ou à des fractions volumiques de 3,6; 26,9 et 42,5% respectivement. L'ajout du calcaire s'est fait après 24 heures de solvation des polymères. Cet effet est illustré aux Figures 44 à 46. À faible taux de charge, peu d'effet n'est observé tant au niveau de la viscosité qu'à la concentration critique d'enchevêtrement. Entre 50 et 66,7 %p/p (soit ϕ entre 0,27 et 0,43) il y a une nette augmentation de la viscosité de la pâte avec ou sans VMA (Figure 47) et il y a une tendance vers une diminution de la concentration critique d'enchevêtrement. Pour la gomme de Welan, la croissance de la viscosité de la pâte concentrée en fonction du dosage en VMA est

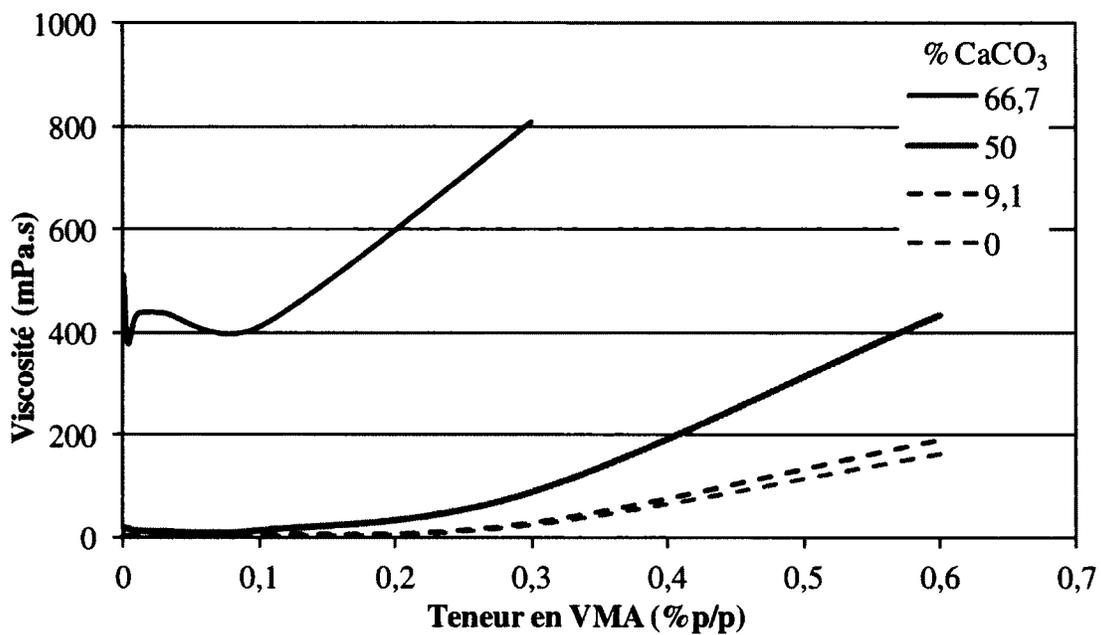


Figure 44. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions de HPMC (dans la chaux saturée).

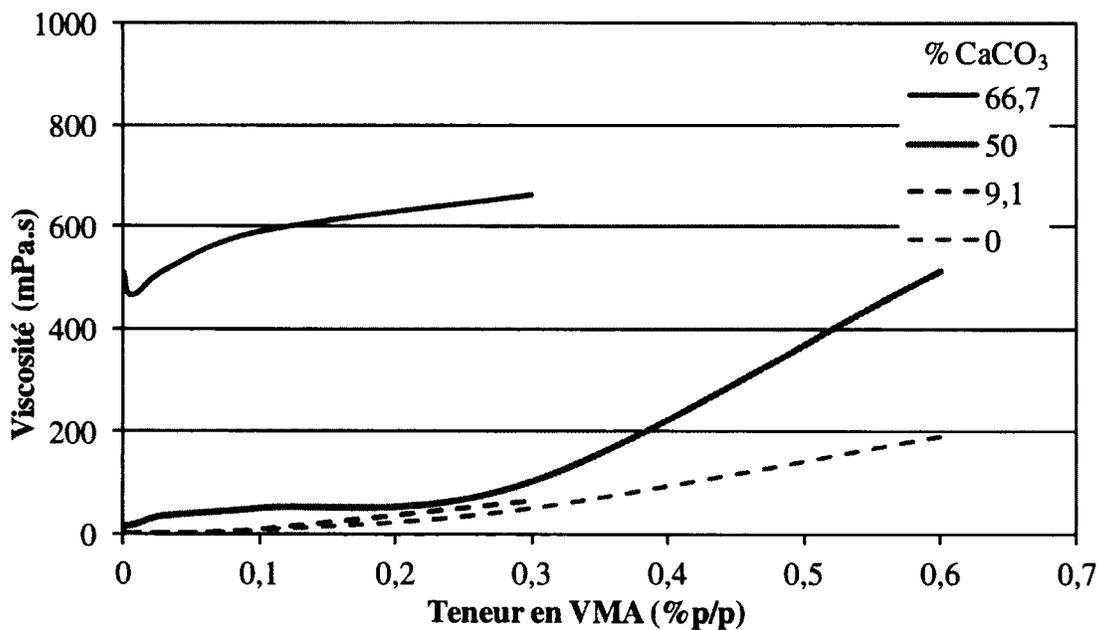


Figure 45. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions de la gomme de Welan (dans la chaux saturée).

beaucoup moins élevée que pour la HPMC, pourtant sans charge ou à faible taux de charge, la gomme de Welan provoque une viscosité plus élevée que la HPMC.

Dans le cas de l'AM, les pâtes requièrent un haut dosage avant de provoquer un effet viscosant; ce dosage est beaucoup plus élevé que les dosages utilisés en béton (26). Lors du malaxage des mortiers et des bétons, le cisaillement imposé par le mélangeur est relativement faible, par contre, les contraintes créées par le frottement des agrégats sont beaucoup plus importantes. Ceci suggère qu'un cisaillement accru lors du mouillage des polymères d'AM pourrait ouvrir les polymères et ainsi augmenter la viscosité de ces solutions. Des essais ont été réalisés afin de soumettre des solutions d'AM à des taux de cisaillement plus importants, c'est-à-dire avec un mélangeur de cuisine Braun, *ca* 20 000 rpm; ou un défibreur d'amiante, équivalent au frottement entre deux joints rodés; sans pour autant affecter la viscosité de ces solutions. Pour cette raison, l'AM n'a pas été retenu pour la suite des mesures puisqu'il semble que son mode d'action ne pourra être bien élucidé à travers les mesures proposées dans le cadre du projet.

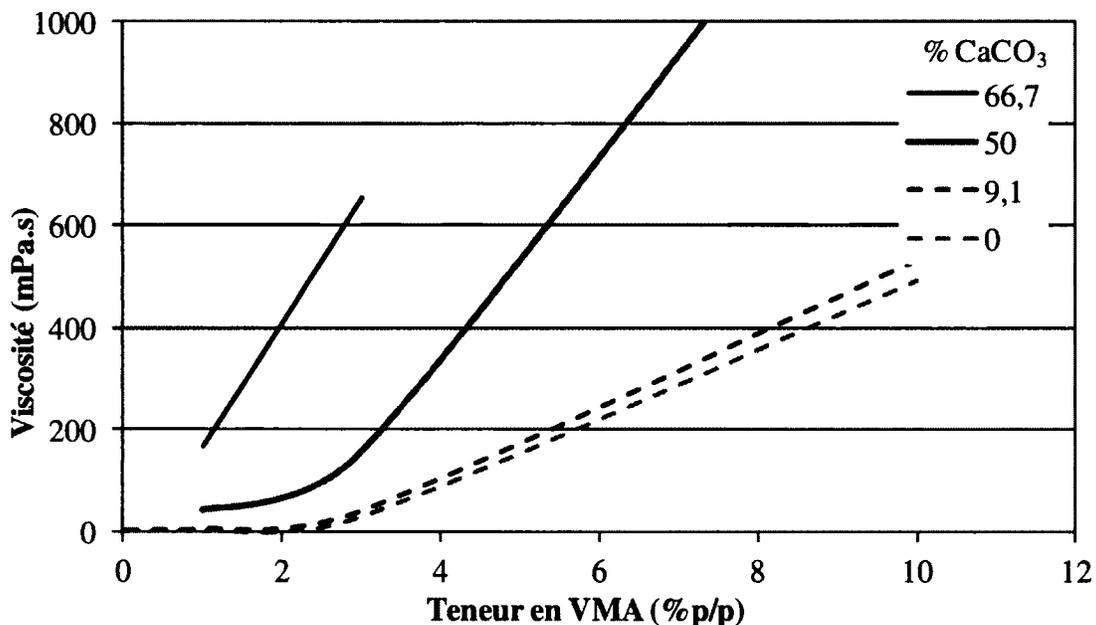


Figure 46. Effet du calcaire sur la viscosité de solutions d'AM (dans la chaux saturée).

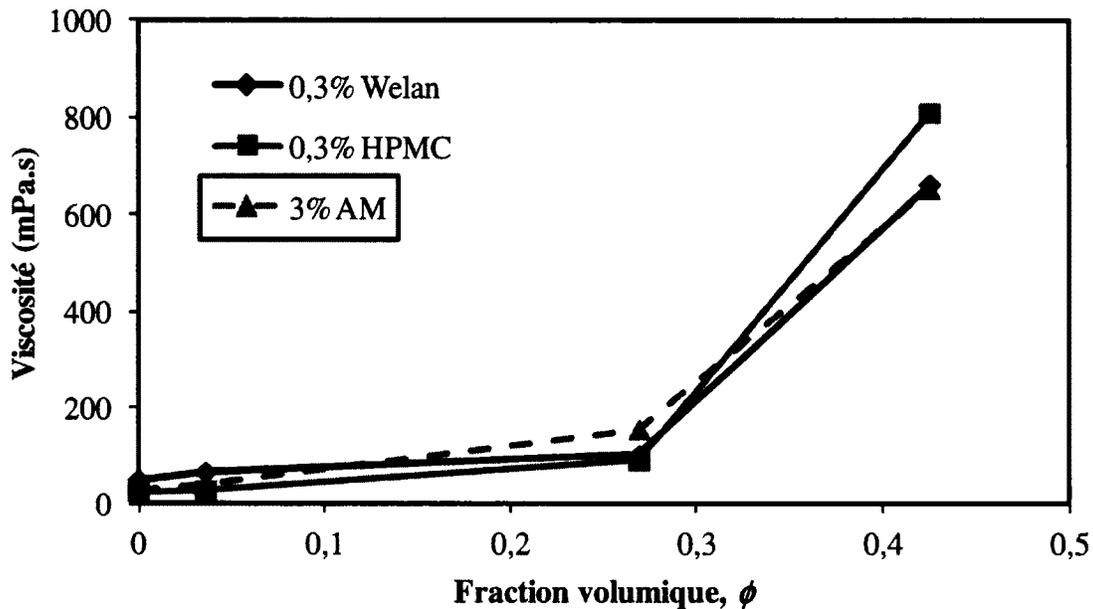


Figure 47. Effet de la fraction volumique de calcite sur la viscosité de suspensions stabilisées à l'aide d'un VMA (dans la chaux saturée). NB : concentration AM plus élevée.

Les solutions de VMA et les suspensions ayant une e/s de 10 (9,1 %p/p de calcaire) ont été conservés afin d'observer leur tendance à la sédimentation. Après une semaine les observations suivantes ont été faites :

- Les solutions de 0,3 et 0,6% de gomme de Welan forment un gel; ce gel rétrécit avec le temps expulsant l'excès de la solution de chaux saturée. La gélification est aussi observée dans la suspension;
- À la même concentration, les suspensions de Welan semblent être plus stables que les suspensions de la HPMC;
- Les solutions d'AM sédimentent et les suspensions aussi.

4.5. Effet sur la stabilité en pâte concentrée (avec SP)

Ces mesures ont été effectuées dans le cadre du projet sur les agents viscosants en collaboration avec Nikola Mikanovic et les résultats ont été présentés lors d'un congrès sur

les adjuvants chimiques pour le béton et publiés dans le compte rendu de la conférence (43).

Pour cette partie de l'étude, l'équipe a retenu quatre VMA : l'HPMC, les gommes de Diutan et de Welan ainsi que l'amidon modifié (AM). Étant donné que l'utilisation visée des VMA est dans les bétons autoplacants et les bétons autonivelants, ceux-ci seront étudiés en conjonction avec des superplastifiants utilisés habituellement dans ce type de béton, soient un PNS et un PC. L'équipe de génie civil a utilisé le PNS seulement avec la gomme de Welan puisque ce dernier semble présenter des incompatibilités avec le PC tandis que les trois autres VMA ont été testés avec le PC seulement (26). L'équipe de chimie a réduit l'étude à deux VMA, soit la gomme de Welan et la HPMC mais les a testés avec les deux SP afin d'étudier les problèmes d'incompatibilité et ceci avec deux types de particules, soit le ciment et le carbonate de calcium. Le choix des deux matériaux visait à déterminer quels phénomènes étaient génériques et lesquels étaient spécifiques aux matériaux cimentaires. Les deux VMA retenus semblent être représentatifs des VMA utilisés commercialement hormis l'amidon modifié qui a été exclu puisqu'il ne semblait pas produire un effet viscosant dans les conditions de l'étude.

Les mesures effectuées dans cette partie comprenaient les mesures d'étalement, les mesures de rhéologie de la pâte, les mesures de sédimentation et ressuage par la méthode conductométrique, ainsi que la mesure du volume et de la conductivité de la solution de ressuage à la fin de l'expérience.

4.5.1. Stabilité dans les pâtes de carbonate de calcium

Tel qu'illustré dans les Figures 48 à 51, l'ajout d'un VMA réduit la vitesse de sédimentation dans les pâtes de carbonate sans nécessairement réduire le volume de ressuage et donc sans augmenter la stabilité du système à l'équilibre. Dans le cas de la gomme de Welan, une diminution importante de la vitesse de ressuage (et donc de la sédimentation) apparaît lorsque utilisée en conjonction avec le PNS tandis qu'un dosage élevé est nécessaire pour

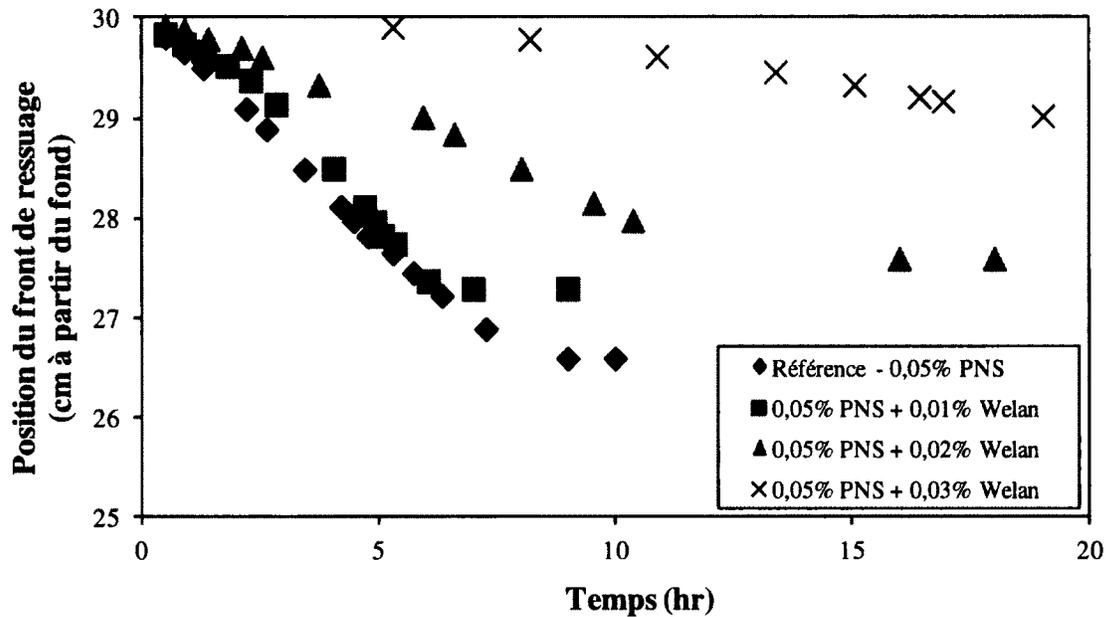


Figure 48. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,05% PNS; $e/s = 0,5$, NaCl 16 mS/cm (adapté de ref. 43).

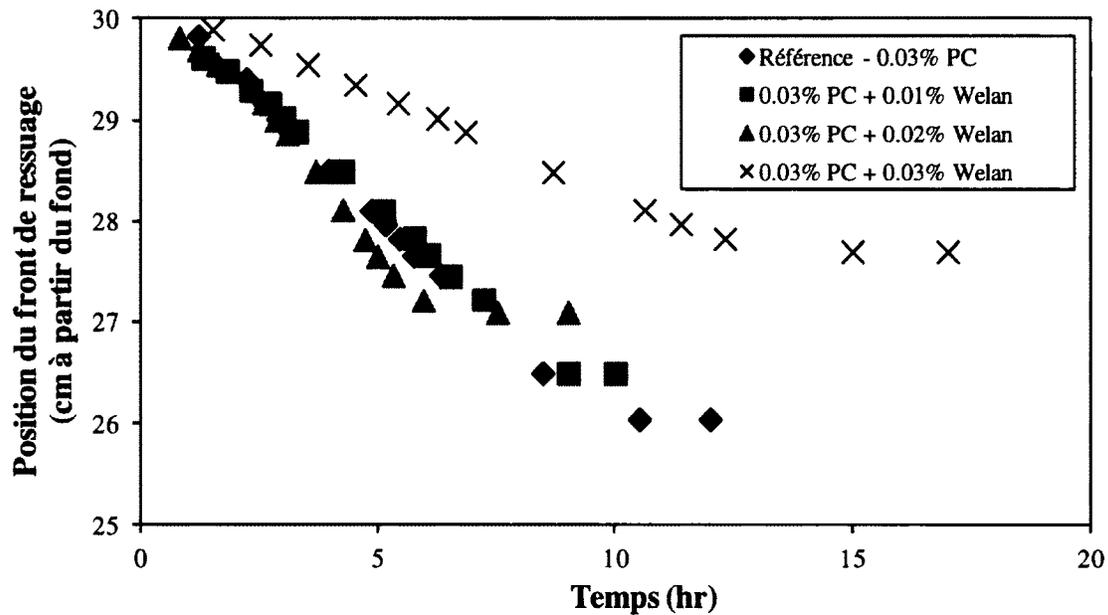


Figure 49. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,03% PC; $e/s = 0,5$, NaCl 16 mS/cm (adapté de ref. 43).

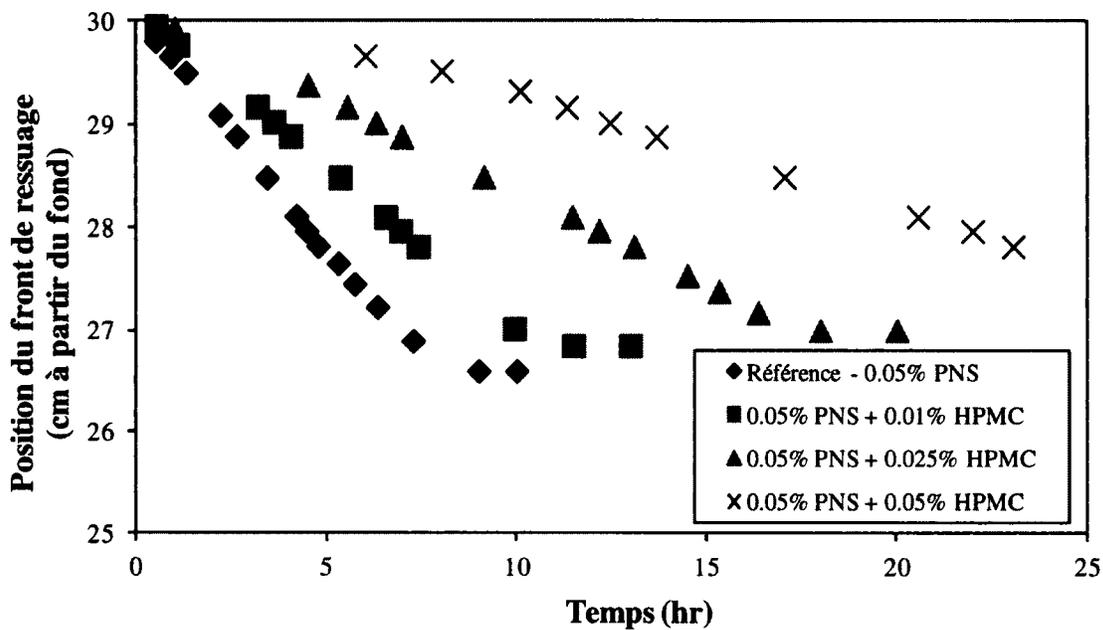


Figure 50. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,05% PNS; $e/s = 0,5$, NaCl 16 mS/cm (adapté de ref. 43).

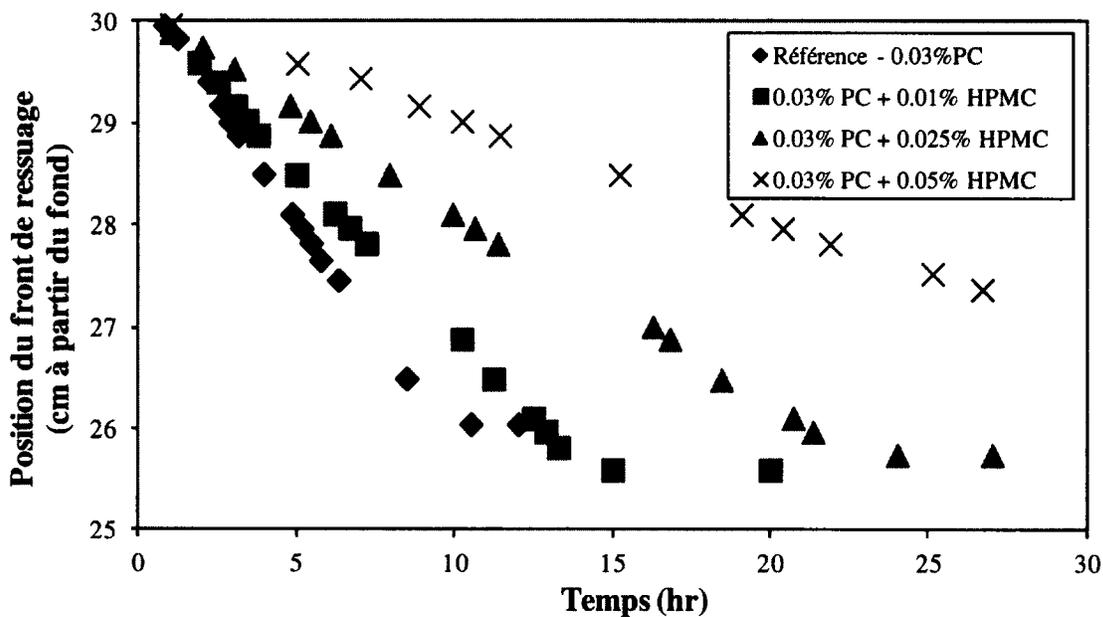


Figure 51. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de carbonate de calcium en présence de 0,03% PC; $e/s = 0,5$, NaCl 16 mS/cm (adapté de ref. 43).

ralentir le ressuage lorsqu'elle est utilisée avec le PC. Aux faibles dosages, la gomme affecte peu la sédimentation, voir au contraire, à un dosage de 0,03%, la gomme de Welan semble accélérer le processus de séparation. Le volume de ressuage semble diminuer en présence de la gomme de Welan tel qu'illustré dans la Figure 52. Ce volume reste, toutefois, relativement important avec 8% de ressuage dans le meilleur des cas. Une augmentation du dosage diminuera certes ce volume, mais il semble que chaque augmentation en dosage apporte une diminution du volume de moins en moins importante.

Dans le cas de la HPMC, la vitesse de ressuage diminue sensiblement de la même façon avec les deux SP; le volume de ressuage demeure, par contre, invariable au dosage. Dans le cas du couple PNS-HPMC, le premier ajout de HPMC diminue légèrement le volume de ressuage; par contre avec le PC le volume de ressuage augmente. Par la suite, avec les deux SP, le volume de ressuage reste constant peu importe le dosage en HPMC.

Ces observations semblent suggérer que la HPMC influence surtout la viscosité de la solution ainsi que celle de la pâte sans affecter autant le seuil de cisaillement. La gomme de Welan,

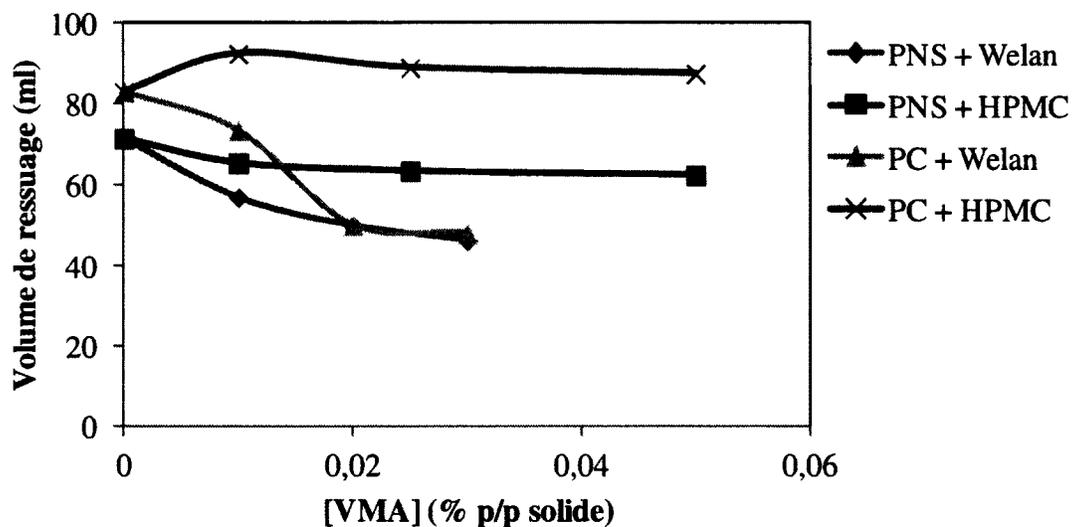


Figure 52. Effet des VMA sur le volume de ressuage de pâtes de carbonate de calcium, à l'équilibre; $e/s = 0.5$, $NaCl 16 \text{ mS/cm}$ (adapté de ref. 43).

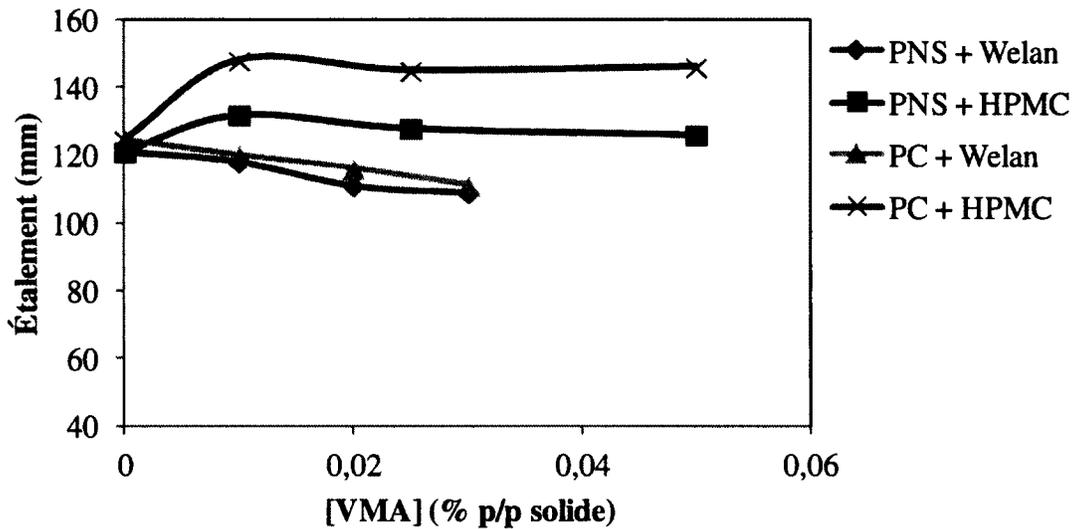


Figure 53. Effet des VMA sur l'étalement de pâtes de carbonate de calcium; $e/s = 0.5$, NaCl 16 mS/cm (adapté de ref. 43).

par contre, devrait augmenter les deux propriétés puisqu'elle diminue à la fois la vitesse de sédimentation ainsi que le volume de ressuage. En regardant la Figure 53, on peut observer, effectivement, une légère diminution de l'étalement en fonction du dosage en gomme de Welan et ceci de la même façon avec les deux SP; cette diminution de l'étalement demeure toutefois assez faible. La HPMC par contre augmente l'étalement au premier dosage pour rester constant par la suite et ceci avec les deux SP. Cet effet est plus prononcé en présence du PC qu'avec le PNS.

Ces observations sont reflétées dans les paramètres de Bingham tel qu'illustré dans le Tableau 5. L'examen de ces données démontre en effet que la HPMC influence moins le seuil de cisaillement que la gomme de Welan; en présence de PC un premier ajout de HPMC diminue le seuil pour ensuite n'avoir presque aucun effet. La viscosité, par contre, augmente avec l'ajout de VMA et la pente est similaire pour trois couples SP-VMA; la différence étant la viscosité de la pâte de référence qui est inférieure dans le cas du PC. Le couple PC/HPMC démontre un plus faible effet sur la viscosité suggérant que ce couple devrait être moins efficace pour maintenir les particules en suspension. Ceci semble être le cas lorsqu'on le

Tableau 5. Effet des VMA sur le ressuage et la maniabilité des pâtes de carbonate de calcium, $e/s = 0.5$ (43).

	0,05% PNS				0,03% PC			
	Ressuage (ml)	Étalement (cm)	τ_0 (Pa)	η (mPas)	Ressuage (ml)	Étalement (cm)	τ_0 (Pa)	η (mPas)
Welan 0.01%	57	118	1,9	0,29	73,5	120	1,5	0,20
0.02%	50	111	2,5	0,36	50	116	2,0	0,25
0.03%	46,5	109	4,5	0,44	48	111	3,3	0,31
HPMC 0.01%	65,5	132	1,1	0,29	92,5	148	0,6	0,13
0,025%	63,5	128	1,5	0,37	89	145	0,7	0,17
0,05%	62,5	126	2,2	0,50	87,5	146	0,8	0,23

compare aux autres couples. Par contre, la comparaison de la viscosité des couples PNS-Welan et PNS-HPMC suggère que ces deux paires devraient ralentir le ressuage de la même façon; ceci n'est pas le cas puisque la gomme de Welan ralentit nettement plus le ressuage que la HPMC en présence de PNS.

4.5.2. Stabilité dans les pâtes de ciment

Dans les pâtes de ciment, les deux VMA augmentent la stabilité des pâtes en plus de ralentir la sédimentation, tel qu'illustré dans les Figures 54 à 57. L'augmentation de la stabilité n'est pas nécessairement due à une meilleure affinité avec le ciment qu'avec la calcite, mais surtout au fait que le ciment s'hydrate créant une structure avec le temps que la calcite ne peut faire sans floculation importante. Cette structure empêche la migration des particules ainsi que celle de la solution.

En présence de ciment, la différence entre une paire SP-VMA compatible et incompatible devient nettement visible. Avec les couples PNS-Welan et PC-HPMC on peut observer une

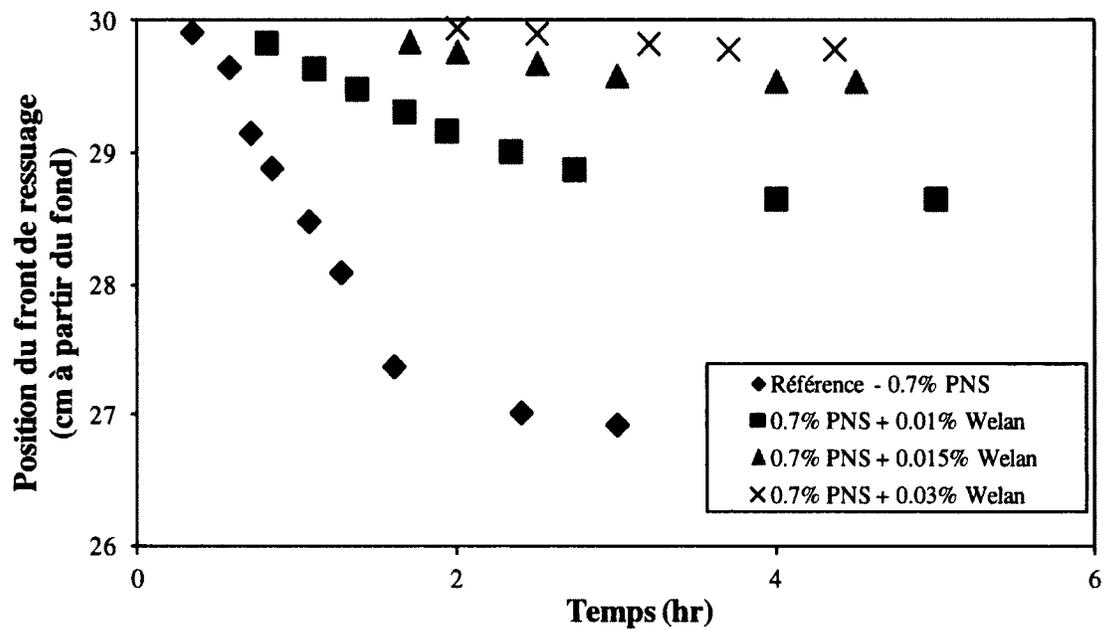


Figure 54. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,7% PNS; $e/s = 0,65$ (adapté de ref. 43).

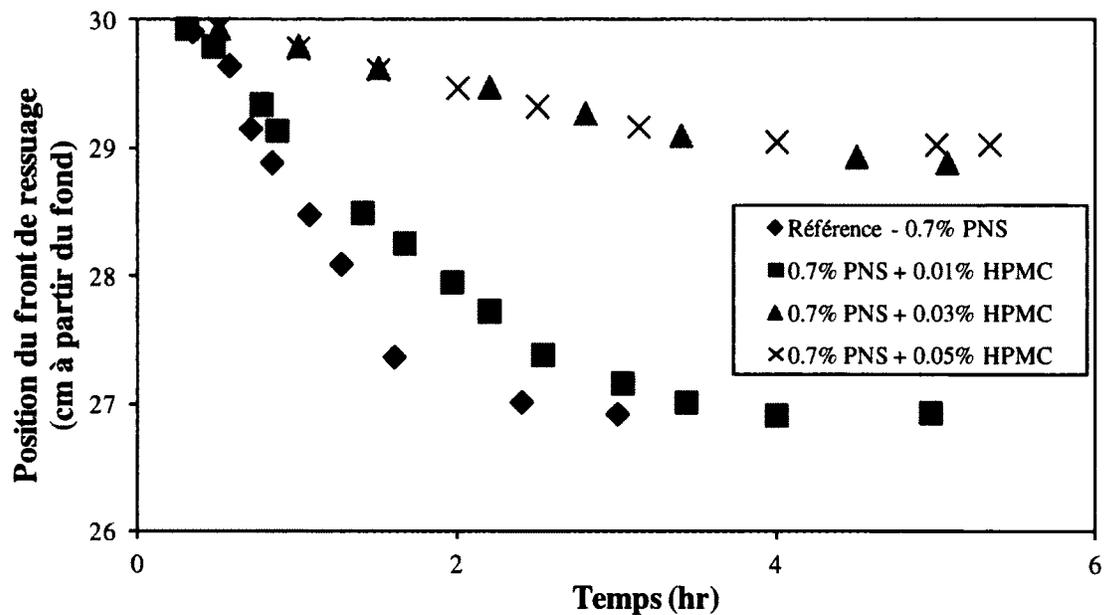


Figure 55. Effet de la gomme de Welan sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,1% PC; $e/s = 0,65$ (adapté de ref. 43).

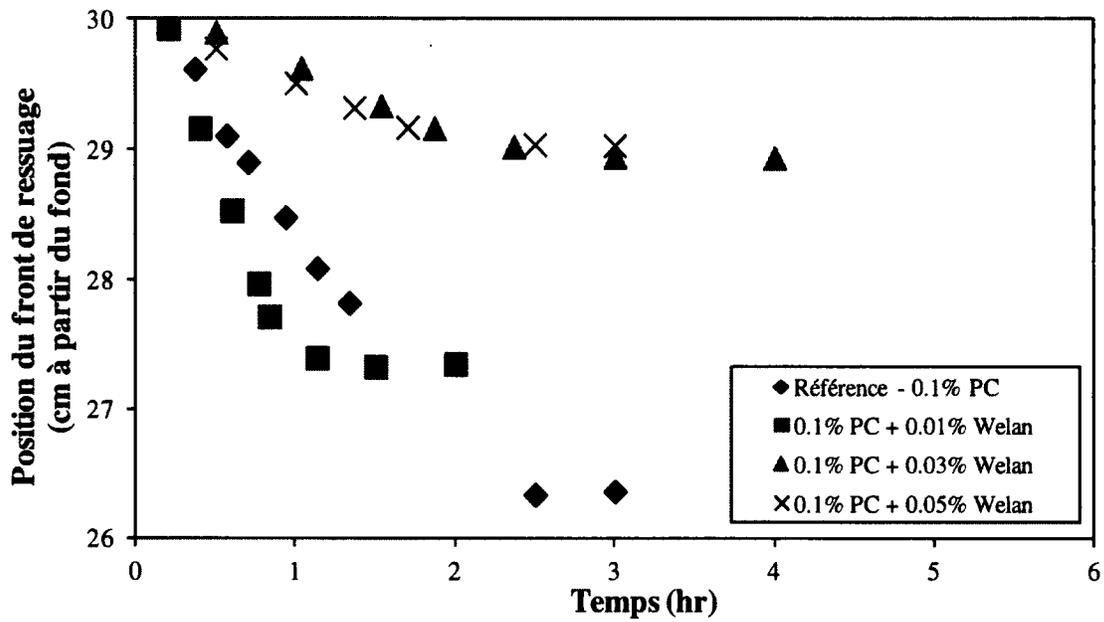


Figure 56. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,7% PNS; $e/s = 0,65$ (adapté de ref. 43).

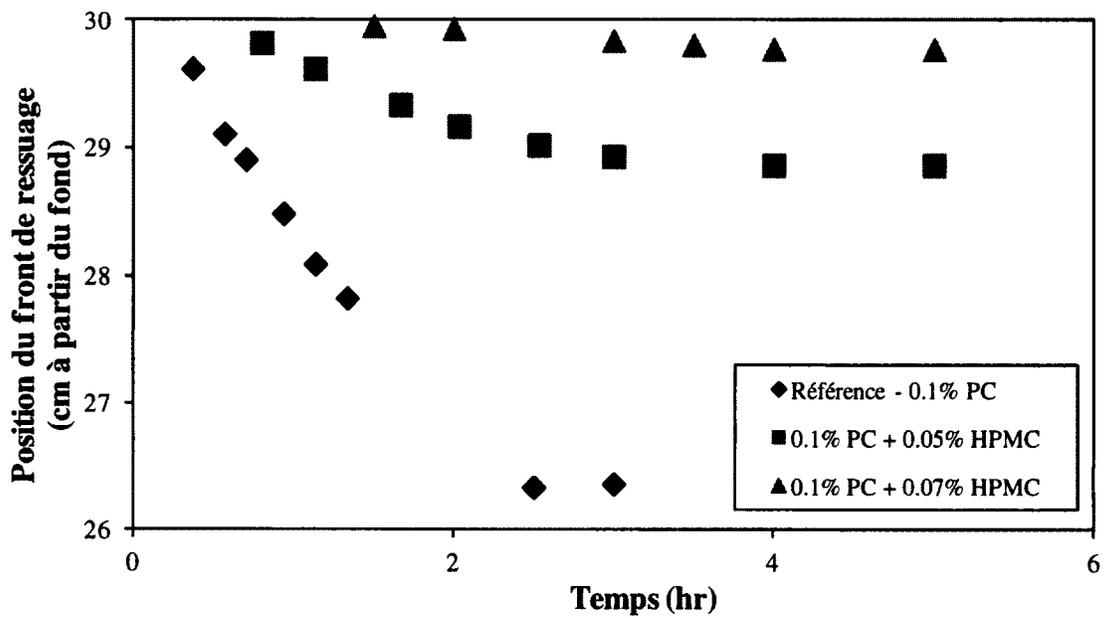


Figure 57. Effet de la HPMC sur le ressuage dans des pâtes de ciment en présence de 0,1% PC; $e/s = 0,65$ (adapté de ref. 43).

diminution de la vitesse de ressuaage ainsi qu'une augmentation importante en stabilité avec chaque ajout de VMA jusqu'à ce que le volume de ressuaage soit rendu négligeable. La gomme de Welan requiert un dosage plus faible que la HPMC pour atteindre un niveau de stabilité donné.

Dans le cas des deux autres paires SP-VEA, soit PC-Welan et PNS-HPMC, la stabilisation de la pâte atteint une limite au-delà de laquelle une augmentation du dosage en VMA n'as plus d'effet ni sur la stabilité, ni sur la vitesse de sédimentation. Dans le cas de la gomme de Welan, le premier ajout de VMA provoque une accélération du ressuaage tel qu'observé dans les pâtes de calcite pour un dosage de 0,02%. En présence du ciment et du PC, moins de Welan est nécessaire pour produire un ralentissement du ressuaage que dans le cas de la calcite.

La Figure 58 démontre l'effet des VMA sur le volume de ressuaage. Tel qu'observé dans les courbes de ressuaage, les VMA, lorsqu'utilisés en paires compatibles, permettent la réduction du volume de ressuaage jusqu'à environs zéro millilitres. En présence d'un SP incompatible,

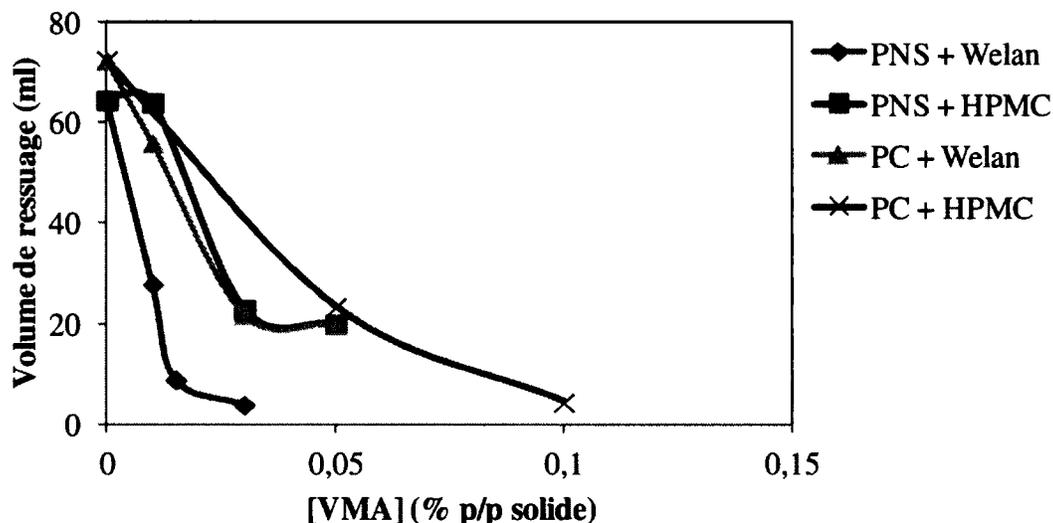


Figure 58. Effet des VMA sur le volume de ressuaage de pâtes de ciment; e/s = 0.65, PNS = 0,7%, PC = 0,1% (adapté de ref. 43).

ces VMA permettent une réduction aux faibles dosages mais cette réduction atteint une limite de 20 ml dans ces conditions (soit ~ 5% de toute l'eau du mélange). Selon ce critère, les paires compatibles sont : PNS-Welan et PC-HPMC; les paires incompatibles sont : PNS-HPMC et PC-Welan.

La Figure 59 démontre l'effet des VMA sur l'étalement de pâtes de ciment. Dans la plupart des paires SP-VMA, l'ajout de VMA provoque un abaissement de l'étalement et donc de la maniabilité de la pâte. Dans le cas du couple PC-HPMC, cet abaissement est beaucoup moins important et semble devenir négligeable aux dosages élevés.

Ces observations suggèrent que la gomme de Welan agit à la fois sur le seuil de cisaillement et sur la viscosité tandis que la HPMC agit surtout sur la viscosité et n'influence pas le seuil en présence d'un SP compatible. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 6. Ainsi, la gomme de Welan a plus d'influence sur le seuil de cisaillement que la HPMC et les tendances suivent les résultats d'étalement. La viscosité, aussi, suit les mêmes tendances sauf dans le cas du couple PC-HPMC où la viscosité continue d'augmenter avec le dosage en

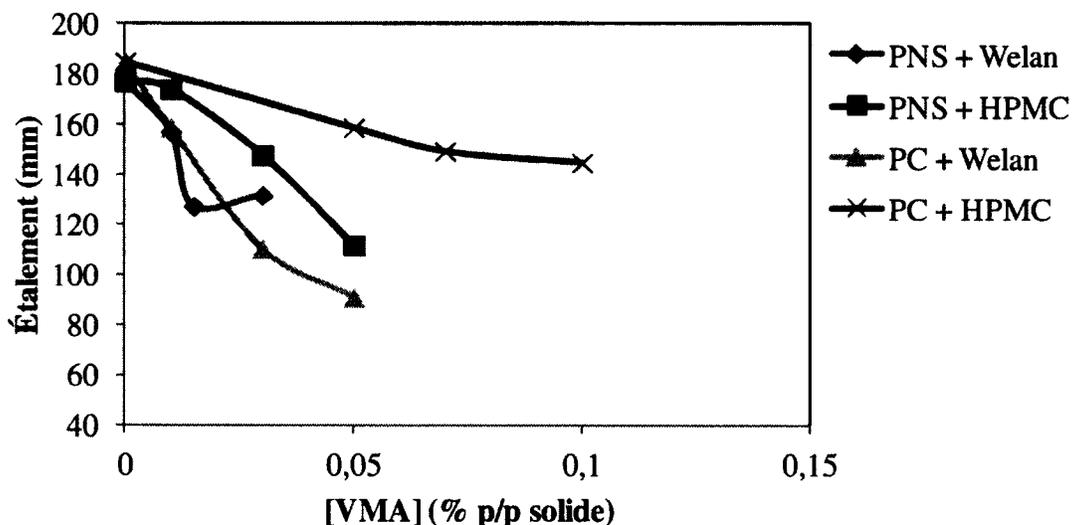


Figure 59. Effet des VMA sur l'étalement de pâtes de ciment; $e/s = 0,65$, PNS = 0,7% p/p ciment, PC = 0,1% p/p ciment (adapté de ref. 43).

Tableau 6. Effet des VMA sur le ressuage et la maniabilité des pâtes de ciment, e/s = 0.65 (adapté de ref. 43).

0,7% PNS					0,1% PC				
	Ressuage (ml)	Étalement (cm)	τ_0 (Pa)	η (mPas)		Ressuage (ml)	Étalement (cm)	τ_0 (Pa)	η (mPas)
	28	174	0,5	0,05	Ref	72,5	139	1,25	0,09
Gomme de Welan									
0,01%	28	157,5	0,55	0,06	0,01%	56	159	1,25	0,09
0,015%	9	127,5	1,3	0,09	0,03%	22	110,5	2,9	0,16
0,03%	4	132	2	0,11	0,05%	20	91	4,1	0,22
HPMC									
0,01%	64	174	0,25	0,05	0,05%	23,5	159	1,25	0,08
0,03%	23	148	1,35	0,09	0,07%		149,5	1,75	0,11
0,05%	20	112	2,2	0,16	0,10%	4,5	145	1,8	0,13

HPMC. Il est, toutefois, nécessaire d'ajouter plus de HPMC que de Welan pour atteindre une viscosité donnée. Ceci se reflète dans le dosage requis pour atteindre une stabilité donnée de la pâte de ciment.

4.5.3. Validation sur Mortiers Équivalents au Béton

Ces couples SP-VMA ont été testés dans des mortiers équivalents au béton (MEB) afin de valider les observations en pâte dans un système s'approchant du béton autoplaçant. Les MEB sont des mortiers dans lesquels la quantité de sable est ajustée afin de donner le même ratio volume de pâte vs surface d'agrégats que dans le béton représentatif de l'étude. Ils permettent l'observation des effets de divers ajouts ou de conditions d'essais avec un plus faible volume de matériel que le béton qu'ils imitent.

Ces essais ont été effectués à l'aide d'une sonde « jetable » (Figure 32b) conçue pour l'utilisation dans le béton (44). Étant donné la géométrie de la sonde, les mesures de conductivité reflètent surtout la stabilité en générale et donne moins d'information sur le volume de ressuage tel quel puisque la première électrode ne permet pas le suivi des premiers 3 cm du mélange. Puisque les résultats de conductivité ne fournissent pas suffisamment d'information sur le ressuage, ce sera le volume de ressuage à l'équilibre qui sera utilisé comme indicateur de la stabilité des mélanges. Cette section étudiera les mêmes paires SP-VMA que la section précédente mais seulement dans les mortiers de ciment.

Les Figures 60 et 61 illustrent l'effet des VMA sur le ressuage et sur la fluidité de MEB en présence des deux SP, PNS et PC respectivement. Tel qu'observé dans les pâtes de ciment, deux couples SP-VMA démontrent leur capacité de réduire le ressuage, soient les couples PNS-Welan et PC-HPMC. Dans le cas du couple PNS-Welan, cette réduction du volume de ressuage s'accompagne d'une perte de maniabilité de ~ 56% (aire) tandis que dans le cas du couple PC-HPMC, la perte d'étalement est négligeable (13%) pour le même volume de ressuage.

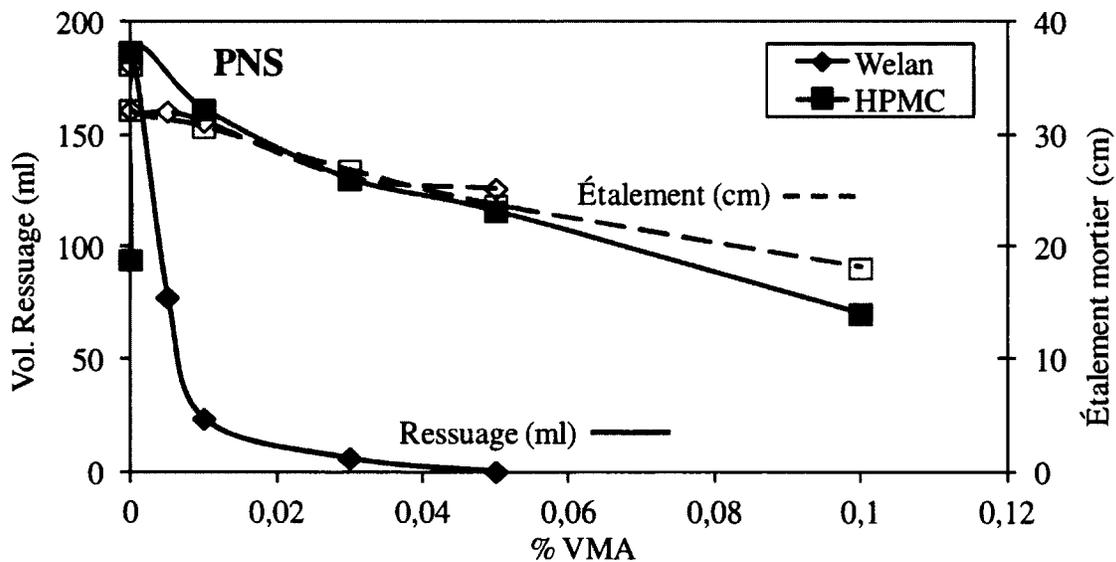


Figure 60. Effet des VMA sur le ressuage et la fluidité des MEB en présence de 0,6% PNS; $e/c = 0,65$. Ressuage : traits pleins, Étalement : tirets (43).

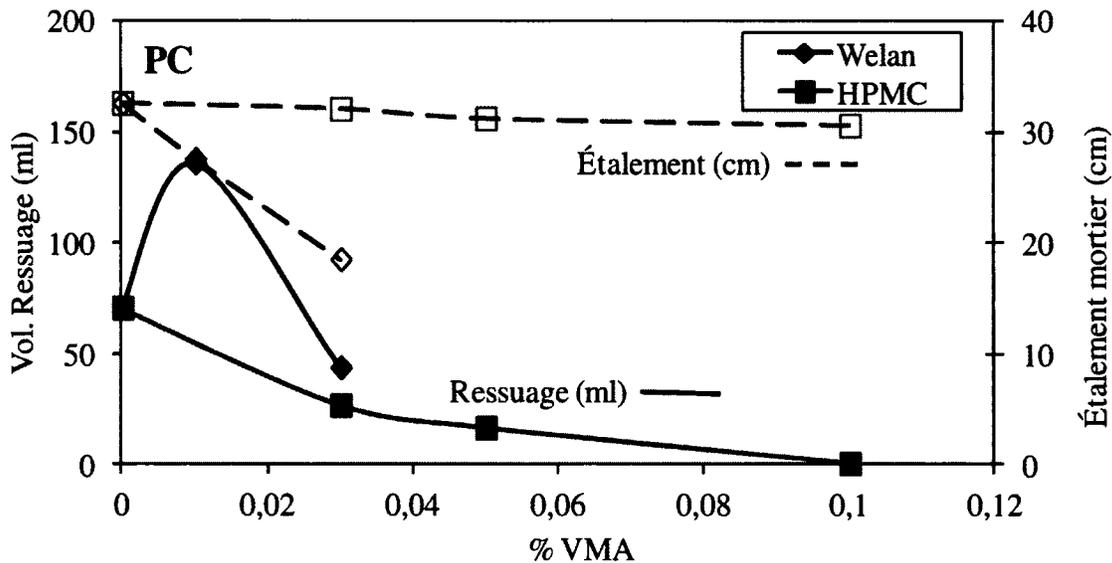


Figure 61. Effet des VMA sur le ressuage et la fluidité des MEB en présence de 0,135% PC; $e/c = 0,65$. Ressuage : traits pleins, Étalement : tirets (43).

Les deux couples incompatibles, par contre, démontrent une baisse moins importante du volume de ressuage accompagné d'une baisse en maniabilité trop importante vis-à-vis des gains en stabilité. Effectivement, la HPMC, qui ne présentait que peu de perte de maniabilité en présence du PC, cause une diminution de l'étalement équivalent à la gomme de Welan lorsqu'elle est utilisée conjointement avec le PNS. La gomme de Welan, en présence du PC, cause une perte de maniabilité de 75% pour un abaissement de seulement 50% du ressuage vs 56% pour réduire le ressuage à zéro en présence du PNS.

4.5.3.1. Rhéologie des solutions interstitielles des MEB

La rhéologie des solutions « interstitielles » a été étudiée afin de mieux comprendre ce phénomène d'incompatibilité. Les VMA et les SP ont été dispersés dans une solution de chaux saturée dans le but de mimer les conditions régnant à l'intérieure de la pâte, soient un pH élevé et la présence d'ions multivalents. Deux dosages représentatifs de chaque VMA ont été préparés avec chacun des SP et mélangés toute la nuit (~16h). Étant donné que ces solutions ont été préparées sans agents anti-mousse, les solutions contenant la HPMC ont

formé une mousse pendant l'agitation. Ces solutions ont reposé avant la mesure et échantillonnées de façon à minimiser la quantité de bulles d'air dans la chambre de mesure.

La rhéologie de ces solutions est présentée dans les Figures 62 et 63. La Figure 62 présente les courbes contrainte/taux de cisaillement en l'absence de SP. À ces concentrations, la gomme de Welan démontre un caractère rhéofluidifiant plus important que la HPMC qui

démontre plutôt une allure newtonienne. La Figure 63 présente la viscosité des diverses solutions en fonction du dosage en VMA et de la nature du SP. Tel qu'illustré dans les sections précédentes, la gomme de Welan atteint des viscosités plus élevées que la HPMC aux mêmes dosages. Dans le cas de la gomme de Welan, la viscosité est similaire dans les trois milieux soit en présence ou non des SP, quoique la viscosité est légèrement plus élevée en présence du PNS. Ceci n'est pas le cas dans le cas de la HPMC. Avec ou sans PC les viscosités sont similaires; par contre, en présence de PNS, très peu (aucun) d'effet viscosant n'a été observé.

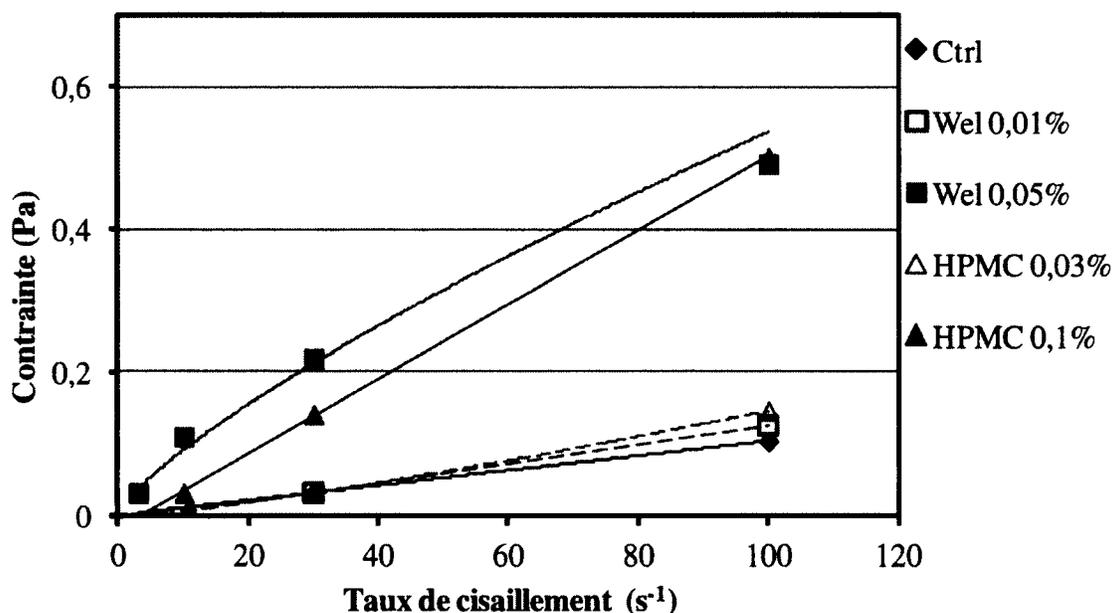


Figure 62. Rhéologie des solutions de VMA dans la chaux saturée (sans SP).

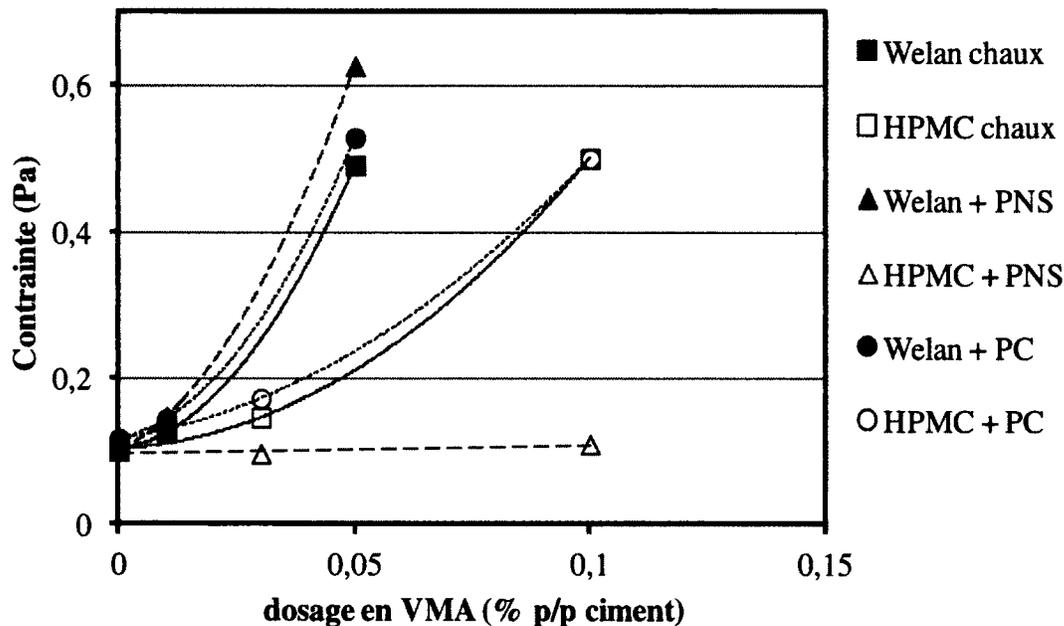


Figure 63. Effet du SP sur la viscosité des solutions de VMA dans la chaux saturée; PNS 0,6%, PC 0,135%; $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ (concentrations par rapport à la « masse de ciment » dans le mortier).

Ces résultats indiquent qu'il y a une interaction importante entre le PNS et la HPMC empêchant à cette dernière d'agir sur la viscosité du milieu. La raison de cette incompatibilité n'est pas évidente mais elle a été observée par le passé (45,46). Dans le cas de la gomme de Welan, aucune interaction n'a été mise en évidence par ces mesures pour expliquer l'incompatibilité entre la gomme de Welan et la HPMC.

4.5.4. Titration rhéologique des VMA

La prochaine étape fut un titrage « viscosimétrique » des deux VMA. Ce titrage consiste à titrer une solution de VMA en ajoutant des aliquotes de SP tout en mesurant la viscosité à chaque pas. Les résultats du titrage sont illustrés aux Figures 64 et 65 pour la gomme de Welan et la HPMC respectivement à des dosages entourant la concentration critique d'enchevêtrement (soit $\sim 10X$ le dosage dans le béton). Dans la Figure 64, les deux SP ne

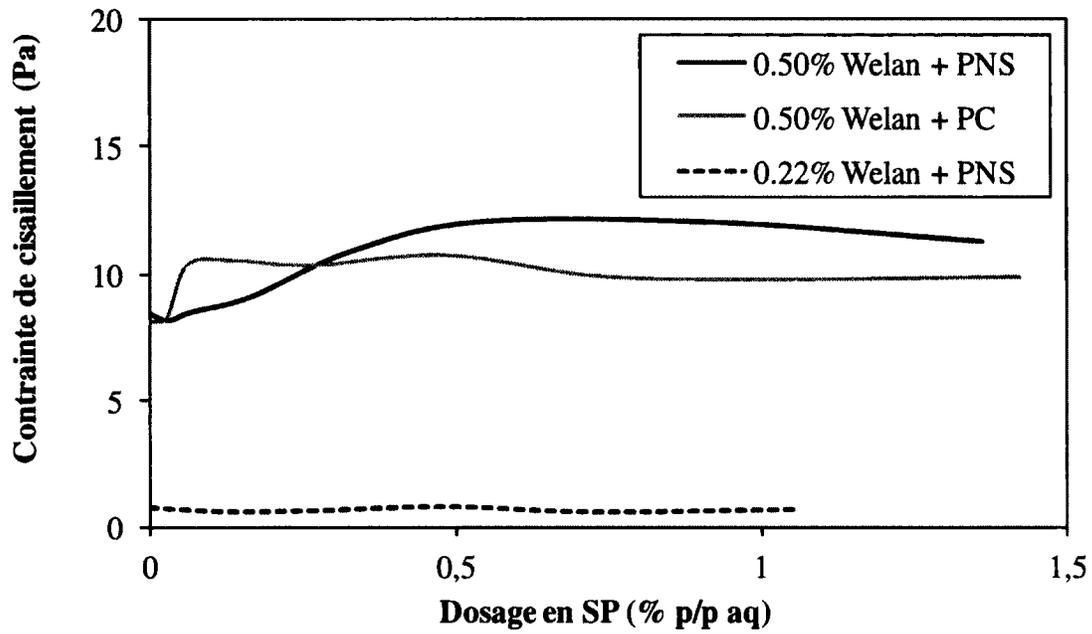


Figure 64. Influence des SP sur la viscosité de solutions de la gomme de Welan dans la chaux saturée.

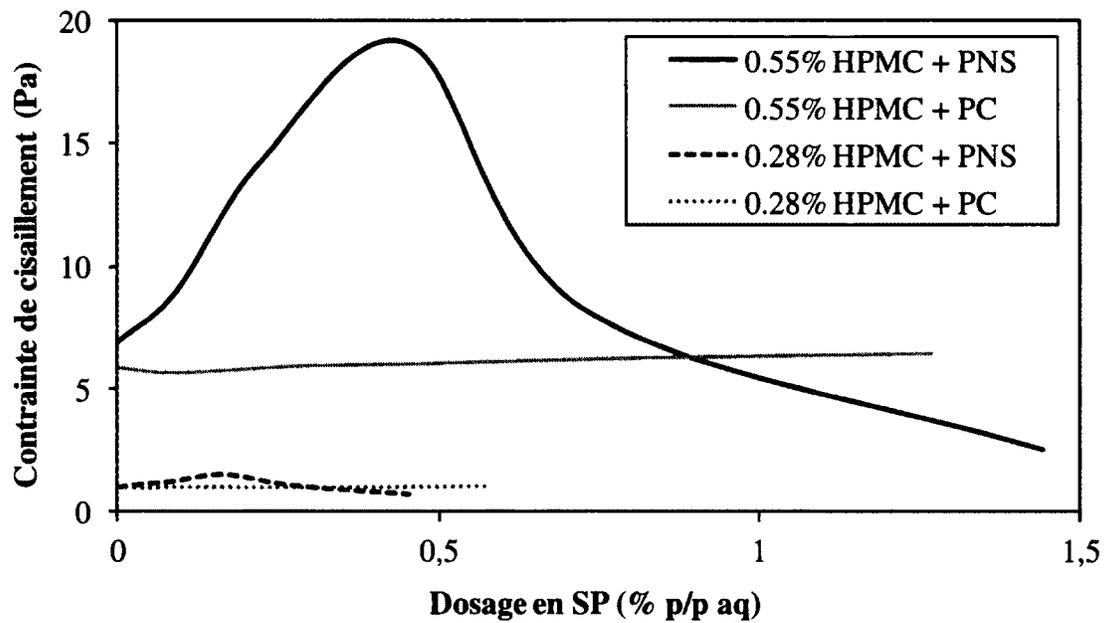


Figure 65. Influence des SP sur la viscosité de solutions de HPMC dans la chaux saturée.

semblent pas influencer significativement la viscosité des solutions de la gomme de Welan; dans les deux cas, à 0,5% de Welan, il y a des faibles variations de la viscosité en fonction du dosage en SP. Avec le PNS, la viscosité augmente légèrement entre 0 et 0,5% de PNS.

Dans le cas de la HPMC, Figure 65, le PC augmente peu la viscosité; cette augmentation est relativement négligeable et peut même être attribuée à l'incertitude de la mesure ou à la carbonatation de la chaux. Le PNS, par contre, provoque une hausse importante de la viscosité jusqu'à 0,5% (dans le cas de la solution de 0,55% HPMC) pour ensuite diminuer avec le dosage. L'augmentation de la viscosité atteint ~ 3 fois la viscosité de la solution d'origine. Cette augmentation de la viscosité est accompagnée par la formation de flocs de grande taille (Figure 66) démontrant que l'incompatibilité entre ces deux polymères est de nature chimique. Dans des conditions de pH élevé et en présence des ions de calcium, ces deux polymères s'associent pour former une masse insoluble provoquant la floculation. La nature de l'incompatibilité entre ces deux polymères devient évidente, du moins à ces concentrations élevées. Cette incompatibilité explique les observations de la Figure 63 où la HPMC a peu d'effet sur la viscosité des solutions de PNS dans la chaux saturée.

La nature de l'incompatibilité entre la gomme de Welan et le PC demeure sans explication évidente. L'hypothèse qui est avancée pour expliquer cette incompatibilité est celle d'une

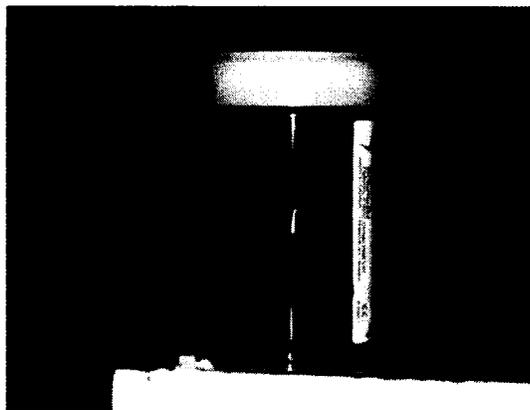


Figure 66. Floculation de la HPMC en présence de PNS; 0,55% HPMC dans la chaux saturée.

compétition entre les deux polymères pour l'adsorption sur la surface des particules. Des études au sein de l'équipe de recherche ont été effectuées sur la possible adsorption des VMA sur les particules de ciment et les particules de carbonate de calcium (47). Ces études ont démontré que les VMA s'adsorbent sur la surface des particules et de façon plus importante sur les particules de ciment. Il y a, par contre, une certaine incertitude dans les résultats qui peut être induite par l'entraînement des chaînes de polymère par les particules par un effet d'enchevêtrement; ceci peut augmenter la déplétion du VMA lors de la centrifugation. La déplétion par enchevêtrement ne sera pas constante et devrait être plus ou moins proportionnelle à la concentration en VMA. L'adsorption apparente n'était pas équivalente sur les deux types de particules indiquant qu'il y ait adsorption. Toutefois, le simple fait de centrifuger une solution de VMA diminue sa concentration en solution indiquant que le phénomène de déplétion par entraînement a probablement lieu. Cette phénomène rend incertaine la détermination de l'adsorption masquant ainsi la possibilité qu'il y ait compétition entre le SP et le VMA pour les sites d'adsorption à la surface des particules.

4.6. Effet sur la stabilité en pâte concentrée (sans SP)

La section précédente a illustré l'effet combiné d'un SP et d'un VMA et surtout les problèmes d'incompatibilité qui peuvent surgir entre certaines paires de SP-VMA. Par contre, le mode d'action des VMA n'a pas été éclairci d'avantage. La prochaine section se portera sur l'effet des VMA dans les pâtes sans SP; deux PEG de masse molaire élevée s'ajoutent comme molécules de référence aux VMA testés.

Afin de comparer l'effet de la viscosité de la solution sur la stabilité et sur le ressuage, ces VMA ont été testés aux dosages donnant la même viscosité que les solutions de 0,01; 0,03 et 0,05% (p/p ciment) de gomme de Welan, tel qu'illustré dans la Figure 67. Ces dosages correspondent à des viscosités de 2,8; 6,7 et 11,4 mPa.s (dans le cas de la gomme de Welan) et les dosages choisis pour les divers VMA sont dénombrés dans le Tableau 7. Le pouvoir

Tableau 7. Dosages en VMA utilisés dans les mesures de stabilité en pâte concentrée sans SP.

	Dosage (% cim.)		
	2,8 mPa.s	6,7 mPa.s	11,4 mPa.s
PEG 400kD	0,16	0,38	0,52
PEG 4MD	0,05	0,12	0,16
Welan	0,01	0,03	0,05

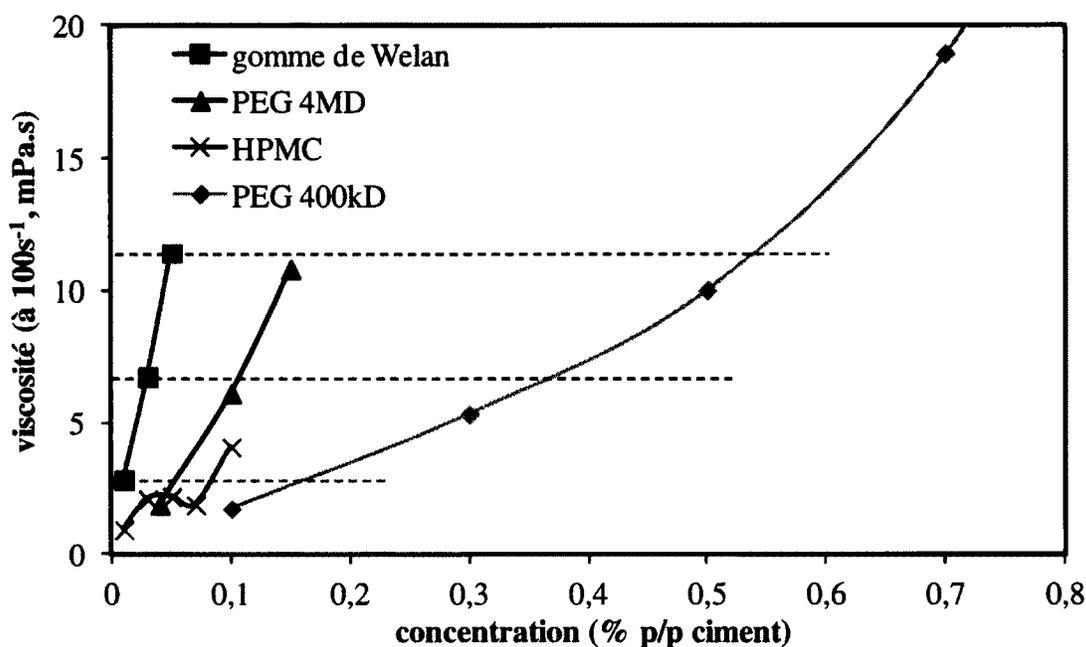


Figure 67. Détermination des dosages des divers VMA selon la viscosité de la solution (dans eau distillée); concentrations calculées par rapport au ciment pour un e/c = 0,54.

viscosant de chacun des VMA suit dans l'ordre : Welan > PEG 4MD ~ HPMC > PEG 400kD. Les dosages pour la HPMC étaient semblables au PEG 4M mais les dosages exactes n'ont pas été déterminées du à des problèmes avec les mesures avec la gomme de Welan.

La stabilité de ces mélanges est présentée dans les Figures 68 à 71 pour les trois dosages en VMA. La première figure démontre l'effet du dosage, en PEG 400kD, sur la stabilité de la

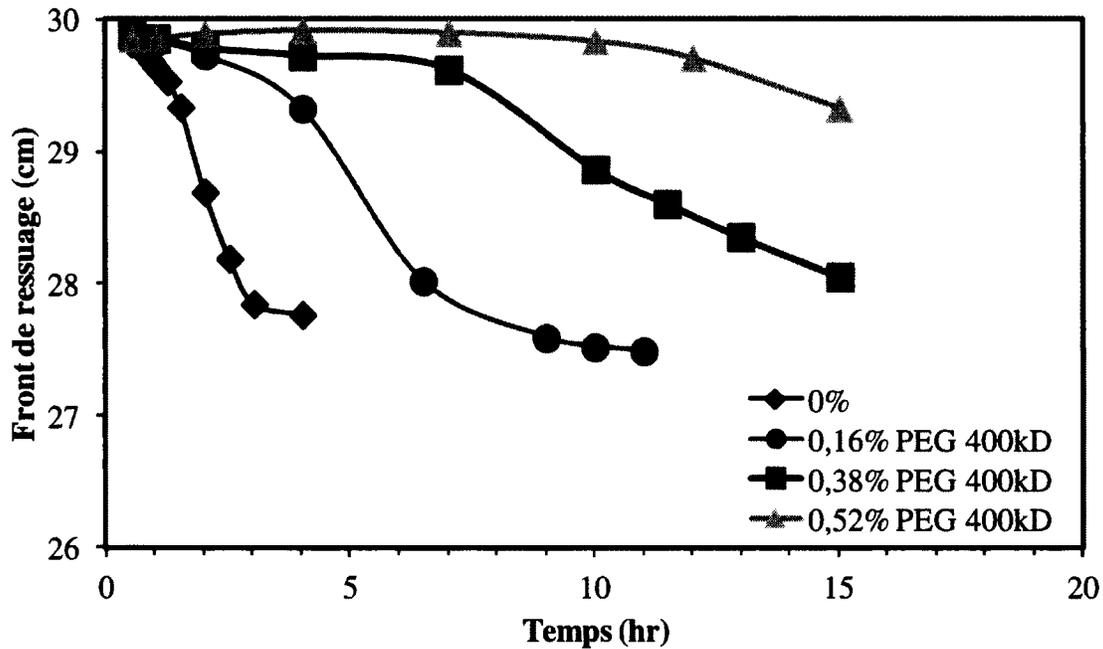


Figure 68. Effet de la viscosité de la solution sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, $e/s = 0,54$, en présence de PEG 400kD.

pâte tandis que les trois suivantes compare les VMA à une viscosité donnée. Dans la Figure 68, une augmentation du dosage en PEG 400kD diminue la vitesse de ressuage de façon significative et semble maintenir l'homogénéité de la suspension pendant ~ 10 heures à un dosage de 0,52%. Cet effet est similaire pour les deux PEG qui produisent la même stabilité aux deux premiers dosages; au troisième dosage, le PEG de 4MD apporte une stabilité accrue qui peut être attribuée à un effet d'enchevêtrement apparaissant aux dosages plus élevés; l'enchevêtrement a lieu à des dosages plus faibles pour les polymères de masse moléculaire plus élevé. Ces observations suggèrent que l'évolution de la stabilité de la suspension, soit la cinétique de ressuage et de sédimentation, est directement reliée à la viscosité de la solution suspensive.

La gomme de Welan, par contre, ne produit aucun effet sur la vitesse de ressuage ou de sédimentation et tous les mélanges sédimentent à la même vitesse que la pâte de référence sans VMA. À 0,01%, la gomme de Welan semble apporter un gain sur la stabilité à

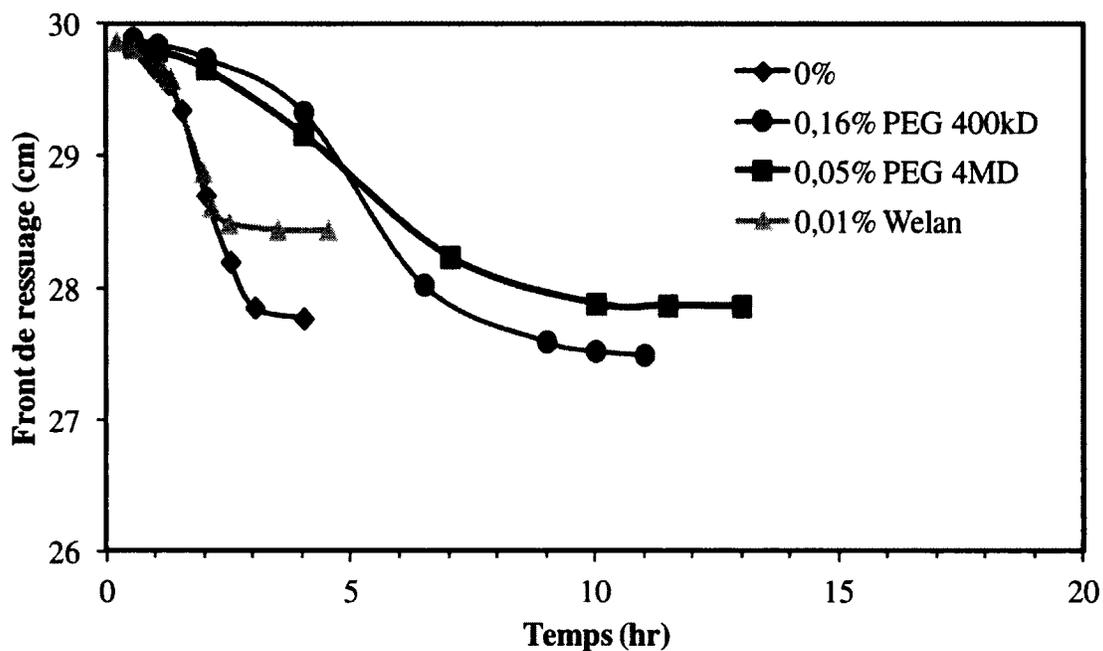


Figure 69. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 2,8 mPa.s.

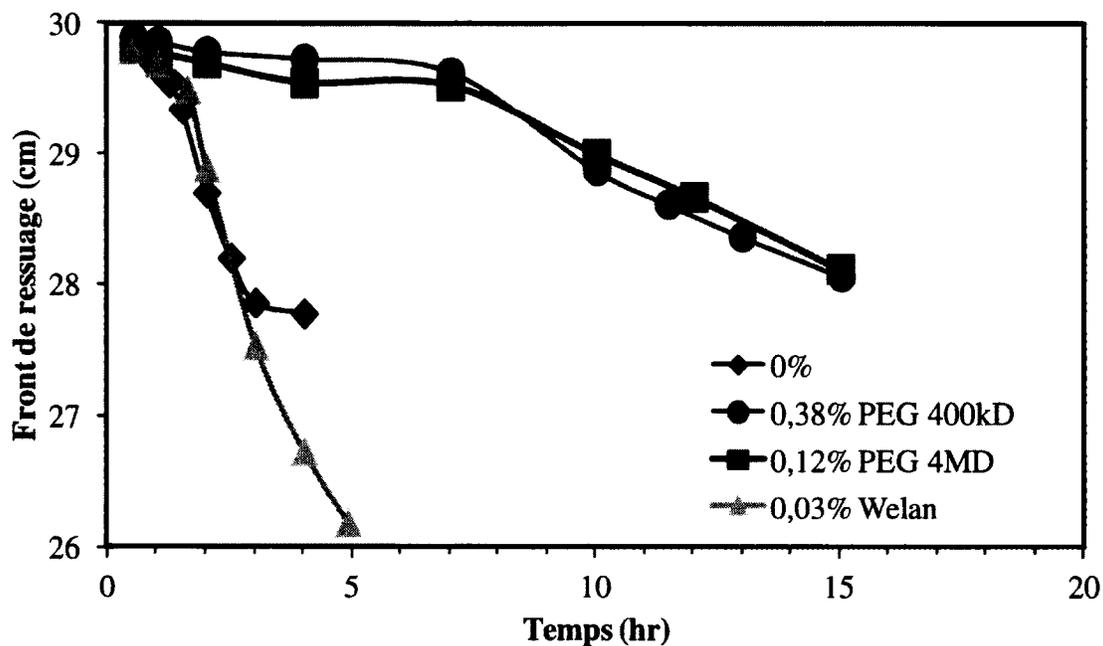


Figure 70. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 6,7 mPa.s.

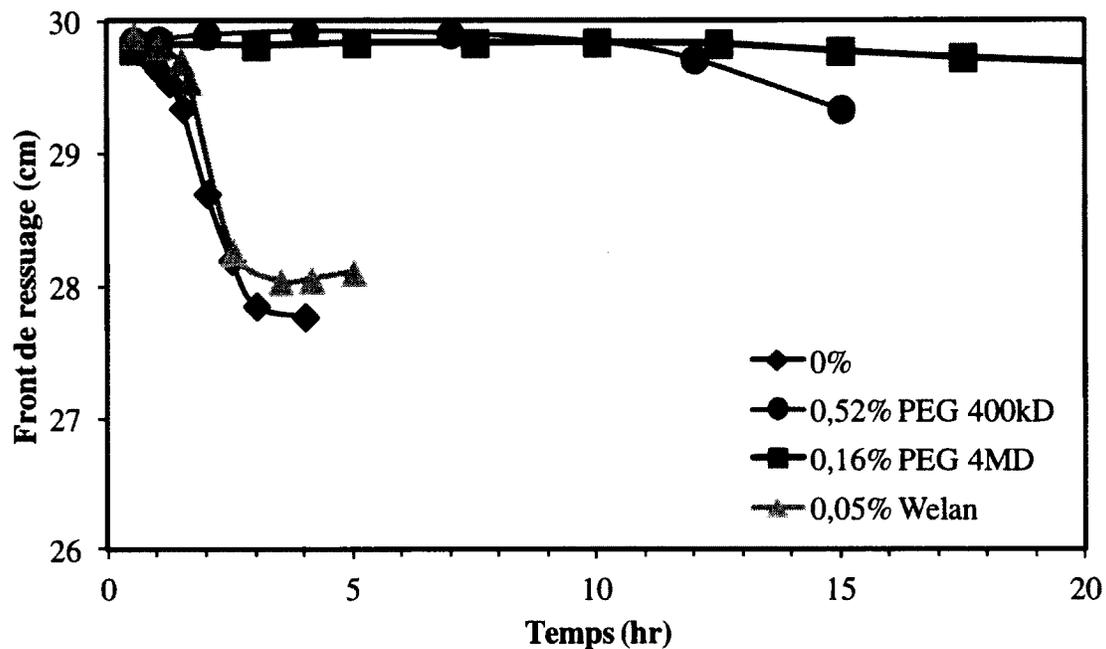


Figure 71. Effet du VMA sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium, viscosité de solution = 11,4 mPa.s.

l'équilibre mais aux dosages supérieures, aucun gain n'est mis en évidence, voir même, le ressuage à 0,03% est plus important que dans la pâte de référence.

Les résultats obtenus avec la gomme de Welan ne concordent pas avec les résultats obtenus précédemment en présence de PNS. Le comportement rhéologique a été étudié afin de mieux comprendre ces observations. La Figure 72 illustre l'effet du dosage en PEG 400kD démontrant l'effet rhéofluidifiant de ces pâtes et l'augmentation de la viscosité avec le dosage. À haut taux de cisaillement ces courbes prennent l'allure de fluides de Bingham avec une pente constante donnant la viscosité plastique. À faible taux, par contre, il devient évident que l'équation de Bingham surévalue le seuil de cisaillement et qu'il faut regarder plutôt du côté de l'équation Herschel-Bulkley pour mieux estimer le seuil de cisaillement.

La Figure 73 présente l'effet des divers VMA sur la viscosité des pâtes de carbonate de calcium à faible taux de cisaillement, 1 s^{-1} . Ce taux a été choisi afin de représenter les

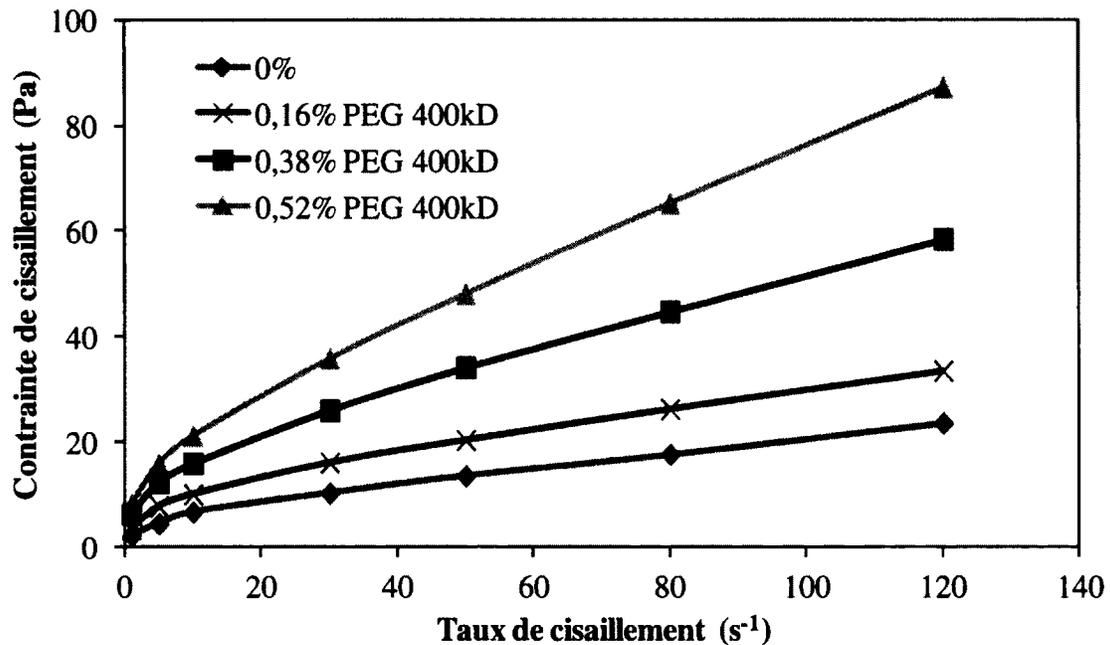


Figure 72. Effet du dosage en PEG 400kD sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium; $e/s = 0,54$, $\text{sol}^{\text{a}} \text{NaCl} \sim 15 \text{ mS/cm}$.

conditions opérant lors de la sédimentation. Les deux PEG produisent une augmentation importante de la viscosité de la pâte; le PEG 4MD produit une plus grande augmentation de la viscosité à faible dosage. La gomme de Welan, par contre, produit peu d'augmentation de la viscosité aux dosages choisis. Cet effet est mis en valeur dans la Figure 74 où la viscosité de la pâte est comparée à la viscosité de la solution d'origine. Dans cette figure, les deux PEG augmentent la viscosité de la pâte de la même façon ce qui supporte les observations obtenues lors des expériences de sédimentation. La gomme de Welan n'apporte que peu d'augmentation de la viscosité et semble être utilisée en dessous de son dosage utile; pourtant, dans les pâtes avec PNS dans la section précédente (4.5), il a été démontré qu'un dosage de 0,03% permet de doubler la viscosité plastique de la pâte de calcite et suffit pour assurer la stabilité de la pâte pendant plusieurs heures.

Au moment de faire ces mesures, le comportement de la gomme de Welan demeurait incompréhensible. Après plusieurs répétitions obtenant toujours les mêmes résultats, cette

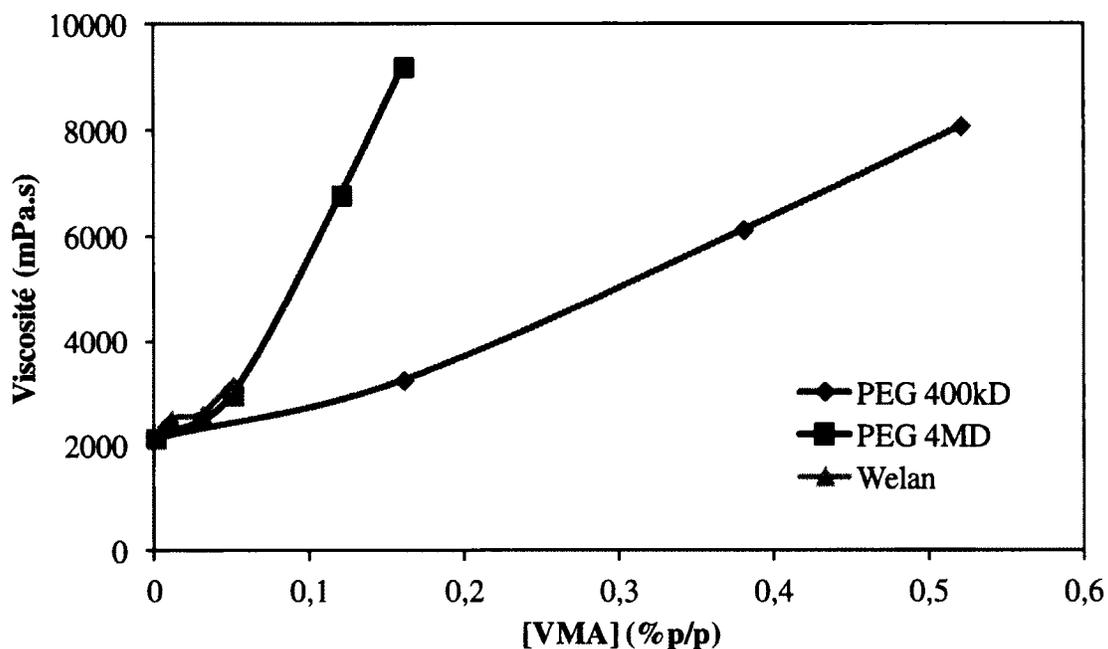


Figure 73. Effet des VMA sur la viscosité des pâtes de carbonate de calcium à faible taux de cisaillement (1 s^{-1}); $e/s = 0,54$, soln NaCl $\sim 15 \text{ mS/cm}$.

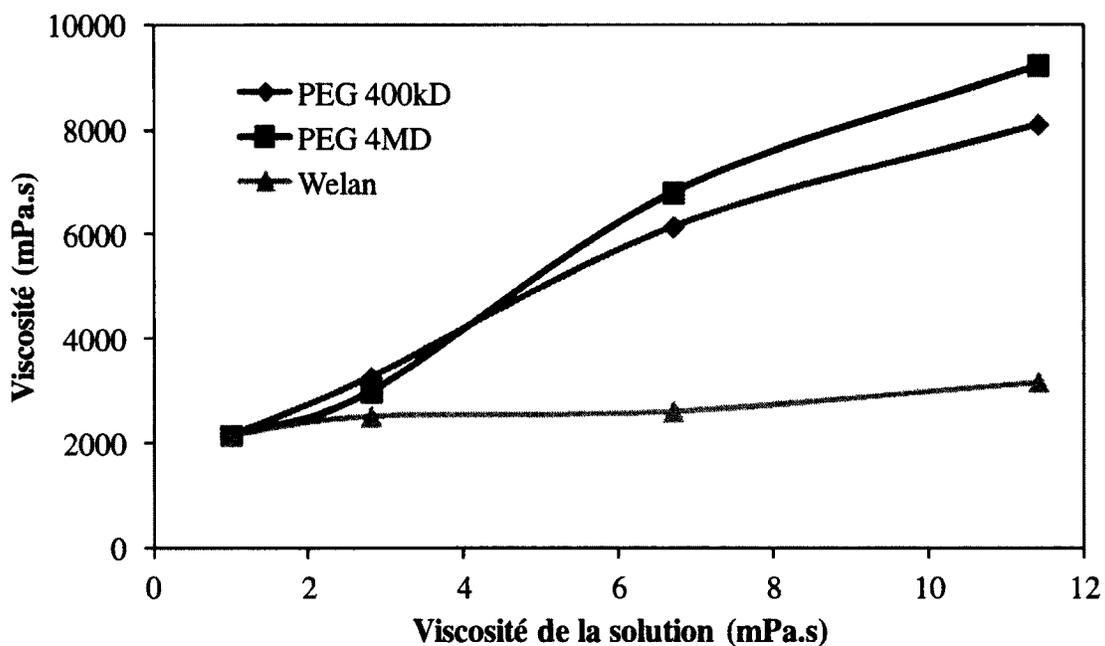


Figure 74. Comparaison de l'effet de la viscosité de solution d'un VMA sur la viscosité de la pâte de carbonate de calcium; solution : eau distillé; pâte : $e/s = 0,54$, solⁿ NaCl $\sim 15 \text{ mS/cm}$.

piste a été mise de côté afin d'étudier le comportement des VMA en milieu dilué. Il est important à noter, par contre, que la viscosité des solutions de VMA a été déterminée dans l'eau distillée et non pas dans le même milieu que les pâtes. L'effet de cette différence est important et sera démontré dans la section suivante.

4.7. Effet sur la sédimentation en milieu dilué

Suite à l'échec présumé des mesures dans les pâtes concentrées sans SP, une nouvelle série de mesures a été entamée pour tenter de comprendre le mode d'action des VMA. Le choix de milieu dilué fait suite aux observations visuelles décrites au début du chapitre quant aux variations dans le volume de sédiment obtenu avec les divers VMA lors des expériences préliminaires.

Ces mesures visent à évaluer l'effet des VMA sur la vitesse de sédimentation de suspensions de carbonate de calcium lorsque la concentration de particules est relativement faible. La concentration choisie, $l/s = 2$ (soit 33,3 %p/p ou 15,6 %v/v) permet l'étude des phénomènes de sédimentation lorsque les particules peuvent sédimenter librement (relativement aux pâtes concentrées) tout en permettant le suivi de la sédimentation par les mesures de conductivité. Puisque cette méthode mesure la fraction volumique de la solution, il faut que les variations en concentration soient suffisamment grandes afin de bien déterminer les fronts de sédimentation et de ressuage. Cette concentration n'élimine pas les interactions particule-particule mais diminue les phénomènes de sédimentation concertée observés dans les pâtes concentrées.

4.7.1. Viscosité de solutions suspensives

Les systèmes étudiés visaient une viscosité de la solution de 5 mPa.s soit dans une solution de NaCl avec une conductivité de ~ 15 mS/cm soit dans une solution saturée en chaux auquel du NaCl a été ajouté pour atteindre la même conductivité. La viscosité des solutions des VMA sont présentés aux Figures 75 et 76 pour les solutions salines et de chaux saturée

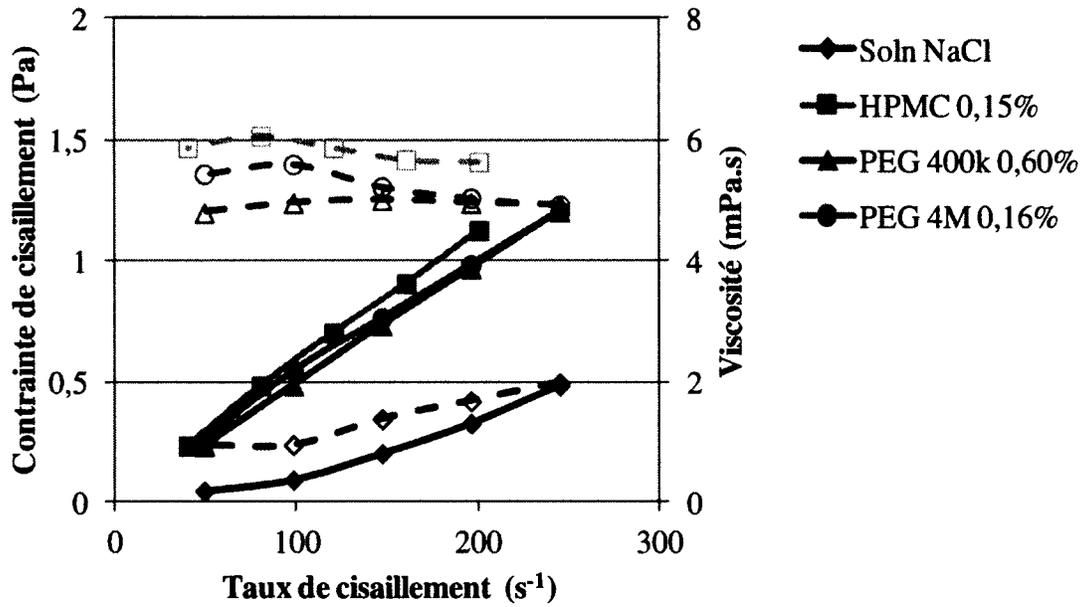


Figure 75. Rhéologie des VMA en solution saline; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.

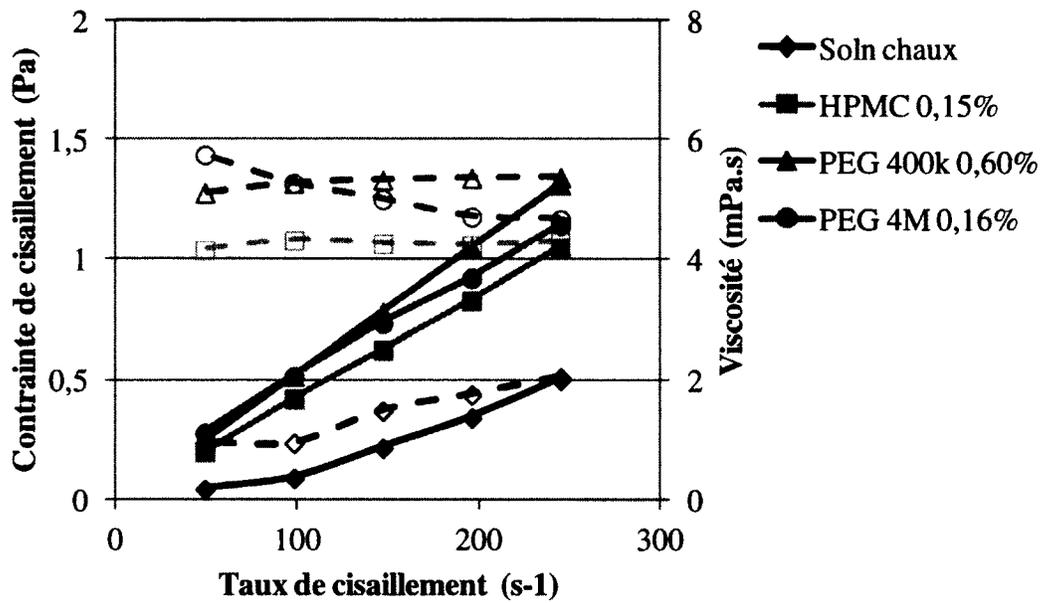


Figure 76. Rhéologie des VMA dans la chaux saturée; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.

respectivement. Dans le cas de HPMC et des deux PEG, les solutions ayant une viscosité proche de 5 mPa.s ont un comportement quasi-newtonien; la solution de PEG 4M 0,16 est légèrement rhéofluidifiante.

Lorsque délayé en solution de chaux, la HPMC produit une viscosité inférieure à celle obtenue à pH neutre, 4 versus 6 mPa.s. Aux dosages étudiés, les deux PEG ne semblent pas être affectés par le changement de pH ni par la présence des ions Ca^{2+} .

La gomme de Welan donne un comportement plus complexe, tel qu'illustré dans la Figure 77. Les solutions de gomme de Welan sont plus rhéofluidifiantes que les autres VMA. Lorsque dissoute (dispersée) dans l'eau distillée, 0,04% de Welan produit une viscosité autour de 5 mPa.s. Lorsque la force ionique augmente, avec l'ajout de NaCl, la viscosité diminue. Il faut donc mettre plus de gomme de Welan dans ces solutions mais avec l'augmentation de la concentration, ces solutions deviennent plus rhéofluidifiants rendant le choix de concentration plus complexe. Idéalement, il faut que toutes les solutions aient une viscosité de 5 mPa.s aux conditions de l'expérience de sédimentation.

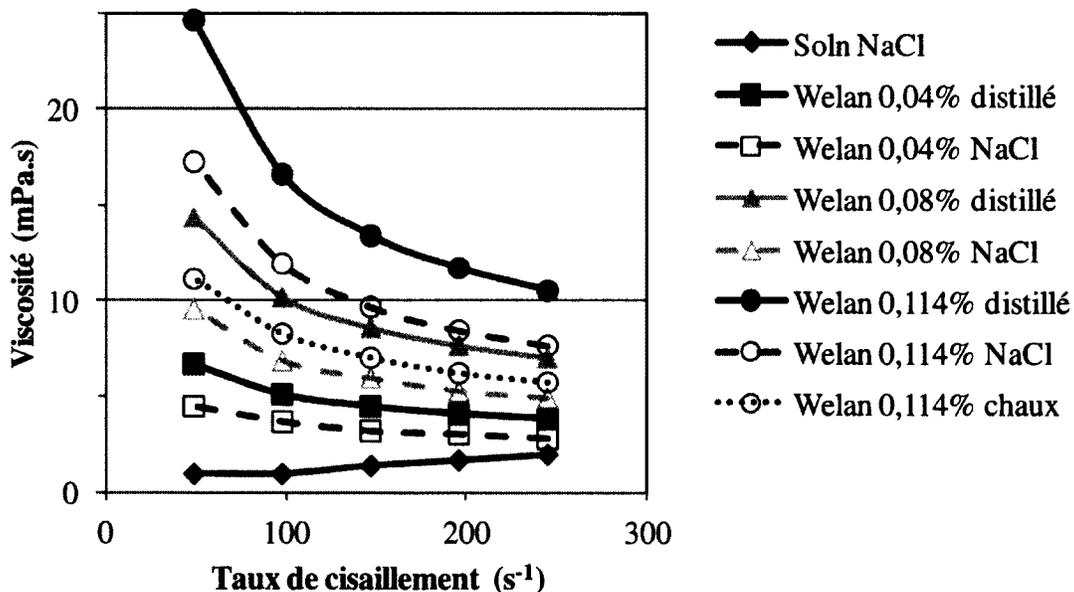


Figure 77. Effet de la nature de la solution sur la rhéologie de solutions de gomme de Welan.

Selon la taille des particules, on peut estimer que le taux de cisaillement devrait être de l'ordre de 10^{-2} s^{-1} ou moins (48); par contre l'incertitude des mesures de viscosité augmente au fur et à mesure que le taux de cisaillement diminue. Des essais en oscillation ont été réalisés mais ceux-ci n'ont donné aucun résultat valable à des concentrations en VMA inférieures à 0,2%. Les résultats obtenus avec la gomme de Welan seront considérés à part.

Ces résultats démontrent que la force ionique a une forte influence sur le pouvoir viscosant de la gomme de Welan; effet qui n'a pas été observé lorsque le pH de la matrice a été changé dans la section 4.2. Effectivement, les forces ioniques des solutions de NaOH et de chaux saturée utilisées lors des mesures de gonflement étaient de l'ordre de 0,02 et 0,07 mol/L respectivement; la force ionique de solutions étudiées ici est plutôt de l'ordre de 0,17 mol/L. Cette différence n'est pas très grande mais semble être assez importante pour affecter la conformation du polymère. Il est possible que la force ionique plus élevée « écrante » les charges du polymère produisant un plus grand repliement du polymère, ainsi abaissant la viscosité de la solution. Une autre possibilité est une diminution de l'hydratation du polymère par un effet de relargage ce qui causera une diminution du rayon hydrodynamique du polymère ainsi que son effet sur la viscosité.

4.7.2. Viscosité des suspensions de carbonate de calcium

Lorsque ces solutions sont additionnées de carbonate de calcium, à un rapport l/s = 2, la viscosité augmente et ces suspensions démontrent un certain caractère rhéofluidifiant avec peu ou aucun seuil de cisaillement que ce soit avec ou sans VMA. Ces résultats sont illustrés dans les Figures 78 et 79 pour les suspensions des trois VMA dans NaCl et la chaux saturée respectivement. Les deux PEG démontrent les mêmes tendances dans les solutions salines et de chaux saturée quoique le PEG 4M semble augmenter plus la viscosité que le PEG 400k par rapport aux solutions ayant à peu près la même viscosité (voir même la viscosité de solution de PEG 4M était légèrement inférieure à celle du 400k aux taux de cisaillement élevés). La viscosité de ces suspensions tend vers 15-20 mPa.s versus 5-7 mPa.s pour la

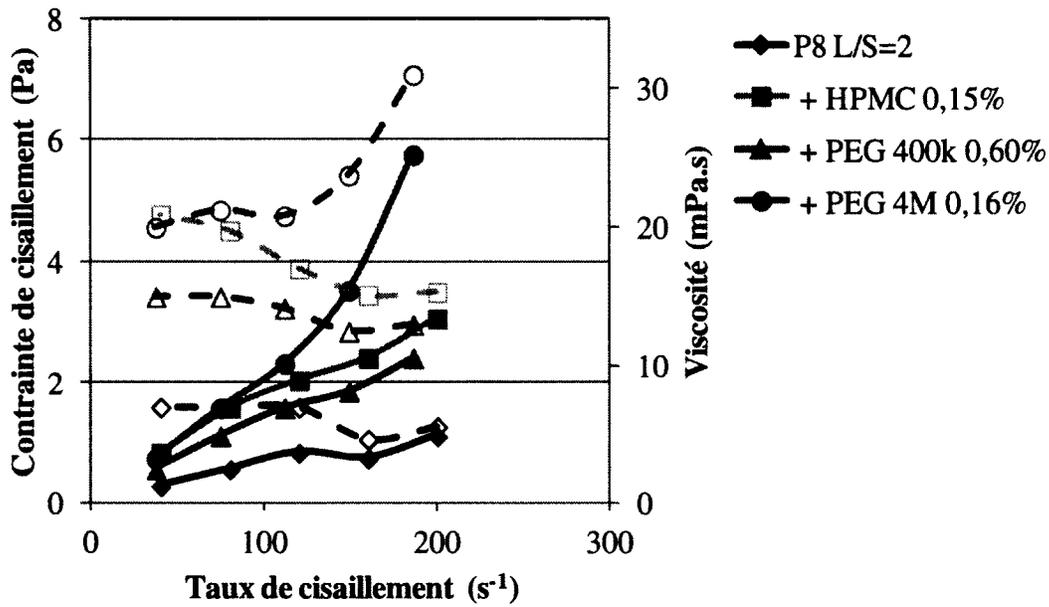


Figure 78. Effet de VMA sur la viscosité de suspensions de CaCO₃; l/s = 2, NaCl 15 mS/cm; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.

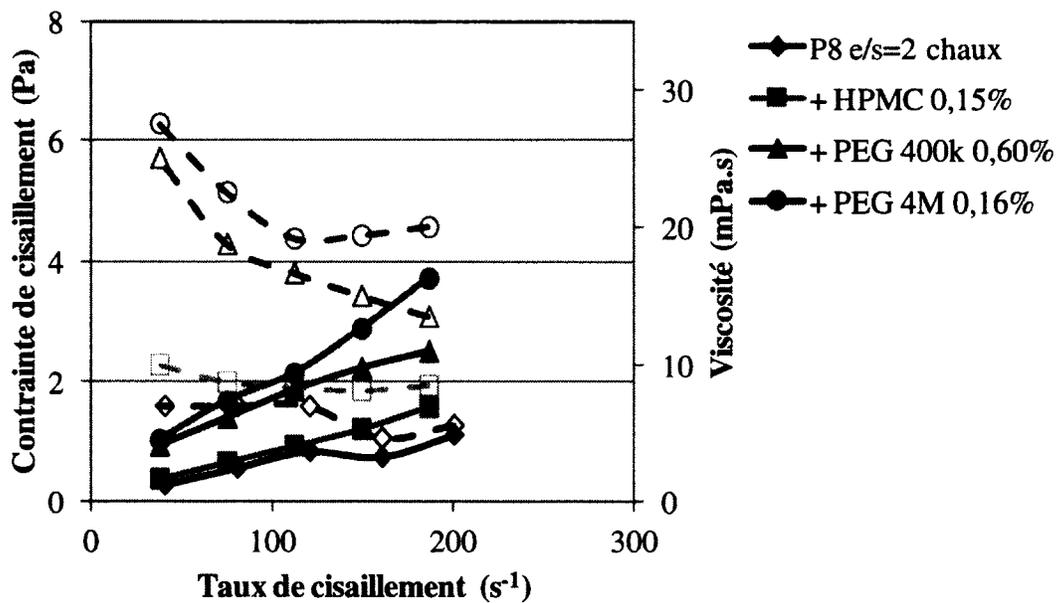


Figure 79. Effet de VMA sur la viscosité de suspensions de CaCO₃; l/s = 2, chaux saturée + NaCl 15 mS/cm; traits pleins : contrainte de cisaillement; tirets : viscosité.

suspension sans VMA. Il est à noter que la pâte contenant le PEG 4M était difficile à mesurer aux taux de cisaillements élevés; le rotor, qui normalement tourne sur lui-même (rotation simple), sortait de son axe de rotation suivant un mouvement planétaire (rotation + orbite) et frottait sur la paroi de la cellule donnant des résultats de viscosité beaucoup plus élevés que la réalité. Ces résultats ont été supprimés et c'est la courbe ascendante qui est présentée à la place de la courbe descendante. Ce phénomène s'est produit avec deux échantillonnages du même mélange et avec deux géométries de mesure et semble donc être reproductible. La cause de cette perturbation peut être due à la formation de flocons de carbonate avec des amas de polymère mal solubilisé ou à un phénomène d'élasticité induit par la taille des polymères. Ces deux phénomènes pourront induire un effet rhéoépaississant et ont visiblement perturbé la mesure de viscosité.

Les suspensions contenant de la HPMC ne présentent pas la même viscosité selon la nature de la solution. En solution saline, 0,148% de HPMC produit une suspension ayant une viscosité entre 15 et 20 mPa.s selon le taux de cisaillement; dans la chaux saturée la même quantité de HPMC ne produit qu'une viscosité de 10 mPa.s. Cette différence peut être due à diverses causes : la viscosité de départ de la solution de HPMC dans la chaux saturée est légèrement inférieure à celle dans la solution saline; une interaction polymère-particule accrue en présence d'ions Ca^{2+} et/ou un pH élevé ce qui peut diminuer l'efficacité du polymère comme VMA. La baisse de la viscosité de la solution de départ peut être due soit à des problèmes lors du mélange causant une baisse de la concentration du polymère dans cette solution, soit à un effet combiné du pH et des ions Ca^{2+} causant un repliement accentué du polymère. À la fin de l'expérience, quelques grumeaux ont été observés au fond du bol du mélangeur suggérant qu'il y avait potentiellement un problème de floculation des particules à pH élevé et en présence d'ions Ca^{2+} .

Avec la gomme de Welan, Figure 80, la viscosité des suspensions augmentent avec la concentration en gomme, tel qu'observé pour la viscosité des solutions; il est à noter toutefois, que ces solutions sont beaucoup plus concentrées que celles utilisées dans les pâtes

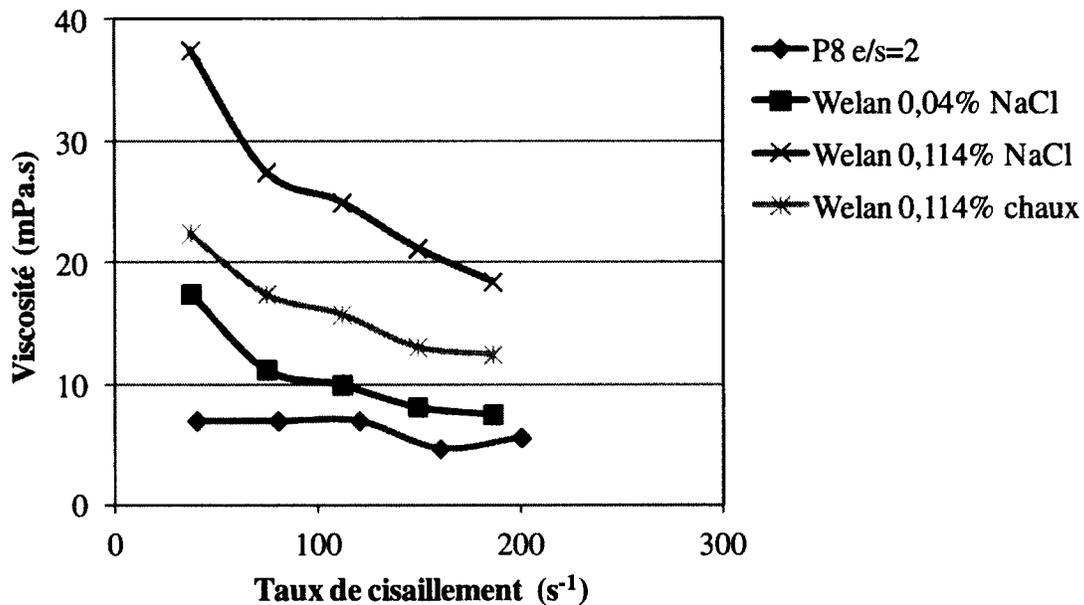


Figure 80. Effet de la gomme de Welan sur la viscosité des suspensions de $CaCO_3$; $CaCO_3$; $l/s = 2$, NaCl ou chaux saturée + NaCl 15 mS/cm.

concentrées. Dans la chaux saturée la viscosité de la suspension est inférieure à celle de la suspension saline. Il est à noter aussi que ces suspensions présentent des grumeaux suggérant la floculation des particules due probablement à un pontage des particules par la gomme de Welan. Néanmoins, la viscosité de la suspension saline contenant 0,114% de Welan est nettement au-dessus de la viscosité de suspensions obtenues avec les autres VMA suggérant que cette suspension devrait présenter une meilleure stabilité. La suspension contenant 0,08% de gomme ou celle dans la chaux saturée avec 0,114% présentent des viscosités semblables aux autres VMA et devrait donc avoir une stabilité similaire à ceux-ci.

4.7.3. Stabilité des suspensions de carbonate de calcium ($l/s = 2$)

Ces systèmes sont, par leur nature, très instables; les particules n'ayant pas l'appui de leurs voisins proches pour freiner leur sédimentation. Néanmoins, tel qu'illustré par l'indice de stabilité à la Figure 81, la présence de VMA peut ralentir, de façon significative, les processus de sédimentation et de ressuage.

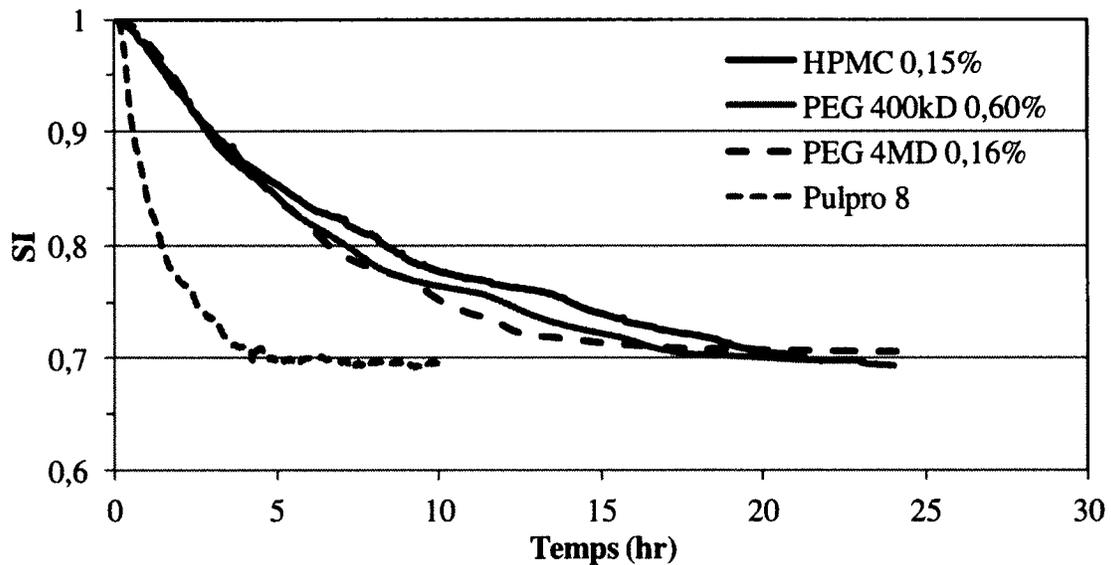


Figure 81. Effet des VMA sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, $\text{NaCl } 15 \text{ mS/cm}$

Dans les suspensions salines, les trois premiers VMA ralentissent la sédimentation de la même façon sans toutefois diminuer le volume de ressuage final. Sans VMA la séparation des phases s'effectue sur une période de 5 heures, par contre avec un VMA ce processus s'étale sur une période de 20 à 25 heures. Les faibles différences en viscosité, soit des solutions, soit des suspensions, ne sont pas reflétés dans la stabilité de ces suspensions indiquant qu'aux faibles taux de cisaillement ces différences étaient négligeables.

Dans la chaux saturée, les deux PEG gardent le même pouvoir stabilisant, par contre la HPMC perd toute son influence, voir même que la vitesse de sédimentation semble avoir été accélérée au début de l'expérience (voir Figure 82). Les résultats de viscosité des suspensions ont démontré que la viscosité de la suspension contenant la HPMC chute en présence de la chaux, mais ceci n'explique pas l'accélération de la sédimentation par rapport au mélange sans VMA puisque la viscosité de la suspension avec HPMC est légèrement supérieure à celle sans VMA. Ceci s'expliquerait par une agglomération plus importante des particules de carbonate en présence de la HPMC et de la chaux. Effectivement, des grumeaux ont été observés au fond du bol du mélangeur supportant l'hypothèse de l'agglomération. Cette agglomération augmente la taille des particules accélérant ainsi la sédimentation.

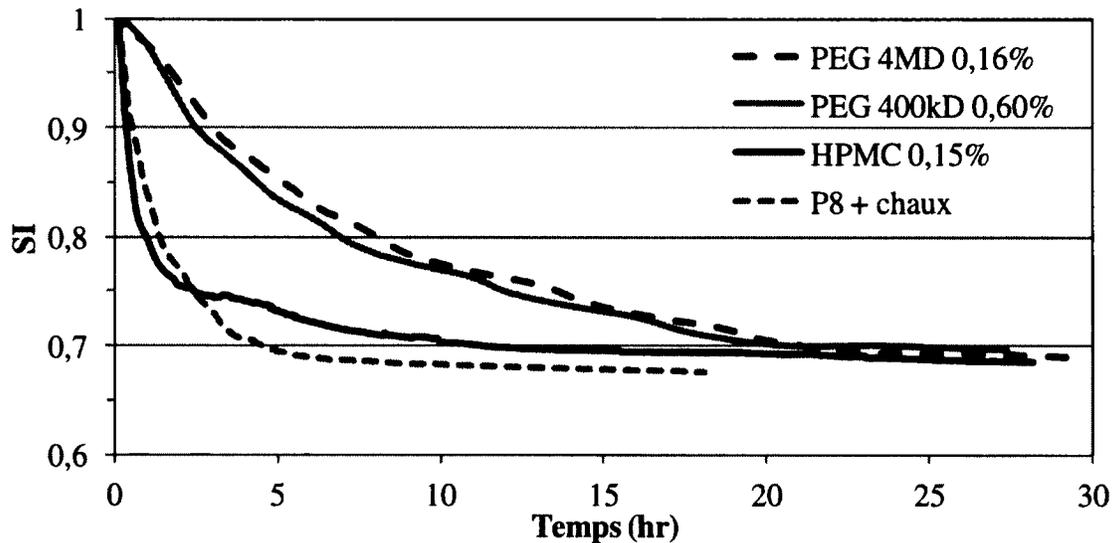


Figure 82. Effet des VMA sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, chaux + NaCl 15 mS/cm.

Dans le cas de la gomme de Welan, on peut observer à la fois la chute de la viscosité des solutions et des suspensions due à la force ionique élevée et à l'agglomération des particules et ceci en absence et en présence de chaux saturée. L'effet sur la stabilité est illustré à la Figure 83 où la plupart des mélanges sédimentent plus rapidement que le contrôle. Seules les expériences effectuées avec 0,08 et 0,114% de gomme de Welan en solution saline peuvent améliorer la stabilité de la suspension. Dans le cas de la solution contenant 0,114% Welan, une bonne stabilité ($SI \sim 1$) est maintenue pendant plus de 5 heures. Par la suite, la sédimentation s'étale sur 70 heures. Malgré l'agglomération des particules, la viscosité relativement élevée de cette solution de Welan, ainsi que celle de la suspension, ralentit de façon significative la sédimentation des particules.

Les courbes de stabilité démontrent une légère augmentation de la stabilité à l'équilibre des suspensions contenant 0,114% de gomme de Welan par rapport au contrôle et par rapport aux autres VMA, $SI = 0,75$ vs $0,7$. Ce phénomène peut s'expliquer par deux causes : le seuil de cisaillement ou la floculation. Effectivement ces solutions semblent démontrer un seuil de cisaillement, mais la suspension dans la chaux saturée a un seuil du même ordre que la

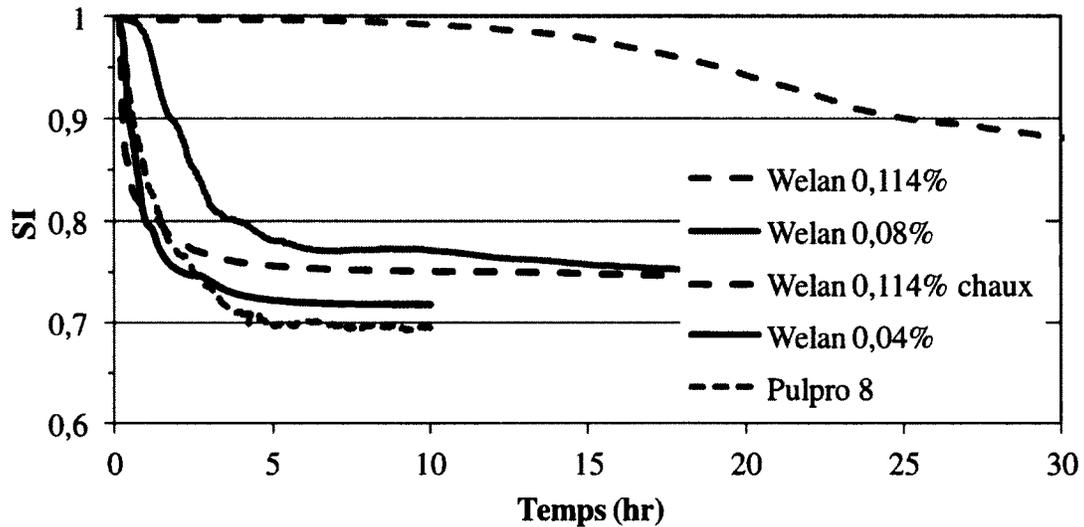


Figure 83. Effet de la gomme de Welan sur la stabilité des suspensions de CaCO_3 ; $l/s = 2$, NaCl ou chaux + NaCl 15 mS/cm

suspension avec 0.04% de gomme de Welan et les suspensions de PEG dans la chaux, soit $\sim 0,5$ Pa. De plus, le seuil devrait plutôt empêcher le début de la sédimentation et non pas l'arrêter à moins que le seuil ait augmenté au cours de l'expérience. La floculation ou l'agglomération, par contre, peut augmenter le volume du sédiment, tel qu'observé dans les essais préliminaires à la Figure 35. Un volume plus important des particules aura comme effet de piéger la solution entre les particules diminuant ainsi l'écart des fractions volumiques peu importe la vitesse de la sédimentation. Ces résultats concordent avec les observations de Aïtcin *et al* qui démontraient qu'un dispersant (SP) pouvait augmenter la compaction du sédiment lorsque la floculation est empêché (49). La dispersion empêche les particules de s'adhérer ensemble lors du premier contact permettant aux particules de glisser les uns sur les autres et trouver des positions de compaction maximale.

Ces résultats suggèrent que la gomme de Welan s'adsorbe sur les particules de calcite et forme des ponts entre les particules créant des agglomérats plus grands. Ceci va à l'encontre du but de son utilisation puisqu'on cherche à diminuer l'agrégation avec un superplastifiant et simplement ralentir ou empêcher la ségrégation à l'aide du VMA.

4.7.4. Interaction PNS – gomme de Welan dans les suspensions en milieu dilué

La dernière série d'expériences combinera à nouveau le PNS à la gomme de Welan afin de démontrer l'utilité de la gomme de Welan comme VMA dans les pâtes de carbonate de calcium et l'importance du choix de superplastifiants. De nouvelles pâtes ont été préparées où la gomme de Welan est ajouté à une solution contenant la quantité appropriée de PNS, soit 0,025%, afin de donner un ratio de 0,05% de PNS par rapport au carbonate une fois mélangé avec celui-ci; ce dosage est le même utilisé dans les pâtes concentrées avec SP.

La Figure 84 illustre l'effet de la force ionique sur le pouvoir viscosant de la gomme de Welan. Tel qu'observé ci-haut, à la Figure 80, l'ajout de sel dans les solutions de gomme de Welan réduit la viscosité de la solution. L'augmentation de la concentration en VMA permet toutefois d'augmenter la viscosité. Le PNS ne semble pas avoir d'effet ni sur la viscosité ni sur l'effet rhéofluidifiant de la gomme, tel qu'illustré dans la Figure 85. Les quantités de PNS ajoutées ne semblent pas influencer, non plus, la viscosité de la solution sans gomme de Welan.

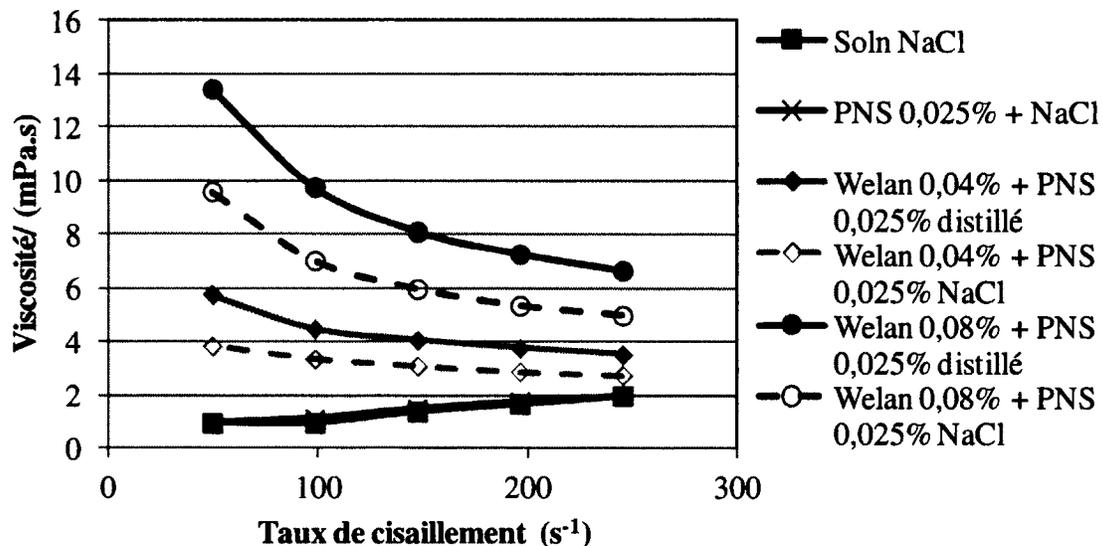


Figure 84. Effet de la nature de la solution sur la rhéologie des solutions de gomme de Welan et PNS; 0,025% PNS.

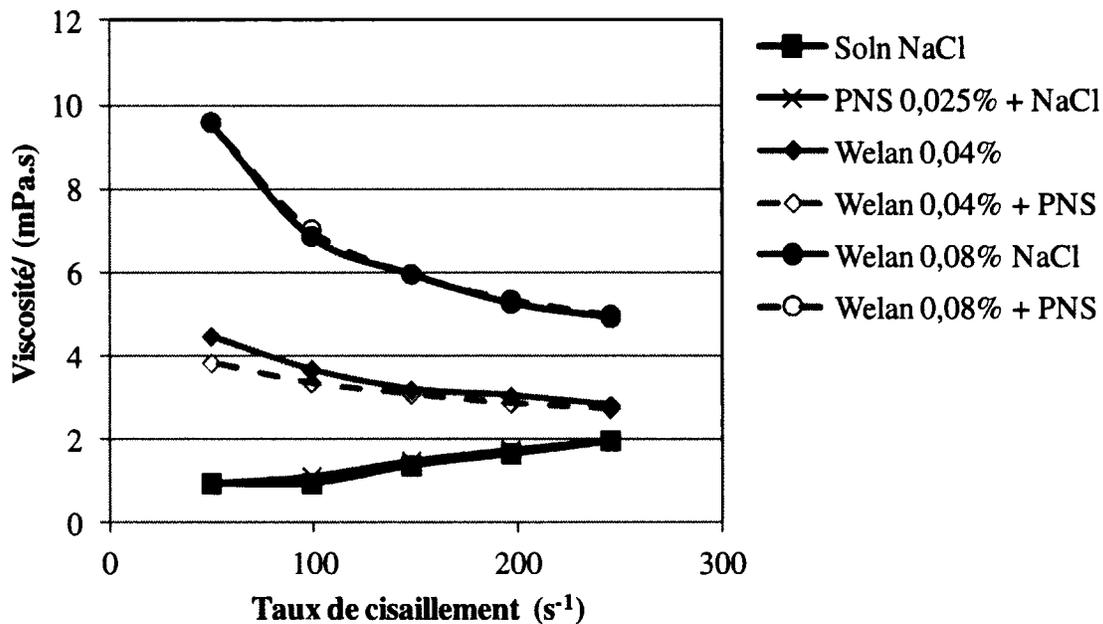


Figure 85. Effet de PNS sur la rhéologie des solutions de gomme de Welan; NaCl 15 mS/cm.

Lorsque la calcite est ajoutée, la viscosité des suspensions augmente. Cette augmentation est moins importante pour la pâte de carbonate avec PNS et pour celle contenant 0,04% de gomme de Welan + PNS (voir Figure 86). L'ajout de PNS à la suspension de référence baisse la viscosité de la pâte; ceci est probablement dû à la défloculation des particules libérant la solution qui peut y être piégée et rendant la forme des particules plus régulière (36,37). La baisse de viscosité due à l'ajout de PNS devrait accélérer la sédimentation par contre une défloculation aura l'effet contraire.

La Figure 87 illustre l'effet de l'ajout de PNS dans les diverses suspensions avec la gomme de Welan. Aux faibles dosages, l'ajout de PNS diminue la viscosité de la solution et la suspension contenant 0,04% de gomme de Welan + PNS présente la même viscosité que la suspension de référence sans PNS. Sur la base de la viscosité, les deux suspensions devraient présenter des courbes de sédimentation similaires. Par contre, s'il y a une défloculation induite par le PNS, la suspension de gomme de Welan devrait présenter une meilleure stabilité dans le temps. Les suspensions contenant 0,08% de gomme présentent la même

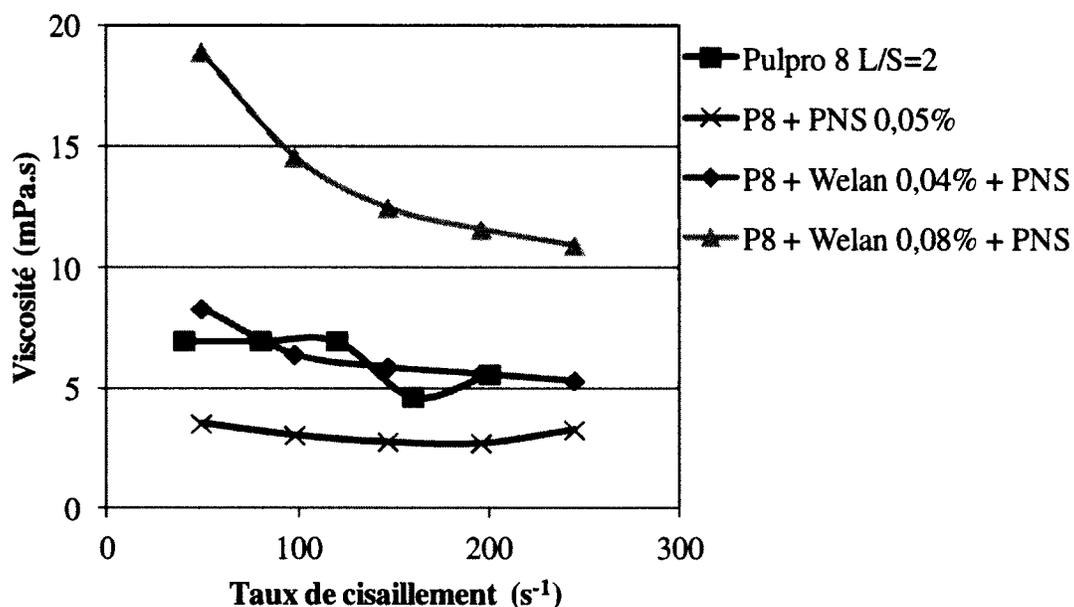


Figure 86. Effet de la gomme de Welan sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium en présence de PNS; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment.

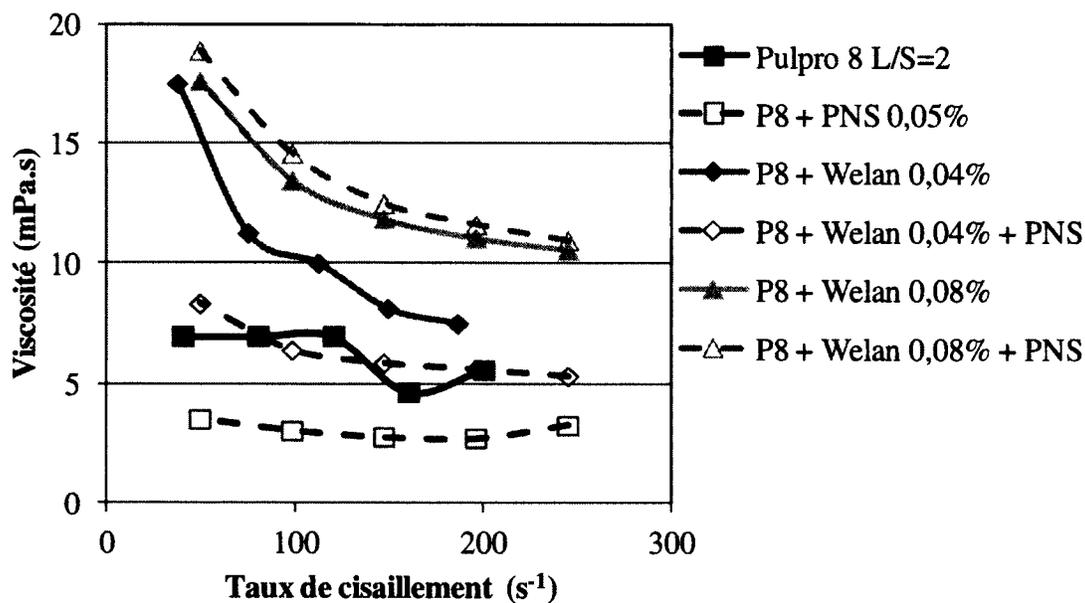


Figure 87. Effet du PNS sur la rhéologie de pâtes de carbonate de calcium en présence de la gomme de Welan; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment.

viscosité avec ou sans PNS; s'il y a une défloculation induite par le PNS, ce dernier devrait sédimenter plus lentement.

L'effet de la gomme de Welan sur la stabilité des pâtes de calcite en présence de PNS est présenté dans la Figure 88. Cette figure démontre que l'ajout de PNS à la suspension de référence a peu d'influence sur la vitesse de sédimentation mais augmente le volume de ressuage à l'équilibre. La diminution du volume de sédiment a déjà été démontrée lors de mesures de sédimentation de suspensions de ciment (49) mais habituellement cette diminution est accompagnée par un ralentissement de la sédimentation. Les mesures cités sont, par contre, très diluées ayant une $e/s = 20$ et l'ajout de PNS a un effet négligeable sur la viscosité de la solution suspensive.

L'ajout de 0,04% de gomme de Welan à la suspension contenant du PNS diminue légèrement la vitesse de sédimentation mais augmente le volume de sédiment à l'équilibre. Cette dernière observation indique que la gomme de Welan provoque la floculation des particules de calcite malgré la présence de PNS. L'augmentation du dosage en gomme de Welan

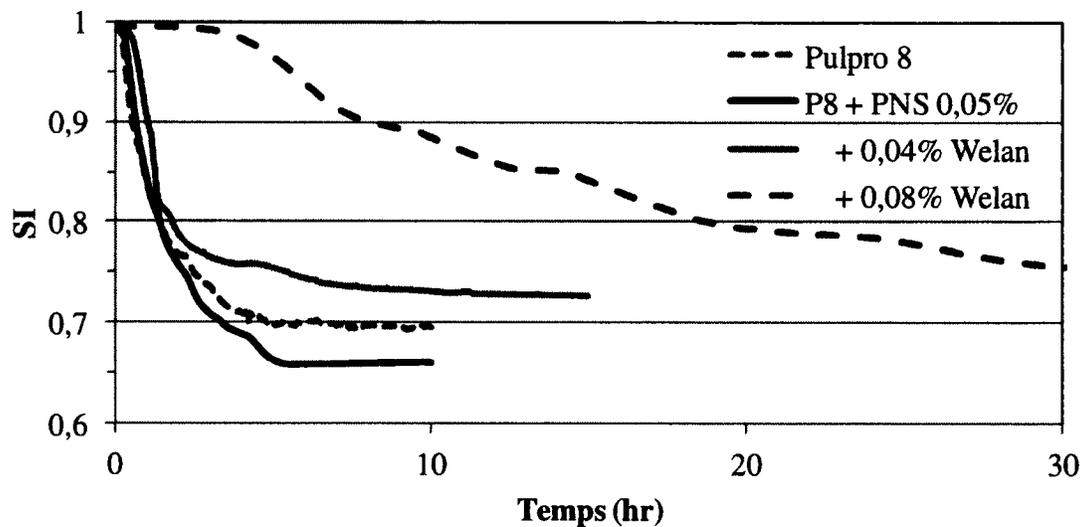


Figure 88. Effet de la gomme de Welan sur la stabilité de pâtes de carbonate de calcium en présence de PNS; $e/s = 2$, PNS = 0,05% p/p ciment, NaCl 15 mS/cm.

jusqu'à 0,08% provoque une nette augmentation de la stabilité avec une suspension relativement homogène sur une période de trois heures; la stabilité à l'équilibre, par contre, ne change pas par rapport à la suspension sans PNS. Chaque ajout de la gomme de Welan augmente le volume du sédiment et ce malgré la présence de PNS.

Les résultats présentés à la Figure 89 démontrent que l'ajout de PNS en présence de la gomme de Welan ralentit la sédimentation sans pour autant affecter le volume de sédiment. Par contre, sans gomme de Welan, l'ajout de PNS diminue le volume de sédiment mais n'influence pas sur la vitesse de sédimentation. Dans les deux cas, ces résultats démontrent que le PNS sert à défloculer les particules de calcite. Sans gomme de Welan, le PNS empêche les particules de s'agglomérer par un effet combiné de répulsions électrostatique et stérique. En présence de la gomme de Welan, le PNS doit s'adsorber plus fortement et diminue l'adsorption de la gomme l'empêchant de floculer massivement les particules. Toutefois, la concentration en PNS est relativement faible; elle est à la limite de saturer la surface des particules de carbonate de calcium (35). Dans ce cas, il est probable que le PNS diminue l'adsorption de la gomme de Welan mais pas suffisamment pour empêcher la

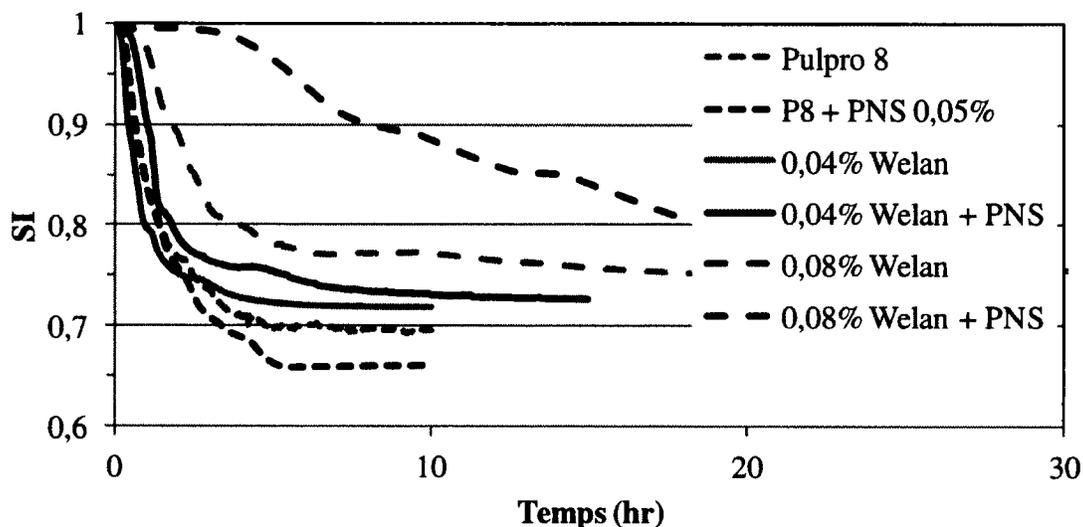


Figure 89. Effet du PNS sur la stabilité de suspensions de carbonate de calcium; $e/s = 2$, PNS = 0,05%, NaCl 15 mS/cm.

floculation partielle des particules ni la croissance de cette floculation en fonction du dosage en gomme de Welan.

4.8. Observations générales

Des deux superplastifiants, c'est le PNS qui s'adsorbe le plus fortement (35). Cela pourra permettre au PNS de disloquer une partie de la gomme de Welan de la surface des particules, empêchant ainsi une floculation délétère. Le PC, par contre, s'adsorbe beaucoup moins fortement que le PNS et ne peut probablement pas déplacer suffisamment la gomme de Welan pour empêcher la floculation. Cette paire est désignée incompatible non pas à cause d'une mauvaise interaction mais par manque de compétition. Malgré la compétition entre le PNS et la gomme de Welan, cette dernière agit quand même sur le seuil de cisaillement de la pâte indiquant probablement qu'il y a toujours une floculation des particules et surtout une formation d'un réseau tridimensionnel limitant le libre mouvement des particules. La gomme de Welan agit à la fois sur la viscosité et le seuil de cisaillement.

Le PEG et la HPMC s'adsorbent peu et faiblement comparativement aux SP et donc ne compétitionnent pas ou peu pour la surface des particules (50). Ces VMA agissent surtout sur la viscosité de la solution et, en présence du SP approprié, influencent peu le seuil de cisaillement de la suspension ou de la pâte. Dans le cas du couple PC-HPMC, il existe une forte interaction provoquant la floculation des deux polymères rendant ce mélange inefficace comme stabilisateur de la pâte.

Aux fractions volumiques étudiées, toutes les suspensions sédimentent selon le mode de sédimentation entravée (hormis l'étude préliminaire avec $e/s = 20$); les particules sédimentent en masse et la solution de ressuage est relativement claire. L'ajout d'un dispersant ou d'un VMA ne semble pas avoir d'effet sur ces phénomènes, du moins pas dans les conditions étudiées.

CONCLUSION

Des agents viscosants sont utilisés dans plusieurs industries incluant la pharmaceutique, l'alimentaire ainsi que la construction. De nombreux produits desservent ces industries, rendant difficile, parfois, le choix d'un produit pour une application donnée. Aussi, selon l'application, l'objectif visé peut être de maintenir l'homogénéité (stabilité), d'obtenir une texture donnée ou de contrôler l'écoulement comme dans le cas de peintures et autres revêtements.

L'industrie du béton est particulière puisque les systèmes cimentaires sont réactifs et que la solution interstitielle constitue un milieu agressif. Effectivement, le milieu comporte un pH élevé et la présence d'ions multivalents. Un pH élevé peut provoquer l'hydrolyse des polymères viscosants et les ions multivalents peuvent les précipiter. Le premier choix d'un VMA se portera donc sur sa compatibilité avec la solution interstitielle. Des VMA étudiés, plusieurs comportaient des groupements carboxylates qui étaient incompatibles avec la présence d'ions de calcium; les gommes par contre, malgré la présence de groupements carboxylates, semblent être compatibles avec ce milieu. Il est à noter toutefois, que la viscosité de la gomme de Welan peut être influencée par la force ionique de la solution. Les gommes de Diutan et de Xanthane n'ont pas été testées dans toutes les solutions mais ne semblent pas être affectées par la présence d'ions Ca^{2+} ; le Diutan peut être favorablement affecté par le pH. La HPMC semble être insensible au pH et à la force ionique mais présente une perte de viscosité en présence de Ca^{2+} . Seuls les PEG ont présentés une viscosité constante peu importe le milieu dans lesquels ils se trouvent (à l'intérieure des limites de l'étude).

Un deuxième critère pour le choix de VMA est sa compatibilité avec les autres adjuvants dans le mélange. La compatibilité avec des superplastifiants a été observée dans cette étude démontrant que les couples PNS-HPMC et PC-Welan peuvent être incompatible. Dans le premier cas les deux polymères sont incompatibles et flocculent ensemble. Pour corriger ce problème il faut, soit choisir un paire compatible, soit ajouter un additif qui complexe un des

polymères et ainsi prévient la floculation. Dans le deuxième cas il y a probablement compétition entre les polymères pour l'adsorption sur la surface des grains de ciment. Si le VMA s'adsorbe en trop grande quantité il y aura floculation et baisse de la viscosité de la solution; le VMA perdra ainsi son efficacité comme agent stabilisant et provoque aussi une sédimentation accrue des particules. Ce problème devrait être corrigé en augmentant l'adsorption du SP, par exemple en ajoutant des groupements de sulfonate ou de sulfate sur le polymère.

Les SP ne sont pas les seuls additifs à être incorporés dans le béton et il faut examiner chacun des additifs dans le mélange afin de déceler des incompatibilités potentielles. L'incompatibilité peut être vérifiée en testant les additifs deux par deux et en les ajoutant successivement ce qui peut être un exercice long et ardu. De l'autre côté, une meilleure compréhension des modes d'action des divers adjuvants permet d'éviter tout conflit entre les additifs et de choisir les meilleurs produits pour l'application donnée.

La compréhension du mode d'action des VMA demeure toujours incomplète malgré le fait que les VMA ont été le sujet de plusieurs articles. Cette étude, quoi que non définitive, a réussi à faire avancer les connaissances dans ce domaine.

Mode d'action

Tous les VMA étudiés augmentent la viscosité de la solution de la même manière que la plupart des polymères, soit par les effets hydrodynamiques : les polymères gonflent sous l'effet de la solvation ce qui augmente le rayon hydrodynamique des chaînes et ainsi la viscosité. Quand la concentration en polymère est suffisamment élevée il y a aussi enchevêtrement des chaînes, augmentant la friction ce qui augmente la résistance à l'écoulement du fluide. Dans cette étude, la concentration critique d'enchevêtrement est nettement au-dessus des concentrations en VMA utilisées; par contre aux taux de charges élevés cette concentration critique semble diminuer même si la concentration en solution des polymères reste constante.

Ces deux modes d'action sont universels à tous les polymères auxquels s'ajoute un phénomène de formation de gel quand les concentrations sont suffisamment élevées. Les charges présentes sur certains polymères, ainsi que l'association quasi-cristalline d'autres polymères, peuvent créer une structure à longue portée qui peut gélifier la solution. Dans le cas de la gomme de Welan la thermodynamique favorise la formation du gel au point d'exclure la solution en excès et créer une zone gelée au sein de la solution; la synérèse. Cette gélification se produit par association et auto-assemblage de chaînes de polymères pour former une structure tridimensionnelle. La gélification a été observée à concentration élevée et après de longues périodes de repos ce qui suggère que ce phénomène n'aie pas eu lieu dans l'échelle de temps d'une expérience de sédimentation. Par contre, à l'instar de la concentration critique d'enchevêtrement, elle pourra apparaître en présence d'une haute teneur en particules en suspension.

L'exception notable est l'amidon modifié qui ne semble pas se faire solvater ni solubiliser dans les diverses solutions étudiées. L'AM nécessite un dosage élevé (~3%) avant d'augmenter significativement la viscosité de la solution.

À ces phénomènes hydrodynamiques s'ajoutent la possibilité d'interactions polymère-particule. La gomme de Welan démontre une forte tendance à s'adsorber sur la surface des grains de ciment et de carbonate de calcium. Sans compétition, ce VMA s'adsorbe de façon trop importante provoquant la floculation des particules par pontage et ainsi la sédimentation accéléré du système. En présence d'un compétiteur qui s'adsorbe plus fortement, le PNS par exemple, cette adsorption est atténuée et il y a moins de pontage particule-particule; le système devient plus stable et il y a moins d'évidence de floculation.

La HPMC semble s'adsorber aussi mais moins fortement que la gomme de Welan. Elle est déplaçable par les deux SP et l'adsorption sur le carbonate de calcium est moins importante à pH plus faible (~10) que dans la chaux saturée. Ceci suggère que l'adsorption est véhiculée

par des charges sur le polymère; à pH 10 la HPMC demeure plutôt neutre, par contre à pH 12,5 elle devient chargée négativement. Cette charge permet l'adsorption du polymère sur la particule chargée négativement, vraisemblablement par pontage via les ions Ca^{2+} .

Effet sur la rhéologie des pâtes

L'action primaire des VMA est d'augmenter la viscosité de la solution; ceci augmente directement la viscosité de la pâte. À prime à bord, des solutions ayant la même viscosité produiront des pâtes d'une viscosité donnée. L'augmentation de la viscosité entre la solution et la pâte est régie par des phénomènes de perturbation des lamelles d'écoulement et peut être prédite par des équations semblables à celle de Krieger et Dougherty.

Les déviations observées dans cette étude sont dues principalement à l'adsorption du VMA sur les particules. Si l'adsorption d'une molécule se fait sur plusieurs particules (pontage) il y aura formation d'un réseau reliant plusieurs particules ce qui empêchera le libre mouvement de celles-ci. Pour permettre l'écoulement, il faut briser le lien entre les particules. Il y aura donc formation d'un seuil de cisaillement. Les gommes de Welan et de Diutan augmentent significativement le seuil de cisaillement. La HPMC s'adsorbe moins et a un moindre effet sur le seuil de cisaillement. Les PEG semblent n'avoir aucun effet sur le seuil et donc sont présumés non adsorbants. L'amidon modifié a un effet sur le seuil qui est intermédiaire aux deux autres types de VMA; la raison pour cet effet n'a pas été élucidée dans cette étude mais elle pourrait être attribuée à un phénomène d'adsorption (rétention) d'eau ce qui diminuerait le e/c effectif et rapprocherait les particules les unes des autres créant plus de contacts particule-particule.

Il a été démontré que l'amidon modifié augmente aussi le seuil de cisaillement sans pour autant augmenter la viscosité plastique (Bingham) de la pâte.

Effet sur la sédimentation

Le premier effet des VMA sur la sédimentation est de la ralentir. La viscosité de la solution

est accrue ce qui ralentit la vitesse de sédimentation. En présence de particules non-réactives, telles la calcite, la présence d'un VMA affecte peu la position des fronts de sédimentation et de ressuage à l'équilibre; la sédimentation continue à une vitesse moindre jusqu'à ce que les particules soient toutes empilées. Par contre, dans une pâte de ciment, les réactions d'hydratation créent une structure à travers la suspension ce qui fige les particules en place après quelques heures seulement (35). Si la viscosité est suffisamment élevée, il n'y aura pas de ressuage notable et le mélange restera homogène. Tel a été le cas observé avec les divers VMA en présence d'un superplastifiant : soit 0,03% de la gomme de Welan ou 0,07% de HPMC. Si on considère seulement les premières heures de l'expérience (~10) on peut constater que des pâtes de carbonate de calcium peuvent être stabilisées avec des dosages élevés en PEG : 0,5% de PEG 400kD ou 0,16% de PEG 4MD. Même avec un rapport liquide-solide très élevé, $l/s = 2$, des pâtes de carbonate de calcium ont été stabilisées pendant plusieurs heures avec 0,1% de la gomme de Welan.

Dans l'absence de réactions pour limiter la sédimentation, il peut être noté que les VMA qui s'adsorbent fortement semblent diminuer le ressuage. Cet effet, observé avec la gomme de Welan est surtout dû à la floculation des particules; l'eau de ressuage demeure piégée à travers les floes.

Perspectives

Il reste plusieurs aspects du mode d'action des VMA à investiguer et plusieurs ont déjà commencé à être étudiés. Une des premières avenues à étudier est le mode d'action des amidons modifiés. Ceux-ci semblent affecter le seuil de cisaillement ainsi que la thixotropie de la pâte sans pour autant affecter la viscosité plastique. Ils n'influencent que peu la viscosité de la solution et ne semble pas avoir d'effet stabilisateur dans les pâtes de carbonate de calcium jusqu'à un e/s de 0,5. Toutefois, des expériences réalisées dans des pâtes de ciment et dans les bétons démontrent que l'AM peut améliorer la stabilité et empêcher le ressuage. De toute évidence il faut la présence d'un ou des composants du ciment pour activer l'AM; il reste à déterminer lesquels.

Un deuxième aspect à étudier est la thixotropie. La thixotropie reflète la structuration et la déstructuration du système en fonction du temps. Au repos, il y a structuration à travers l'agrégation et la formation d'un gel (à partir des polymères ou des produits d'hydratation); avec le cisaillement, cette structure est défaire selon l'importance et la durée du cisaillement. Plusieurs chercheurs ont commencé à étudier ce phénomène en se servant de diverses méthodes sans arriver à un consensus sur la méthodologie à prendre (51-53). Plusieurs méthodes se basent sur une mesure rhéologique après divers temps de repos (51). Une autre méthode évalue la structuration en mesurant la perte de pression qui s'exerce aux parois du coffrage (52).

La plupart de ces études visent à déterminer dans quelles circonstances il y a plus ou moins de thixotropie mais le défi reste à déterminer et ensuite à prédire la façon dont les adjuvants peuvent l'affecter.

Un troisième facteur à étudier est l'adsorption compétitive des polymères. La plupart de ces produits n'absorbent pas dans l'UV et ne sont quantifiables que par des méthodes générales comme l'indice de réfraction ou le dosage du carbone organique total. Il est donc difficile d'établir des isothermes d'adsorption quand il y a deux adjuvants ou plus dans la solution puisque ces méthodes ne sont pas en mesure de les différencier. Dans le cas des superplastifiants et des VMA il s'agit de polymères dont la taille diffère d'un ordre de grandeur ou plus. Ces produits seraient différenciables et quantifiables par la chromatographie d'exclusion stérique; cette méthode sépare les macromolécules selon leur taille et non leur affinité. Dans les bonnes conditions il sera possible de séparer les types de produit et, de plus, déterminer quelles fractions de chacun des polymères sont préférentiellement adsorbées. Une telle étude permettrait de confirmer certaines affirmations de ce travail et aiderait à choisir ou élaborer les produits appropriés pour fabriquer des bétons ayant les propriétés désirés et qui soient surtout plus durables.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 P.-C. AÏTCIN, *Les liants hydrauliques*, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Qc (2001).
- 2 *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*: 4th Ed, P.C. Hewlett Ed., John Wiley and Sons, New York, N.Y., 1053p (1998).
- 3 *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology*, 2nd Edition, V.S. Ramachandran, Éd., Noyes Publications, Park Ridge, N.J., 1153p (1995).
- 4 S. MINDESS et J.F. YOUNG, *Concrete*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 671p (1981).
- 5 H.F.W. TAYLOR, *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 475p (1990).
- 6 E. NICOLAS, *Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires / superplastifiants*, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré et Université du Luxembourg, 207p. (2010).
- 7 E.B. NELSON, B. VIDICK ET M. MICHAUX, *Well cementing*, S.E. Services, Houston (1990).
- 8 S.H. KOSMATKA, b. KERKHOFF, W.C. PANARESE, N.F. MacLEOD ET R.J. McGRATH, *Design and control of concrete mixtures*, EB101, 7^{em} edition, Cement Association of Canada, Ottawa, 368p (2002)
- 9 A. MEYER, Experiences in the Use of Superplasticizers in Germany, *Superplasticizers in Concrete*, American Concrete Institute, Special Publication SP-62, p. 31-48 (1978).
- 10 R. FLATT et P. BOWEN, Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for nonideal electrolytes, *Cem. Concr. Res.*, **33**, p. 781-791 (2003).
- 11 J.B. BAUSSANT, Nouvelles méthodes d'étude de la formation d'hydrates des ciments – Applications à l'analyse de l'effet d'adjuvants organiques, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 194p. (1990).
- 12 N. MIKANOVIC, *Intéraction superplastifiant-ciment durant l'hydratation initiale*, Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 121p. (2001).
- 13 I.C.M. DEA, Industrial polysaccharides, *Pure & Appl. Chem.*, 61 (7) 1315-1322, 1989.

- 14 J.N. BEMILLER, Gums, dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 18 pp. (2005).
- 15 *Methocel Cellulose Ethers – Technical Handbook*, The DOW Chemical Co, 32 pp. (2002)
- 16 Citation dans P. COUSSOT et J.-L. GROSSIORD, *Comprendre la Rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*, EDP Sciences, Les Ulis, France, p.10 (2001).
- 17 “The mountains melted from before the Lord” ... , dans *Judges 5:5*, Holy Bible, King James Version, The World Publishing Company, Cleveland
- 18 H.A. BARNES, J.F. HUTTON ET K. WALTERS, *An Introduction to Rheology*, Rheology series 3, Elsevier Science, Amsterdam, 209 pp. (1989).
- 19 B.J. EDWARDS, D.J. KEEFER et C.W. RENEAU, An Examination of the Shear-Thickening Behavior of High Molecular Weight Polymers Dissolved in Low-Viscosity Newtonian Solvents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, p. 1714-1735 (2002)
- 20 D.H. EVERETT, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, London, 243p. (1988).
- 21 ASTM Standard C143/C143M, 2012, "Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete", ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C0143_C0143M-12, www.astm.org (2012).
- 22 D.L. KANTRO, Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste. A miniature slump test, *Cem. Concr. Aggreg.*, **2**, p. 95–102 (1980)
- 23 K.H. KHAYAT et A. YAHIA, Effect of welan gum-high-range water reducer combinations on rheology of cement grout, *ACI Mater. J.*, **94**, 365-372 (1997)
- 24 M. SONEBI, Rheological properties of grouts with viscosity modifying agents as diutan gum and welan gum incorporating pulverised fly ash, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1609-1618 (2006).
- 25 K.H. KHAYAT, Effects of antiwashout admixtures on fresh concrete properties, *ACI Mater. J.*, **92**, 164-171 (1995).
- 26 A. MECHAYMECH, *Effet des viscosants sur la rheology et la stabilité des systèmes cimentaires fluides*, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 291p. (2010).

- 27 J. TERPSTRA, Stabilizing low-viscous self-compacting concrete, *Proceedings of the 2nd North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete and of the 4th Int. RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Hanley Wood, Addison, 47-53 (2005)
- 28 J. TERPSTRA, Thixotropy-enhancing agents for stabilization of SCC and earth moist concrete, *Proceedings of the 5th International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete - SCC2007*, PRO 054, RILEM Publications SARL, 869-874, 2007.
- 29 R. M PASHLEY et M.E. KARAMAN, *Applied Colloid and Surface Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 200 pp (2004).
- 30 L. SVAROVSKY, Sedimentation, dans *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 24 pp. (2006).
- 31 M. PALERMO et E.L. THACKSTON, Flocculent Settling above Zone Settling Interface, *J. Environ. Eng.*, **114**, p. 770-783 (1988).
- 32 P. DIPLAS et A.N. PAPANICOLAOU, Batch Analysis of Slurries in Zone Settling Regime, *J. Environ. Eng.*, **123**, 659-667 (1997).
- 33 J.F. RICHARDSON et W.N. ZAKI, Sedimentation and fluidisation. Part 1., *Instn. Chem. Engrs.-- Trans.*, **32**, p.35-53 (1954).
- 34 G.B. WALLIS, *One dimensional Two Phase Flow*, McGraw-Hill, New York, 408 pp. (1969)
- 35 N. MIKANOVIC, *Rhéologie et stabilité des pâtes de ciment Portland et de carbonate de calcium comme système modèle*, Thèse de doctorat, 226 pp. (2006).
- 36 V.S. RAMACHANDRAN, V.M. MALHOTRA, C. JOLICOEUR et N. SPIRATOS, *Superplasticizers: Properties and applications in concrete*, CANMET, Ottawa, 404 pp. (1998).
- 37 N. SPIRATOS, M. PAGÉ, N.P. MAILVAGANAM, V.M. MALHOTRA et C. JOLICOEUR, *Superplasticizers for Concrete: Fundamentals, Technology and Practice*, CANMET, Ottawa, 322 pp. (2003).
- 38 X. ZHANG, M. PAGÉ, Y. DÉNOMMÉ et C. JOLICOEUR, Novel Polymer Blends as Concrete Superplasticizers, dans *Proceedings of the 8th CANMET/ACI International*

- Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, V.M Malhotra ed., ACI Special Publication SP-235, p.217-240 (2006).
- 39 *More Solutions to Sticky Problems: A Guide to Getting More From Your Brookfield Viscometer*, Brookfield Engineering Labs Inc., Middleboro, 57 pp. (2005)
- 40 ASTM Standard C305, 2012, "Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency", ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C0305-12, www.astm.org (2012).
- 41 ASTM Standard C778, 2012, "Standard Specification for Standard Sand", ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C0778-12, www.astm.org (2012).
- 42 ASTM Standard C1437, 2007, "Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar", ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/C1437-07, www.astm.org (2007).
- 43 N. MIKANOVICH, J. SHARMAN, C. JOLICOEUR, K. KHAYAT et M. PAGÉ, Compatibility of Viscosity-Enhancing Agents and Superplasticizers in Cementitious and Model Systems: Rheology, Bleeding, and Segregation, dans *Proceedings of the Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures*, V.M Malhotra ed., ACI Special Publication SP-262, p.67-84 (2009).
- 44 T.V. PAVATE, K.H. KHAYAT et C. JOLICOEUR, In-situ Conductivity Method for Monitoring Segregation, Bleeding and Strength Development in Cement-Based Materials, dans *Sixth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, V.M Malhotra ed., ACI Special Publication SP-195, p. 535-559 (2000)
- 45 K.H. KHAYAT, M. SARIC-CORIC et F. LIOTTA, Influence of Thixotropy on Stability Characteristics of Cement Grout and Concrete, *ACI Mater. J.*, **99** (3), p. 234-241 (2002).
- 46 T. KAWAI, Non-dispersible underwater concrete using polymers, *International Congress on Polymers in Concrete*, Brighton, UK, Ch. 11.5 (1987).
- 47 T.C. TO, résultats non-publiés
- 48 N. MIKANOVIC et C. JOLICOEUR, Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes, *Cem. Conc. Res.*, **38** (7), 907-919 (2008).

- 49 P.-C. AÏTCIN, C. JOLICOEUR et J.G. MacGREGOR, Superplasticizers: How they work and why occasionally don't, *Concr. Int.*, **16** (5), 45-52 (1994).
- 50 H. LOMBOIS-BURGER, P. COLOMBET, J.L. HALARY et H. Van DAMME, Kneading and extrusion of dense polymer-cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 2086-2097 (2006).
- 51 J. ASSAD, K. KHAYAT et H. MESBAH, Assessment of thixotropy of flowable and self-consolidating concrete, *ACI Mater. J.*, **100** (2) 99–107 (2003).
- 52 P. Billberg, Form pressure generated by self-compacting concrete, *Proceedings of the 3rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland, 271–280 (2003).
- 53 N. Roussel, A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 1797-1806 (2006).