

**INFLUENCE DE DIVERS SUPERPLASTIFIANTS SUR LE RESSUAGE ET
L'INTERFACE PÂTE/GRANULAT DANS LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES**

par

Nathalie Otis

**mémoire présenté au Département de chimie en vue
de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE**

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2000

III - 1357



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

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

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

0-612-67704-4

Canada

SOMMAIRE

La zone de transition interfaciale revêt une grande importance dans les mortiers et les bétons. Il s'agit de la portion de la pâte de ciment qui se situe autour des granulats. S'étendant sur une épaisseur d'environ 50 μm , on y trouve une microstructure particulière; une porosité élevée et des cristaux bien développés en font une zone propice à la naissance des fissures et au transport des agents agressifs. L'utilisation de plus en plus importante des superplastifiants dans l'industrie cimentaire nous amène à vouloir connaître l'influence et le mode d'action de ces adjuvants sur la microstructure de la zone de transition interfaciale.

L'effet de paroi et la floculation des grains de ciment, qui préviennent l'empilement compact des particules au contact des agrégats, induisent un rapport E/C local élevé et sont ainsi responsables des caractéristiques particulières à la zone de transition interfaciale. Par le mécanisme même de leur action sur la fluidité des coulis de ciment, les superplastifiants dispersent les grains de ciment, ce qui mène à une réduction de la taille des floculats (ou floes) et donc, du rapport E/C près des granulats. Par ailleurs, il y a libération d'eau lors de ce phénomène de dispersion et le comportement de ressuage est accentué. Le ressuage peut provoquer l'accumulation d'eau sous la face inférieure des agrégats, ce qui favorise la formation d'une zone de transition interfaciale de porosité élevée à cet endroit.

La qualité de cette zone a été caractérisée par l'excès de conductance interfaciale, mesuré par spectroscopie d'impédance A.C.. La taille des floculats a été qualifiée par des mesures de sédimentation et le ressuage, par la variation de la conductivité électrique sur la hauteur d'un cylindre. La fluidité, déterminée par l'aire d'étalement, a aussi été considérée. Les phénomènes ainsi étudiés sur des pâtes de ciment et des mortiers ont été comparés selon le rapport eau/ciment, le type et le dosage de superplastifiant utilisés.

La compétition entre l'effet de défloculation et le ressuage détermine l'influence globale des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale. Selon le rapport E/C utilisé, les superplastifiants peuvent avoir un effet bénéfique ou délétère. Avec un E/C de 0,55, le ressuage est dominant, ce qui occasionne une zone de transition interfaciale de moindre qualité dans la plupart des cas. Il s'agit par contre d'une situation extrême puisque l'utilisation des superplastifiants n'est généralement pas nécessaire à un tel rapport eau/ciment. Avec un E/C de 0,4, le compromis entre la défloculation et le ressuage se reflète bien par l'excès de conductance interfaciale; l'ajout de superplastifiant et l'augmentation de son dosage apporte une meilleure dispersion des grains de ciment mais favorise également le ressuage. Le meilleur compromis est au point de saturation (pour le PNS et le PMS), où l'excès de conductance interfaciale est semblable avec et sans superplastifiant. D'après des résultats antérieurs sur le même projet, à un E/C de 0,35, ces superplastifiants ont un effet bénéfique sur la zone de transition interfaciale. En conséquence, l'utilisation des superplastifiants comme réducteurs d'eau peuvent améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité du béton.

REMERCIEMENTS

Ma gratitude va à mon directeur de maîtrise, le professeur Carmel Jolicoeur, pour la confiance qu'il m'a témoignée au cours de mes années d'étude en chimie. Je suis également redevable à monsieur Nelu Spiratos et à madame Monique Pagé, de Les produits chimiques Handy pour leur intérêt concernant le projet de recherche à l'origine de cette maîtrise. Également, l'accueil chaleureux que m'ont réservé messieurs James Beaudoin et Guodong Xu lors de mon séjour à Ottawa, au Conseil national de recherche du Canada, a été fort apprécié. Les conseils de monsieur Xu m'ont été indispensables pour l'obtention des résultats de spectroscopie d'impédance A.C..

Je dois également des remerciements à messieurs Trimbak Pavate, Jeff Sharman et Daniel Auger pour leur aide inestimable dans la mise au point de l'appareil de conductivité sur colonne. Je dois également remercier monsieur Marc-André Simard pour ses commentaires judicieux au cours de la rédaction de ce mémoire. En plus des personnes déjà mentionnées, plusieurs autres m'ont rendu des services ponctuels; je leur en suis reconnaissante. Je fais également un clin d'œil à tous les membres du laboratoire en raison du climat de travail qui y règne.

Je remercie enfin le CRSNG et Les produits chimiques Handy pour la participation financière qu'ils ont apportée dans le cadre d'un programme de bourse amenant la collaboration du monde universitaire et de l'industrie.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|------|
| SOMMAIRE..... | ii |
| REMERCIEMENTS..... | iv |
| TABLE DES MATIÈRES..... | v |
| LISTE DES TABLEAUX..... | viii |
| LISTE DES FIGURES..... | ix |
| INTRODUCTION..... | 1 |
| | |
| CHAPITRE 1- STRUCTURE D'UNE PÂTE DE CIMENT..... | 3 |
| 1.1 Structure d'une pâte sans additif..... | 3 |
| 1.1.1 Caractéristiques des grains anhydres..... | 3 |
| 1.1.2 Caractéristiques des grains dans l'eau..... | 5 |
| 1.1.3 Interactions interparticules..... | 9 |
| 1.1.4 Conséquences sur la structure..... | 11 |
| 1.2 Les superplastifiants..... | 12 |
| 1.2.1 Structure chimique des superplastifiants..... | 12 |
| 1.2.2 Mécanisme de dispersion des superplastifiants..... | 12 |
| 1.2.2.1 Adsorption..... | 12 |
| 1.2.2.2 Répulsions électrostatiques et stériques interparticules..... | 13 |
| 1.2.2.3 Réactivité et morphologie..... | 16 |
| 1.3 Propriétés d'une pâte de ciment en présence de superplastifiants..... | 16 |
| | |
| CHAPITRE 2 - SÉDIMENTATION ET RESSUAGE..... | 20 |
| 2.1 Observation du phénomène de ressuage..... | 20 |
| 2.2 Modèles de sédimentation..... | 22 |
| 2.2.1 Modèle de Stoke..... | 22 |
| 2.2.2 Modèle de Steinour..... | 24 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.2.3 | Modèle de Powers | 25 |
| 2.3 | Modèles de perméabilité | 25 |
| 2.3.1 | Loi de Darcy | 26 |
| 2.3.2 | Modèle de Kozeny-Carman | 28 |
| 2.4 | Modèle de consolidation | 29 |
| 2.5 | Considérations pour les pâtes de ciment | 30 |
| CHAPITRE 3 - ZONE DE TRANSITION INTERFACIALE | | 31 |
| 3.1 | Caractéristiques de la zone de transition interfaciale | 31 |
| 3.2 | Mécanisme de formation | 33 |
| 3.3 | Propriétés et facteurs d'influence | 35 |
| 3.4 | Hypothèses de travail | 39 |
| CHAPITRE 4 - SECTION EXPÉRIMENTALE | | 41 |
| 4.1 | Programme expérimental | 41 |
| 4.2 | Matériaux | 42 |
| 4.2.1 | Ciment | 42 |
| 4.2.2 | Silice | 42 |
| 4.2.3 | Sable | 43 |
| 4.2.4 | Superplastifiants | 44 |
| 4.3 | Méthodes | 45 |
| 4.3.1 | Mélanges | 45 |
| 4.3.2 | Spectroscopie d'impédance A.C. | 46 |
| 4.3.3 | Évaluation du ressuage | 49 |
| 4.3.3.1 | Conductivité sur colonne | 49 |
| 4.3.3.2 | Prélèvement manuel | 51 |
| 4.3.3.3 | Observation visuelle | 51 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 4.3.4 | Évaluation de la taille des floculats | 52 |
| 4.3.5 | Évaluation de la fluidité | 52 |
| 4.3.6 | Entraînement d'air | 53 |
| CHAPITRE 5 - RÉSULTATS ET DISCUSSION | | 54 |
| 5.1 | Influence des superplastifiants sur les propriétés d'un coulis de ciment | 54 |
| 5.1.1 | Fluidité | 54 |
| 5.1.2 | Ressuage | 55 |
| 5.1.2.1 | Conductivité sur colonne | 55 |
| 5.1.2.2 | Information sur le ressuage à partir des mesures de conductivité sur colonne | 64 |
| 5.1.2.3 | Effet des superplastifiants sur le ressuage des coulis de ciment et des pâtes inertes | 69 |
| 5.1.2.4 | Effet des superplastifiants sur le ressuage des mortiers | 72 |
| 5.1.3 | Taille des floculats | 77 |
| 5.1.4 | Entraînement d'air | 80 |
| 5.2 | Influence des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale | 81 |
| 5.3 | Comparaison entre les superplastifiants | 89 |
| 5.3.1 | PNS et PMS | 89 |
| 5.3.2 | Poly(acrylates) | 93 |
| CONCLUSION | | 94 |
| BIBLIOGRAPHIE | | 96 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|----|---|----|
| 1. | Rapport surface/volume pour des sphères de différentes tailles..... | 4 |
| 2. | Constantes de Hamaker ($\times 10^{-20}/J$) pour divers composés..... | 10 |
| 3. | Propriétés mécaniques en fonction de la rugosité des agrégats (d'après Massazza)..... | 38 |
| 4. | Techniques expérimentales | 41 |
| 5. | Mélanges étudiés | 41 |
| 6. | Composition chimique et minéralogique du ciment..... | 42 |
| 7. | Propriétés physiques des Min-U-Sil | 43 |
| 8. | Volume de ressuage des mortiers..... | 76 |
| 9. | Influence des superplastifiants sur l'entraînement d'air; E/C = 0,4 | 80 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | Courbe granulométrique d'un ciment Portland a) et c) ordinaire b) à prise rapide..... | 4 |
| 2. | État de surface des grains de clinker ; dans l'ordre habituel, l'échelle est de 10µm, 6µm, 2µm et 1µm..... | 5 |
| 3. | Potentiel électrique en fonction de la distance pour (i) à (iii) concentration croissante d'électrolyte | 7 |
| 4. | Illustration du potentiel zêta | 8 |
| 5. | Potentiel zêta d'un ciment en fonction du temps à différents pH..... | 8 |
| 6. | Interaction globale entre les particules (i) la force répulsive domine (ii) équilibre entre la force répulsive et la force attractive (iii) la force attractive domine | 11 |
| 7. | Structure chimique de quelques superplastifiants..... | 13 |
| 8. | Potentiel zêta des particules de ciment en présence de superplastifiant..... | 14 |
| 9. | Énergie potentielle de particules de ciment pour différentes tailles et différents potentiels zêta | 15 |
| 10. | Chaleur d'hydratation du C ₃ A..... | 17 |
| 11. | Rapport eau/ciment à fluidité constante en fonction du dosage en superplastifiants..... | 18 |
| 12. | Schéma de la structure d'une pâte de ciment a) floculée (sans superplastifiant); b) dispersée (avec superplastifiant)..... | 18 |
| 13. | Étalement d'un coulis de ciment en fonction de la quantité de superplastifiant. | 19 |
| 14. | Courbe de ressuage typique. En haut, ressuage normal; en bas, ressuage avec formation de canaux..... | 21 |
| 15. | Exemple typique d'un échantillon contenant des canaux..... | 21 |
| 16. | Expérience de perméabilité de Darcy | 26 |
| 17. | Changement de la perméabilité avec la concentration d'électrolyte dans le cas de la circulation de l'eau salée dans un grès argileux..... | 28 |
| 18. | Grain de Hadley..... | 32 |
| 19. | Schéma de la zone de transition interfaciale | 33 |

| | | |
|-----|--|----|
| 20. | Contenu relatif en portlandite (gauche) et en ettringite (droite) en fonction de la distance | 33 |
| 21. | Empilement des grains au contact de la roche ; à gauche: empilement compact; à droite: pâte floquée..... | 34 |
| 22. | Énergie de fracture en fonction de la porosité | 36 |
| 23. | Distribution granulométrique des Min-U-Sil..... | 43 |
| 24. | Distribution granulométrique du sable de silice | 44 |
| 25. | (a) Résultats d'impédance dans le plan complexe (b) modèle du circuit | 47 |
| 26. | Vecteur d'impédance..... | 48 |
| 27. | Cellule de conductivité sur colonne..... | 50 |
| 28. | Fluidité d'un coulis de ciment ($E/C = 0,4$) en fonction du dosage en superplastifiant ... | 54 |
| 29. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; $E/C=0,4$, sans superplastifiant | 56 |
| 30. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; $E/C=0,55$ | 56 |
| 31. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; $E/C=0,95$ | 57 |
| 32. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,35% de PNS; $E/C=0,4$ | 58 |
| 33. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,75% de PNS; $E/C=0,4$ | 59 |
| 34. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 1,6% de PNS; $E/C=0,4$ | 59 |
| 35. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,35% de PNS; $E/C=0,55$ | 60 |
| 36. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,75% de PNS; $E/C=0,55$ | 61 |
| 37. | Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 1,6% de PNS; $E/C=0,55$ | 61 |
| 38. | Conductivité en fonction du temps pour un mortier ($S/C = 0,5$) contenant 0,75% de | |

| | | |
|-----|---|-----------|
| | PNS; E/C=0,4 | 62 |
| 39. | Conductivité en fonction du temps pour un mortier (S/C = 1) contenant 0,75% de PNS; E/C=0,4 | 62 |
| 40. | Conductivité en fonction du temps pour un mortier (S/C = 0,5) contenant 0,75% de PNS; E/C=0,55 | 63 |
| 41. | Conductivité en fonction du temps pour un mortier (S/C = 1) contenant 0,75% de PNS; E/C=0,55..... | 63 |
| 42. | Relation entre le pourcentage de variation moyen et le ressuage; E/C = 0,4 et 0,55 | 66 |
| 43. | Relation entre le pourcentage de variation moyen normalisé et le ressuage; E/C = 0,4 et 0,55..... | 67 |
| 44. | Relation entre le pourcentage de variation moyen et le ressuage mesuré visuellement .. | 68 |
| 45. | Effet du dosage en PNS sur le ressuage de coulis de ciment | 70 |
| 46. | Effet du dosage en PMS sur le ressuage de coulis de ciment | 70 |
| 47. | Effet du dosage en poly(acrylates) sur le ressuage de coulis de ciment; E/C = 0,4 | 71 |
| 48. | Effet du dosage en superplastifiant sur le ressuage d'une pâte de silice; E/S = 0,55 | 72 |
| 49. | Effet du dosage en PNS sur le ressuage des mortiers..... | 74 |
| 50. | Effet du dosage en PMS sur le ressuage des mortiers..... | 74 |
| 51. | Effet du dosage en Adva sur le ressuage des mortiers; E/C = 0,4 | 75 |
| 52. | Effet du dosage en Bozetto sur le ressuage des mortiers; E/C = 0,4 | 75 |
| 53. | Courbe de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec PNS | 78 |
| 54. | Courbe de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec PMS..... | 79 |
| 55. | Courbe de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec poly(acrylates)..... | 79 |
| 56. | Excès de conductance à l'interface pâte/granulat en présence de PMS | 81 |
| 57. | Excès de conductance à l'interface pâte/granulat en présence de PNS | 82 |
| 58. | Excès de conductance à l'interface pâte/granulat en présence de poly(acrylates)..... | 83 |
| 59. | Conductivité en fonction du dosage de PMS dans un coulis de ciment | 86 |
| 60. | Conductivité en fonction du dosage de PNS dans un coulis de ciment | 87 |
| 61. | Conductivité en fonction du dosage de Bozetto | 87 |

| | | |
|-----|--|----|
| 62. | Conductivité en fonction du dosage de Adva | 88 |
| 63. | Excès de conductance interfaciale à fluidité constante pour le PNS et le PMS | 90 |
| 64. | Relation entre ressuage, aire d'étalement et rapport E/C; PNS | 92 |
| 65. | Relation entre ressuage, aire d'étalement et rapport E/C; PMS | 92 |

INTRODUCTION

Les matériaux cimentaires font partie des matériaux de construction les plus utilisés à travers le monde, autant dans les pays industrialisés que dans les pays en voie de développement. Les coûts économiques et sociaux associés à la mise en œuvre de nouveaux ouvrages ou la réfection et le remplacement des ouvrages existants imposent une amélioration constante de ces matériaux. L'introduction des superplastifiants dans l'industrie il y a une trentaine d'années a permis de faire un bond important dans l'amélioration des performances du béton. Ses propriétés mécaniques et sa durabilité ont été considérablement bonifiées. Notre préoccupation se situe dans la connaissance approfondie des propriétés des superplastifiants, de leur mécanisme d'action et de leurs conséquences sur la qualité du béton frais et durci.

Un des facteurs importants qui influencent les propriétés du béton concerne la zone de transition interfaciale, située près de l'interface entre la matrice cimentaire et les pierres ou granulats, interface généralement désignée interface pâte/granat. Cette zone possède une microstructure distincte du reste de la pâte de ciment, et ceci peut induire des faiblesses locales dans le béton, altérant ses propriétés mécaniques et sa résistance envers la perméation des agents agressifs. L'objectif de la présente étude vise à connaître et à comprendre l'influence du type et du dosage en superplastifiants sur les propriétés de la zone de transition interfaciale. À notre connaissance, il n'existe aucun travail qui ait été entrepris spécifiquement sur ce sujet. Ceux qui s'en approchent dans la littérature scientifique font intervenir d'autres additifs qui ont également une influence sur les propriétés de la zone de transition interfaciale.

La poursuite de notre objectif se divise en deux volets. D'abord, pour connaître l'effet des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale, on choisit une technique expérimentale

qui permette de caractériser une de ses propriétés de manière spécifique et quantitative. L'excès de conductance interfaciale, mesuré par spectroscopie d'impédance A.C., est relié à la porosité de la zone de transition interfaciale, permettant d'évaluer la qualité de cette zone.

Ensuite, pour comprendre l'influence des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale, on s'appuie sur la connaissance de la littérature concernant le mécanisme de formation de cette zone particulière. L'effet de paroi et la possibilité d'un ressuage interne empêchent les grains de ciment de s'empiler de façon compacte près des pierres, des granulats ou encore, des éléments d'armature. Ceci est à l'origine d'une porosité locale et d'une proportion d'eau élevées en ces endroits dès les premiers instants de l'hydratation. La morphologie des hydrates qui se forment dans cette zone s'explique par ces effets. Il en découle que les caractéristiques de la zone de transition interfaciale se déterminent lorsque le béton est à l'état frais. Or, les superplastifiants influencent certaines caractéristiques de l'état frais qui sont susceptibles d'avoir des répercussions sur la microstructure de la zone de transition interfaciale.

Le deuxième volet expérimental consiste à qualifier la taille des flocculats et le ressuage interne, qui affectent l'empilement des grains de ciment. Le ressuage interne n'est pas mesuré spécifiquement, mais le comportement de ressuage externe dans des coulis et des mortiers y donne un accès indirect.

Nous escomptons confirmer les hypothèses émises en reliant de manière logique les résultats obtenus dans chacun des volets. De façon ultime, nous espérons expliquer les différences qui seront observées entre les superplastifiants d'après leur influence sur les propriétés de la pâte de ciment fraîche. Ceci devrait permettre de caractériser les particularités de chacun d'après des facteurs déjà étudiés comme la masse moléculaire et la densité de charge, par exemple.

CHAPITRE 1

STRUCTURE D'UNE PÂTE DE CIMENT

Un coulis ou pâte de ciment est obtenu lors du malaxage de l'eau avec le ciment. L'eau de gâchage peut contenir divers adjuvants ayant pour fonction de modifier certaines propriétés de la pâte fraîche ou du mélange durci. Par exemple, des agents accélérateurs et retardateurs auront un effet sur le temps de prise; les plastifiants et les réducteurs d'eau affectent la fluidité et la quantité d'eau nécessaire; les agents entraîneurs d'air stabilisent le réseau de bulles d'air, permettant de diminuer la ségrégation et d'améliorer la durabilité au gel/dégel. Plusieurs de ces propriétés sont fonction de la structure de la pâte de ciment. Notamment, le comportement physique de cette pâte en dépend.

1.1 Structure d'une pâte sans additif

1.1.1 Caractéristiques des grains anhydres.

Le ciment anhydre est une poudre polycristalline, obtenue par broyage d'un «clinker» en présence de CaSO_4 (gypse, hemihydrate, anhydrite). Ce dernier est majoritairement composé de silicate tricalcique (C_3S), de silicate dicalcique (C_2S), d'aluminate tricalcique (C_3A) et ferro-aluminate de calcium (C_4AF). Il contient aussi des composés en petites quantités, comme la chaux (CaO), le périclase (MgO) et des sulfates alcalins (1). Le diamètre moyen des grains résultant du broyage est de quelques dizaines de microns (Figure 1). Il s'agit d'une taille critique où le rapport surface/volume (S/V) commence à prendre de l'importance. Plus les grains sont petits, plus ce rapport est élevé (Tableau 1). Les propriétés de surface ont alors une influence considérable sur le comportement global du système. Les grains de ciment les plus fins auront donc un impact supérieur aux plus gros.

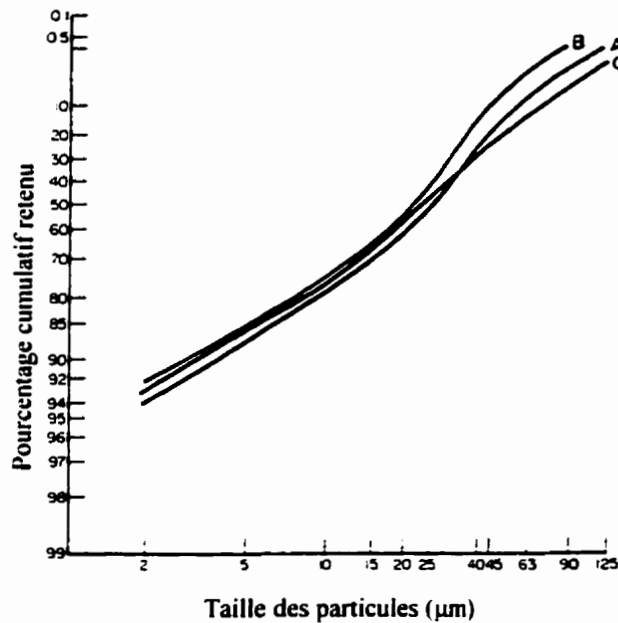


Figure 1. Courbe granulométrique d'un ciment Portland a) et c) ordinaire b) à prise rapide (1)

Tableau 1. Rapport surface/volume pour des sphères de différentes tailles

| Rayon (μm) | 60 | 30 | 10 | 1 |
|-------------------------|------|-----|-----|---|
| S/V | 0,05 | 0,1 | 0,3 | 3 |

Le broyage s'effectue par des collisions (impact-attribution) entre les morceaux de clinker et entre le clinker et les billes d'acier contenues dans le broyeur. Les grosses particules sont fracturées pour être réduites en particules plus fines. La surface des grains de ciment résultant de ce processus est très rugueuse (Figure 2).

Lors du broyage, il y a rupture de liaisons chimiques. Cela signifie que des charges électriques sont créées à la surface des grains. Certaines de ces charges pourront être neutralisées par des ions et des électrons présents dans l'atmosphère du broyeur. La plupart resteront insaturées cependant, et les grains de ciment porteront des charges à la sortie du

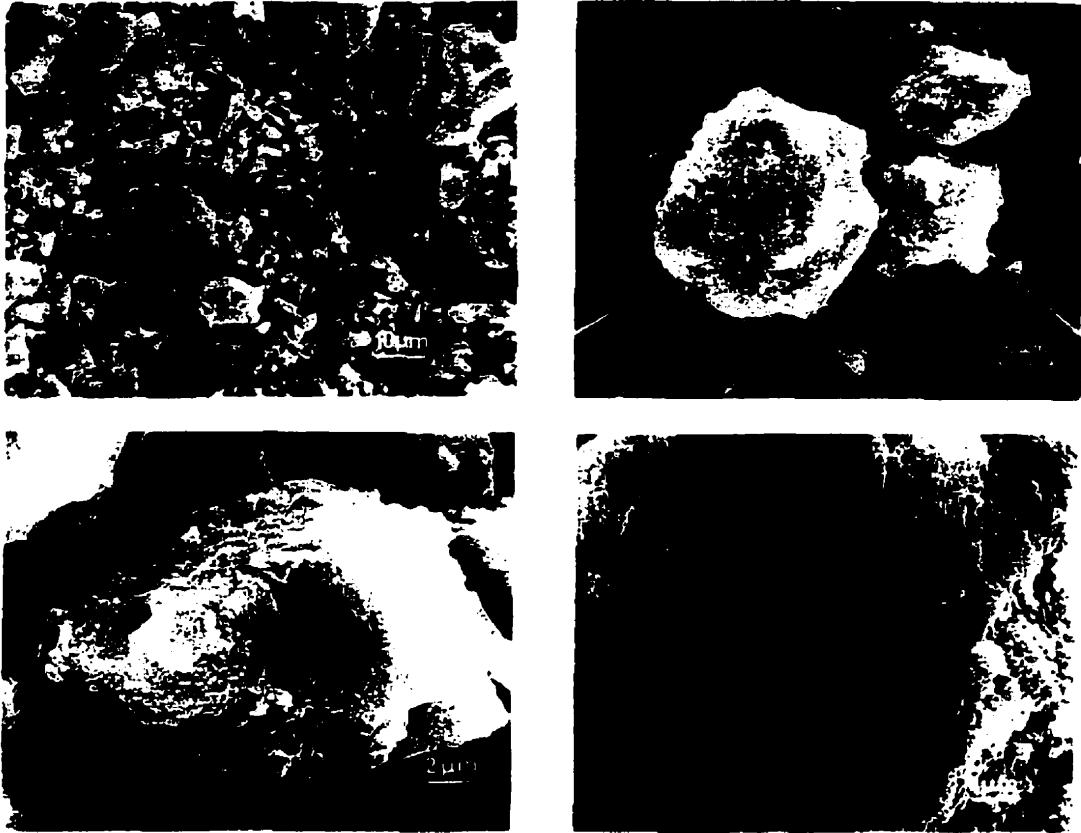


Figure 2. État de surface des grains de clinker; dans l'ordre habituel, l'échelle est de 10 μ m, 6 μ m, 2 μ m et 1 μ m (2)

broyeur. La surface présente des charges positives aussi bien que des charges négatives. Par contre, en raison de la taille importante des sites négatifs par rapport aux sites positifs, une grande part de la surface est chargée négativement, comme c'est le cas pour la plupart des minerais (2). Bien entendu, l'ensemble demeure neutre.

1.1.2 Caractéristiques des grains dans l'eau

Lorsque les grains de ciment sont mis en présence d'eau, les composants solubles passent rapidement en solution. Ce sont des ions calcium, sodium, potassium, des hydroxydes et des

sulfates que l'on retrouve dans la phase liquide, dont le pH se situe entre 12.4 et 13 à partir de ce moment.

Plusieurs forces entrent alors en jeu entre la surface chargée et les ions en solution. Bien sûr, il y a les forces attractives de London – van der Waals et les forces répulsives de Born qui existent entre toutes les molécules. Cependant, dans le cas présent, les plus importantes sont d'origine électrostatique. Il s'agit des forces coulombiques classiques, attractives entre les ions de charges opposées et répulsives entre les ions de même charge. Le travail nécessaire pour rapprocher les particules de charges opposées est favorable thermodynamiquement puisqu'il permet de diminuer l'énergie du système.

Les ions en solution, de même que l'eau, qui possède un moment dipolaire, sont donc attirés par les charges de surface des grains de ciment. Une double couche électrique est ainsi formée par les contre-ions autour du grain. L'agitation thermique contribue à rendre cette double couche diffuse.

C'est le potentiel électrique de la surface, proportionnel à la charge de surface, qui détermine l'importance de la force attractive entre les ions et la surface. Le potentiel électrique diminue exponentiellement à mesure que l'on s'éloigne de la surface du grain de ciment (Figure 3), suivant la loi de distribution de Boltzmann:

$$\Psi = \Psi_0 \cdot \exp(-\kappa d) \quad [1.1]$$

où Ψ est le potentiel électrique; Ψ_0 , le potentiel électrique de surface; κ , l'inverse de l'épaisseur de la double couche électrique ou longueur de Debye et d , la distance de la surface.

L'épaisseur effective ($1/\kappa$) de la double couche électrique dépend de la concentration (c_i) et

de la charge (z_i) des contre-ions:

$$1/\kappa = [\epsilon kT / e^2 \sum c_i z_i^2]^{1/2} \quad [1.2]$$

où ϵ est la permittivité du milieu, k , la constante de Boltzmann et T , la température. Une double couche étendue signifie que les forces électrostatiques agissent sur une grande distance.

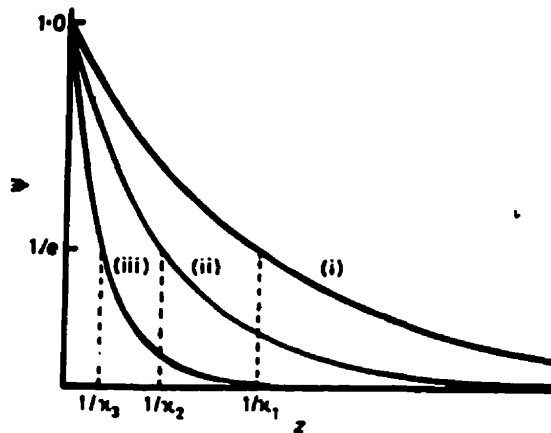


Figure 3. Potentiel électrique en fonction de la distance pour (i) à (iii) concentration croissante d'électrolyte (3)

Le potentiel zêta (Figure 4) représente le potentiel électrique à la limite de cisaillement entre le grain de ciment et la couche diffuse. Il est déterminé par la charge de la particule en plus de celle d'une partie de la double couche qui se déplace avec elle en solution. Souvent, le potentiel zêta est positif pour le ciment (Figure 5) en raison de la concentration importante d'ions calcium dans la solution interstitielle et de la précipitation du Ca(OH)_2 à la surface des grains (5).

La plupart des sites chargés à la surface des particules de ciment sont neutralisés par des ions de charge opposée se trouvant en solution. Par contre, les pointes et les arêtes que l'on trouve

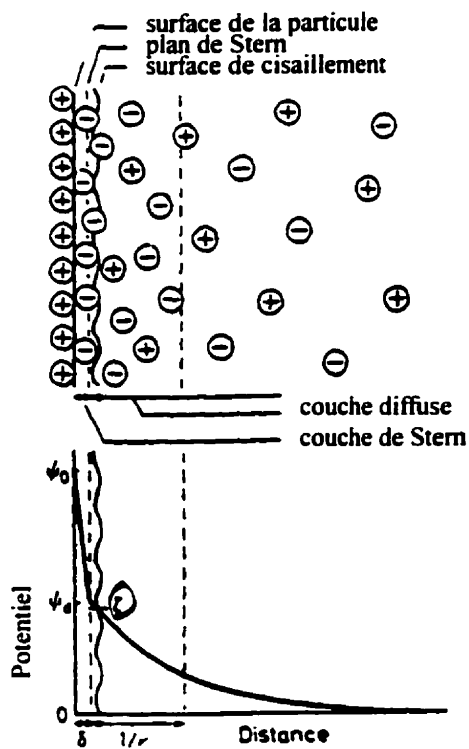


Figure 4. Illustration du potentiel zêta (4)

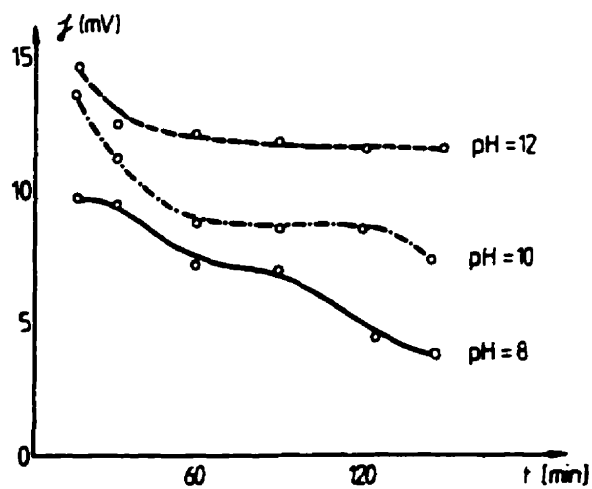


Figure 5. Potentiel zêta d'un ciment en fonction du temps à différents pH (5)

sur la surface inégale des grains de ciment sont des sites potentiels où les contre-ions sont instables et où les charges de surface peuvent demeurer insaturées électriquement (2).

1.1.3 Interactions interparticules

Il existe, dans un coulis de ciment, en plus des interactions entre les grains de ciment et la solution interstitielle, des interactions entre les grains de ciment eux-mêmes. Ces interactions sont analogues aux interactions intermoléculaires, mais leur portée et leur intensité sont modifiées.

Les interactions de van der Waals interparticules proviennent de la sommation des attractions entre les paires de molécules possibles entre les deux particules. Les interactions attractives entre les particules agissent sur une distance beaucoup plus grande que les attractions entre une paire de molécules. Pour une paire de molécules, l'énergie attractive est proportionnelle à $1/d^6$, d étant la distance entre les molécules ou les particules. Entre deux particules, on aura, $G^{\text{att}} = -A_H/12\pi d^2$ pour des plaques parallèles et $G^{\text{att}} = -A_H a/12d$ pour des sphères de rayon a . La constante de Hamaker, A_H , est caractéristique pour chaque type de particules. Elle est valide si l'on se trouve dans le vide ou dans un gaz inerte. Dans tout autre milieu de dispersion, il faut aussi tenir compte de la constante de Hamaker du milieu. La constante de Hamaker effective pour des particules d'un matériau 1 séparé par un milieu 2 est évaluée en approximation par:

$$A_H = [A_{10}^{1/2} - A_{20}^{1/2}]^2 \quad [1.3]$$

où A_{10} et A_{20} sont les constantes de Hamaker de différents composés dans le vide (3). Le tableau 2 en montre quelques exemples.

Les répulsions intermoléculaires de Born dues au recouvrement des nuages électroniques ne

changeront pas de portée pour les particules; seules les molécules qui se situent à la surface entrent en ligne de compte. L'énergie répulsive de Born est proportionnelle à $1/d^{12}$. À cette énergie répulsive vient s'ajouter l'énergie répulsive électrostatique. Cette répulsion entre en jeu lorsque les doubles couches électriques se recouvrent. Étant globalement de même signe, elles se repoussent. La théorie de DLVO permet de calculer l'énergie d'interaction totale entre deux particules (4):

$$\Delta G = \frac{32 \pi \epsilon a k^2 T^2 \gamma^2}{e^2 z^2} \exp[-\kappa d] - \frac{A_H a}{12 d} \quad [1.4]$$

Et

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_0/2kT] - 1}{\exp[ze\psi_0/2kT] + 1} \quad [1.5]$$

Tableau 2. Constantes de Hamaker effective ($\times 10^{-20}$ J) pour divers composés (6)

| Composé | Constante dans l'air | Constante dans l'eau |
|----------------------------|----------------------|----------------------|
| Eau | 3,7 | 0 |
| Pentane | 3,8 | 0,3 |
| Hexane | 4,1 | 0,4 |
| Quartz fondu | 6,5 | 0,8 |
| Silice fondue | 6,6 | 0,8 |
| Polyméthacrylate de méthyl | 7,1 | 1,1 |
| Polystyrène | 6,6 | 1,0 |
| Mica | 10 | 2,1 |
| Calcite ¹ | | 2,23 |

1. Neubauer *et al.* (7)

Par ailleurs, viendront s'ajouter des interactions particulières, dues à la présence des sites demeurés électriquement insaturés sur les pointes et les arêtes. Il y aura des interactions électrostatiques entre les pointes entre elles et entre les pointes et les doubles couches

électriques. Ces interactions pourront donner lieu à des associations pointe-pointe et pointe-face (2).

1.1.4 Conséquences sur la structure

La somme de toutes les interactions qui entrent en jeu détermine le comportement global du système. Si les forces attractives dominent largement, il y aura un puits de potentiel important près de la surface des particules (Figure 6iii) et il y aura agrégation. Si au contraire, les forces répulsives dominent (Figure 6i), les particules resteront le plus éloignées possible les unes des autres. Dans le cas intermédiaire, la répulsion n'est pas suffisamment grande pour empêcher toute floculation. Dans ce cas, les floculats ne sont pas compacts, mais plutôt lâches (Figure 6ii).

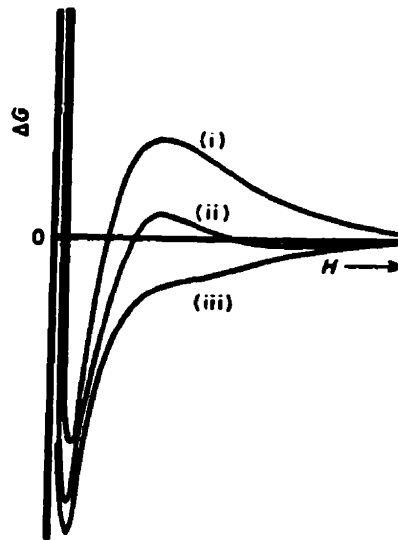


Figure 6. Interaction globale entre les particules (i) la force répulsive domine (ii) équilibre entre la force répulsive et la force attractive (iii) la force attractive domine (3)

En ce qui concerne les pâtes de ciment, les deux interactions les plus importantes à considérer sont la possibilité des associations pointe-pointe, pointe-face et des répulsions

électrostatiques entre les doubles couches électriques. L'équilibre entre ces forces mène à une floculation lâche comme dans le cas intermédiaire de la figure 6ii. Les effets de pointe contribuent à former des floculats ouverts tandis que la répulsion des doubles couches empêche une agrégation compacte. L'ajout de superplastifiant à la pâte a comme conséquence de modifier cette structure en dispersant les grains de ciment. La théorie de DLVO appliquée à la calcite montre que la double couche électrique s'étend à quelques nanomètres seulement (7).

1.2 Les superplastifiants

1.2.1 Structure chimique des superplastifiants

Les superplastifiants sont généralement des polyélectrolytes anioniques. La figure 7 illustre l'unité constituante des principaux types utilisés. L'efficacité de dispersion dépend de la fonctionnalité du polyélectrolyte, de sa masse moléculaire moyenne, de sa polydispersité et de sa densité de charge.

1.2.2 Mécanisme de dispersion des superplastifiants

1.2.2.1 Adsorption

Les superplastifiants sont généralement introduits dans l'eau de gâchage avant le mélange avec le ciment. Au moment où les grains de ciment entrent en contact avec l'eau, les molécules de superplastifiant participent à la saturation des charges de surface au même titre que les autres ions présents en solution.

Plusieurs mécanismes d'adsorption des superplastifiants entrent en jeu. De charge négative, ces polymères peuvent s'adsorber sur les sites positifs des grains de ciment par simple

attraction électrostatique. De plus, il est possible pour les superplastifiants de se fixer sur les sites négatifs via une complexation avec les ions calcium présents en solution. Ce mécanisme revêt une importance particulière due à la rapidité de l'hydratation du ciment. Ainsi, une grande partie des interactions superplastifiant/ciment font intervenir la couche d'hydrates présente sur la surface des grains de ciment (8).

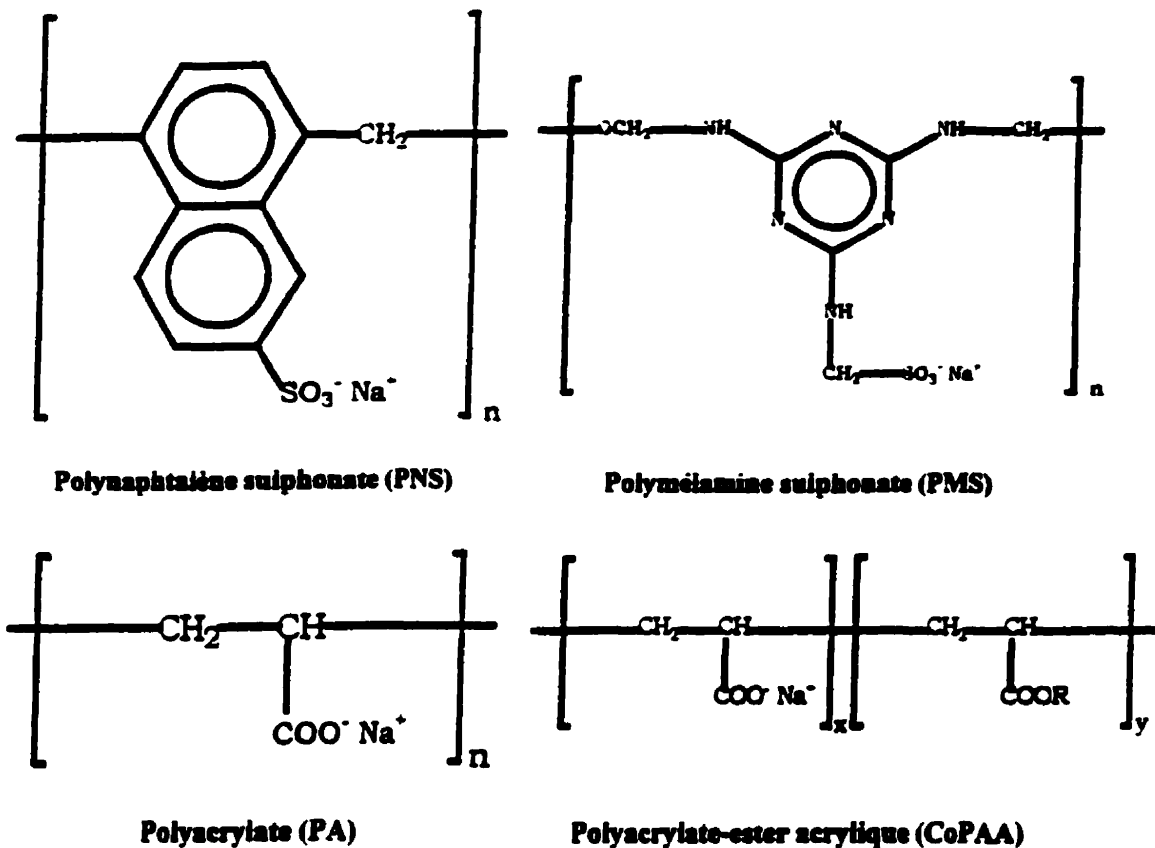


Figure 7. Structure chimique de quelques superplastifiants (8)

1.2.2.2 Répulsions électrostatiques et stériques interparticulaires

L'adsorption des superplastifiants à la surface des particules de ciment est à l'origine d'un potentiel de surface important, comme en témoigne les courbes de potentiel zêta montrées à

la figure 8. Le potentiel est négatif en raison de la charge négative portée par les superplastifiants. Les doubles couches électriques résultant de ce potentiel occasionne une répulsion électrostatique entre les grains de ciment. Plus le potentiel de surface est élevé, plus la force de répulsion est grande. Une densité de charge importante du polymère permet une adsorption forte et une bonne répulsion électrostatique (8). Uchikawa (9) montre qu'un potentiel zêta de -15 mV est suffisant pour garder la dispersion stable, ce qui n'est pas difficile à atteindre avec les superplastifiants (Figure 9). Dans cette figure, les graphiques pour les particules de 20 et 50 μm ont de toute évidence été malencontreusement échangés par l'auteur.

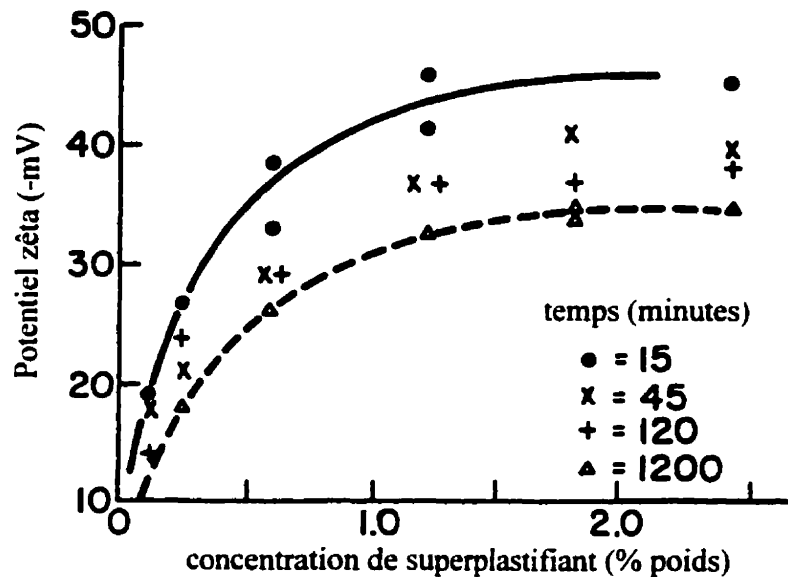


Figure 8. Potentiel zêta des particules de ciment en présence de superplastifiant (10)

Cependant, l'application de la théorie de DLVO avec les constantes de Hamaker pour la calcite montre que la concentration ionique dans les coulis de ciment est amplement supérieure à la concentration critique nécessaire pour provoquer la coagulation des particules. Neubauer *et al.* (7) utilisent ce fait pour expliquer que la dispersion des grains de ciment est principalement due aux répulsions stériques.

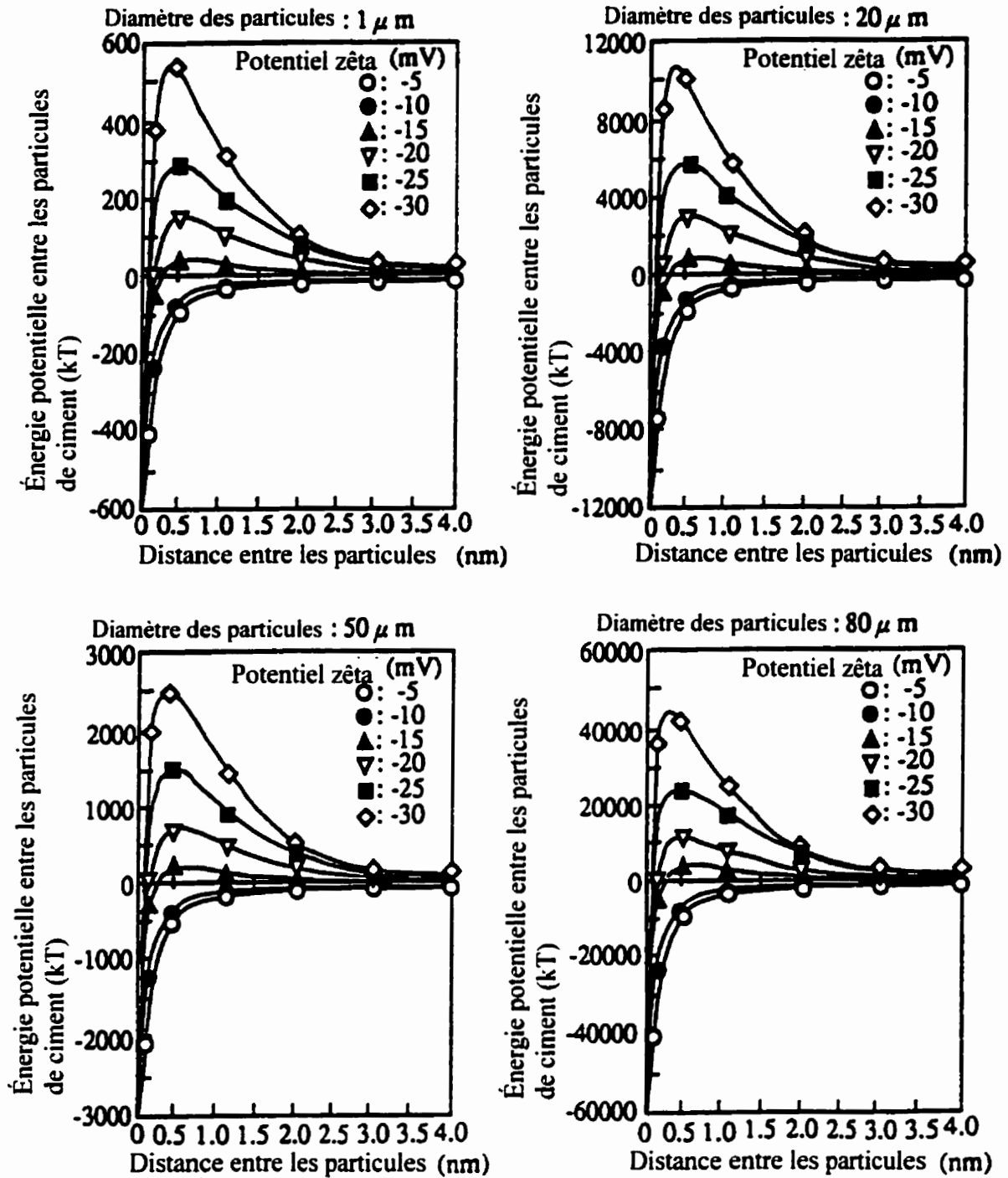


Figure 9. Énergie potentielle calculée de particules de ciment pour différentes tailles et différents potentiels zêta (9)

Cette répulsion s'explique par la difficulté pour les chaînes de polymères de s'enchevêtrer lorsque les particules s'approchent. Cela résulte de la perte d'entropie engendrée lorsque les chaînes s'entremêlent, et de la pression osmotique créée par l'augmentation de la concentration en polymères entre les deux particules (3). Les molécules de superplastifiant constituent alors des barrières physiques entre les particules pour empêcher la coagulation. Une augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée et de la densité des chaînes des polymères améliorent la dispersion. Ainsi, les polymères de grande masse moléculaire accentuent la répulsion stérique (8).

1.2.2.3 Réactivité et morphologie

Les superplastifiants contenant des sulfonates sont sujets à une interaction préférentielle avec les phases de C_3A . Il s'agit d'une réaction chimique en compétition avec celle entre le gypse et le C_3A ; cette réaction régit l'hydratation du C_3A , autrement très rapide. La figure 10 illustre ce fait (8).

Ces changements dans la vitesse d'hydratation apportent des modifications de la microstructure des produits d'hydratation. Pour un même degré d'hydratation, les cristaux sont en effet plus petits et plus minces en présence de superplastifiants (8). À très jeune âge, la morphologie de l'ettringite (trisulfo-aluminate de calcium hydraté), produit de la réaction entre le gypse et le C_3A , est particulièrement modifiée. Au lieu d'être en forme de larges aiguilles, les cristaux formés en présence de superplastifiants sont plus petits et de formes polyédriques plus régulières (8).

1.3 Propriétés d'une pâte de ciment en présence de superplastifiants

Les superplastifiants sont utilisés pour leurs propriétés dispersantes. L'ajout de superplastifiant au béton frais facilite sa mise en place en augmentant sa fluidité. Par ailleurs,

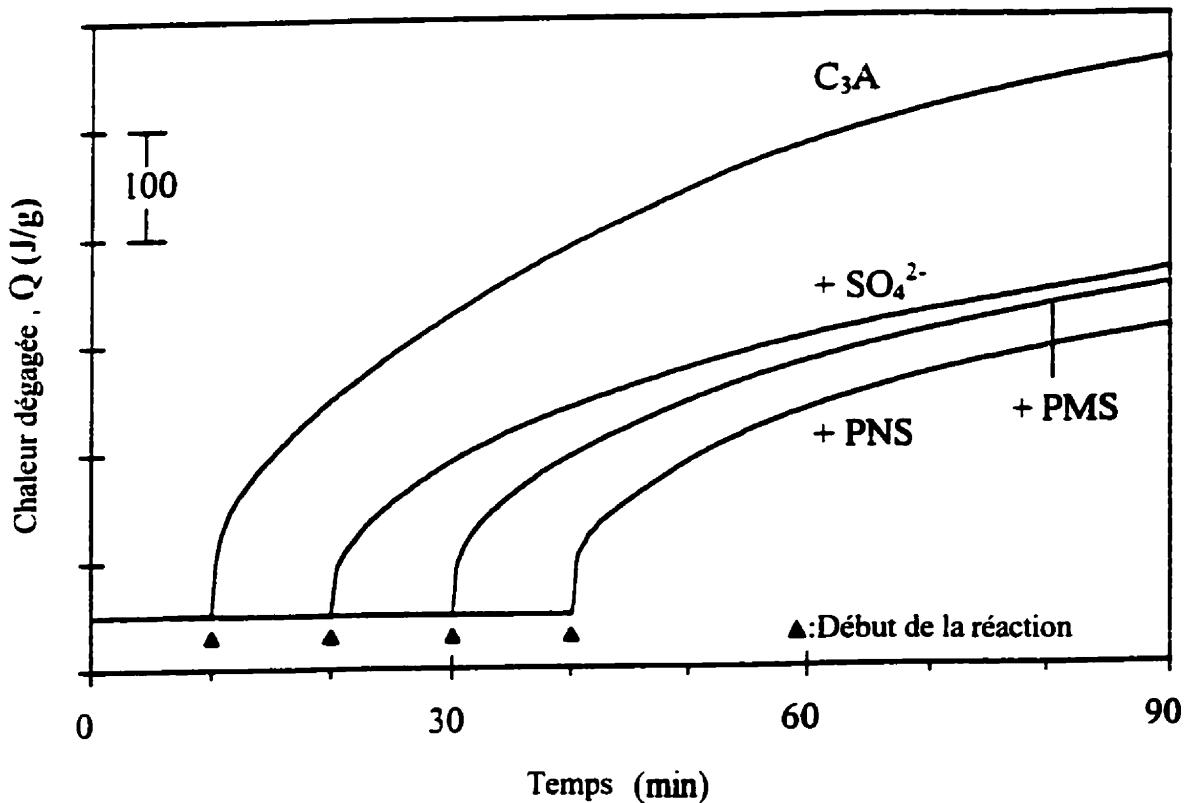


Figure 10. Chaleur d'hydratation du C_3A (8)

on peut les utiliser pour diminuer la quantité d'eau utilisée tout en gardant la fluidité constante (Figure 11). Cela améliore la qualité du béton durci en diminuant sa porosité. Les superplastifiants ont une influence considérable sur la structure d'une pâte de ciment à l'état frais. En fait, en présence de superplastifiants, les particules de ciment sont dispersées plutôt que floculées (Figure 12).

La dispersion et l'amélioration des propriétés rhéologiques du ciment proviennent de la diminution des interactions attractives entre les grains. Cela leur permet de se déplacer plus facilement les uns par rapport aux autres. La fluidité du système devient alors plus grande. Une augmentation de la concentration en superplastifiant par rapport au poids de ciment améliore davantage sa fluidité (Figure 13). À partir d'un certain point cependant, chaque

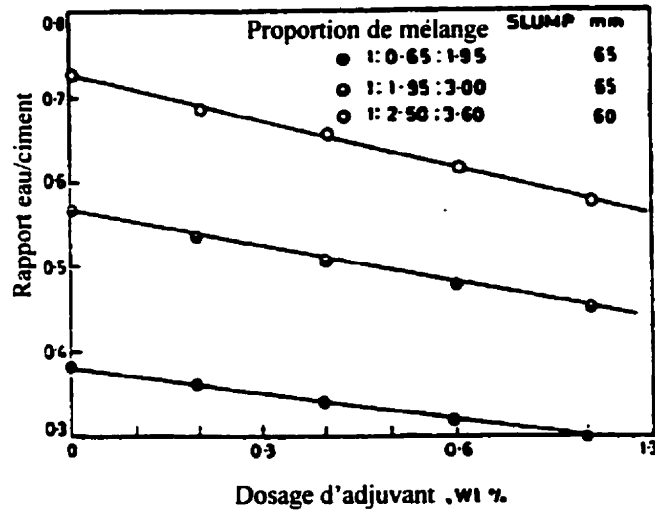


Figure 11. Rapport eau/ciment à fluidité constante en fonction du dosage en superplastifiants (11)

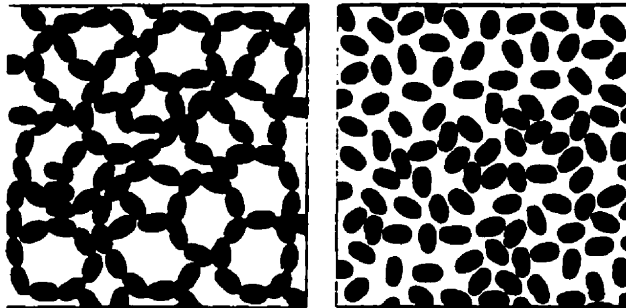


Figure 12. Schéma de la structure d'une pâte de ciment a) floculée (sans superplastifiant); b) dispersée (avec superplastifiant) (11)

ajout supplémentaire n'a pas d'influence notable sur la fluidité du système. Il s'agit du point de saturation. À ce point, il n'est pas possible d'adsorber plus de superplastifiants à la surface des grains de ciment. Ceci peut provenir du fait que la couche de superplastifiant est complète ou d'une répulsion stérique trop grande en raison de la faible distance entre les particules.

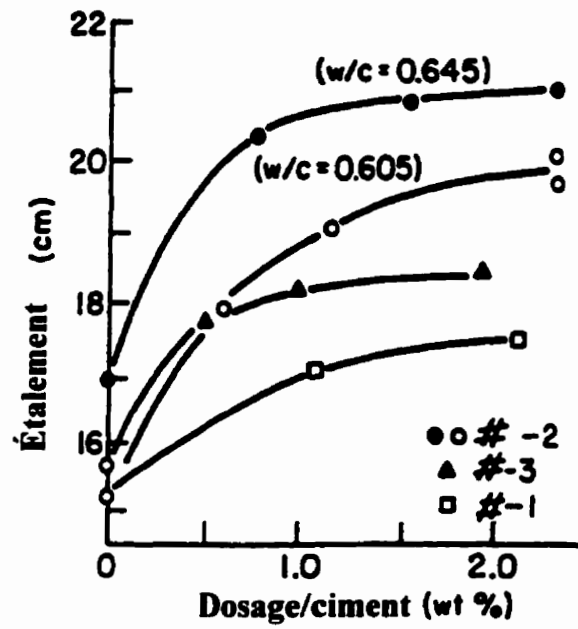


Figure 13. Étalement d'un coulis de ciment en fonction de la quantité de superplastifiant; les #1, 2 et 3 réfèrent à différents superplastifiants (12)

CHAPITRE 2

SÉDIMENTATION ET RESSUAGE

2.1 Observation du phénomène de ressuage

Le ciment et l'eau, dont sont constituées les pâtes fraîches de ciment, n'ont pas la même densité. Pour un ciment Portland ordinaire, la densité est d'environ $3,15\text{g/cm}^3$, soit plus de trois fois celle de l'eau. Sous l'effet de la gravité, ces deux composés ont donc tendance à se séparer. Avec le temps, une couche d'eau se forme à la surface de la pâte; c'est ce qu'on appelle le ressuage. Les mortiers et les bétons, qui contiennent du sable et des granulats, sont également soumis à ce phénomène. La sédimentation différentielle des pierres, des granulats et des floculats peut également survenir, introduisant ainsi une ségrégation de l'ensemble.

Le ressuage est mesuré de façon classique par l'observation directe d'un échantillon. En effet, on peut voir apparaître une ligne de séparation entre l'eau et la pâte dans le haut d'un contenant transparent. Le ressuage normal est caractérisé par une vitesse de déplacement constante de la surface du solide, suivi d'une diminution graduelle de la vitesse jusqu'à l'arrêt complet du ressuage (Figure 14).

Dans certaines circonstances, le ressuage n'est pas réparti uniformément sur la surface du mélange. Dans ce cas, des canaux sont formés là où l'eau circule préférentiellement. Ce type de ressuage est caractérisé par une augmentation importante de la vitesse de ressuage quelques minutes après le début du ressuage (Figure 14). Après la prise et le durcissement, les canaux demeurent présents sous forme de conduits vides, tel qu'illustré à la figure 15. Bien entendu, un tel phénomène a des répercussions sur la qualité du béton. Au départ, la résistance en compression est peu affectée. Cependant, la présence de ces canaux constitue

une faiblesse face aux agents agressifs et la durabilité et la résistance à long terme seront affectées (13).

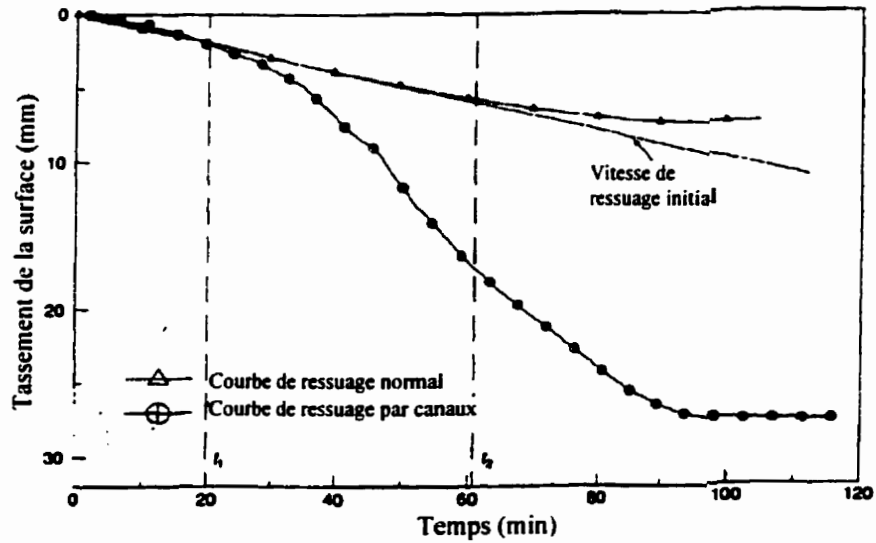


Figure 14. Courbe de ressuage typique. En haut, ressuage normal; en bas, ressuage avec formation de canaux (14)

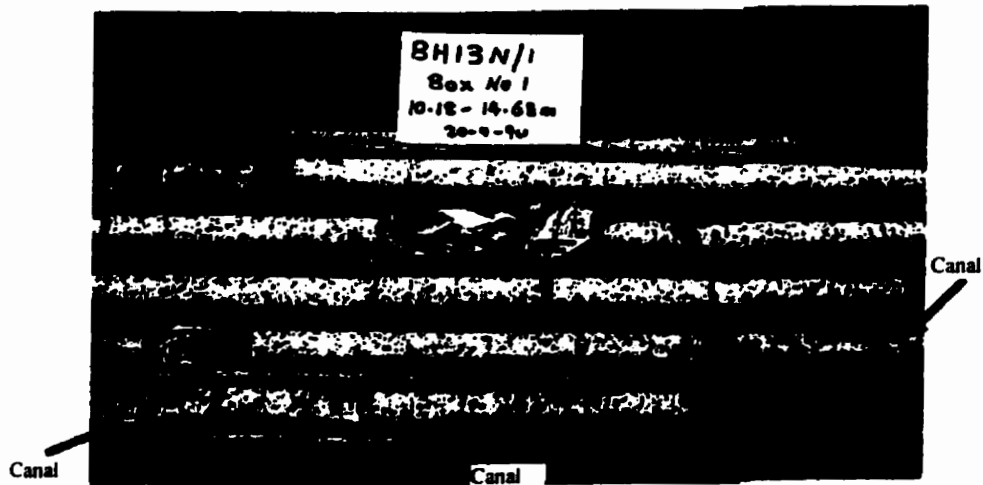


Figure 15. Exemple typique d'un échantillon contenant des canaux (13)

Loh *et al.* (13) ont déterminé les conditions nécessaires à la formation de ces canaux.

Effectivement, le ressuage par canaux est plus susceptible de se produire pour les échantillons d'une certaine hauteur et pour un certain domaine de concentration en solide. Dans une pâte très fluide, la ségrégation qui donne lieu au phénomène de ressuage se fait simplement selon la taille des particules, tandis que dans les pâtes très concentrées, la pression hydraulique n'est pas suffisante pour former des canaux.

Il existe aussi une autre forme de ressuage : le ressuage interne. Il s'agit de l'accumulation, sous la surface du sable et des granulats, de l'eau qui monte. Un ressuage externe important est relié à un ressuage interne important (15, 16). Ceci est en cause dans la formation de zones de faible résistance. Ces zones particulières feront l'objet du prochain chapitre.

En outre, le ressuage est à l'origine de changements du volume de la pâte et d'une différence de densité dans le sens de la hauteur de l'échantillon. De ce fait, la partie supérieure est souvent moins résistante que la partie inférieure. En ce qui concerne les considérations pratiques, verser une masse de béton sur du béton frais ayant déjà ressué entraîne des gains locaux en eau, et en conséquence des zones de moindre résistance. Par contre, un léger ressuage prévient la fissuration précoce due au retrait endogène et facilite la finition des surfaces. Plusieurs modèles existent qui permettent de comprendre les différents facteurs qui entrent en jeu dans le phénomène de ressuage.

2.2 Modèles de sédimentation

Les modèles de sédimentation ont été résumés par Allen (17).

2.2.1 Modèle de Stoke

Ce modèle considère une sphère unique soumise au champ gravitationnel dans un fluide de dimensions infinies. La force gravitationnelle est d'autant plus importante que la masse de la

sphère est élevée, tel que stipulé par la loi de Newton. Cependant, la sphère est ralentie dans sa chute à cause de la friction avec le fluide environnant; cette force est reliée à la viscosité (η) du fluide. Un équilibre s'établit entre ces deux forces et la particule atteint une vitesse constante, qualifiée de vitesse terminale (u_{st}). Tenant compte de ces facteurs, la loi de Stoke permet de relier la vitesse de sédimentation au diamètre (d) des particules:

$$u_{st} = \frac{(\rho_s - \rho_f)gd^2}{18\eta} \quad [2.1]$$

où ρ_s et ρ_f représentent la densité du solide et du fluide respectivement et g , l'accélération gravitationnelle ($9,8 \text{ m/s}^2$).

La loi de Stoke, très utile pour déterminer la taille des particules, n'est cependant valide que si certaines conditions sont respectées. Premièrement, les particules doivent être sphériques. Toute autre géométrie s'accompagne d'une résistance accrue contre la descente de la particule. La vitesse terminale est alors plus faible et la taille déduite est plus petite que la taille réelle de la particule. De plus, la vitesse n'est pas la même selon l'orientation adoptée par la particule. Par ailleurs, la force visqueuse est également augmentée près des parois du récipient. Étant donné les dimensions finies de l'échantillon, il faut veiller à ce que le contenant soit grand par rapport à la taille des particules pour que la loi de Stoke demeure valide.

D'autre part, l'écoulement doit rester dans le régime laminaire. Pour cela, le nombre de Reynolds, Re , doit être faible (plus petit que 0,25). La présence de turbulence ralentit la sédimentation.

$$Re = \frac{\rho_f u_{st} d}{\eta} \quad [2.2]$$

Tel qu'indiqué par l'équation 2.2, des particules trop volumineuses pourraient créer des conditions de turbulence. Les particules très petites peuvent également dévier de la loi de

Stoke. Dans ce cas, le mouvement Brownien, qui permet la diffusion, va à l'encontre de la séparation des particules. Donc, la loi de Stoke n'est valide que pour un certain domaine de tailles.

Enfin, la concentration des particules est un facteur très important à considérer. En effet, le présent modèle est basé sur l'hypothèse d'une seule particule subissant l'attraction terrestre. Pour une concentration de moins de 0,2%, on peut considérer que la loi de Stoke est valide. Si le contenu en solide est plus élevé, les interactions interparticules commencent à prendre de l'importance. Plusieurs situations peuvent alors se présenter. Deux particules proches l'une de l'autre peuvent agir comme une seule particule; dans ce cas, la vitesse terminale augmente. Aussi, les petites particules peuvent graviter autour des grosses comme des satellites et sont entraînées avec elles; on surestimera alors la taille des grosses particules et on sous-estimera les petites. Pour un groupe plus important de particules, l'effet global peut être un ralentissement dû à la rotation des particules sur elles-mêmes que la proximité entraîne. Il y a aussi les assemblages de particules; ceux-ci sont considérés différemment selon l'homogénéité et la concentration effective des échantillons. Les agrégats dans un fluide infini peuvent être traités comme une seule grosse particule.

Il est clair que les pâtes de ciment divergent de la loi de Stoke principalement en raison de la concentration de ciment. Plusieurs façons de faire peuvent cependant être adoptées pour traiter la situation. Le cas des coulis qui contiennent des superplastifiants sera notamment différent de celui des pâtes sans additifs.

2.2.2 Modèle de Steinour

Steinour considère les assemblages de particules s'étendant à tout le fluide. Il introduit la notion de porosité, ϵ , pour corriger la vitesse terminale de Stoke.

$$\frac{u_h}{u_v} = \frac{\varepsilon^3}{1-\varepsilon} \theta(\varepsilon) \quad [2.3]$$

où u_h est la vitesse de sédimentation en présence d'autres particules et $\theta(\varepsilon)$ est un paramètre sensiblement constant ($\sim 0,123$) pour une porosité située entre 0,3 et 0,7. La porosité est égale à $1-c$ où c est la concentration volumique:

$$c = \frac{\pi}{6} \left(\frac{d}{L} \right)^3 \quad [2.4]$$

Dans l'équation 2.4 on considère un assemblage cubique où d est le diamètre des particules et L est la distance entre elles. Si la porosité est élevée, la déviation à la loi de Stoke est moindre. Dans ce modèle, la vitesse terminale est plus faible que la vitesse terminale de Stoke.

2.2.3 Modèle de Powers

Powers ajoute un facteur w_i au modèle de Steinour pour tenir compte du liquide entraîné par les particules qui sédimentent. Ce facteur dépend de la quantité de liquide stagnant retenu par les grains irréguliers, du volume de liquide utilisé pour l'hydratation initiale et du degré de floculation. On obtient:

$$\frac{u_h}{u_v} = 0,10 \frac{(\varepsilon - w_i)^3}{(1 - \varepsilon)} \quad [2.5]$$

Powers a réalisé ses expériences avec des matériaux cimentaires.

2.3 Modèles de perméabilité

Scheidegger (18) a décrit en détails les principes entourant ces modèles.

2.3.1 Loi de Darcy

Lorsque la concentration du mélange est très élevée, des points d'ancrage mécanique peuvent être formés entre les particules. Dans ce cas, on peut considérer la phase solide comme une matrice poreuse fixe à travers laquelle le liquide circule. La loi de Darcy illustre ce phénomène:

$$Q = -KA \frac{(h_2 - h_1)}{h} \quad [2.6]$$

où Q est la vitesse d'écoulement du fluide, K est une constante de proportionnalité reliée aux propriétés du liquide et du matériau poreux, A et h sont l'aire et l'épaisseur du matériau poreux et $h_2 - h_1$ représente la chute de pression hydraulique due à la traversée du lit poreux. Le signe négatif indique que l'écoulement se produit dans la direction opposée de l'augmentation de h . Une illustration de l'expérience originale de Darcy permet de mieux comprendre l'équation 2.6 (Figure 16).

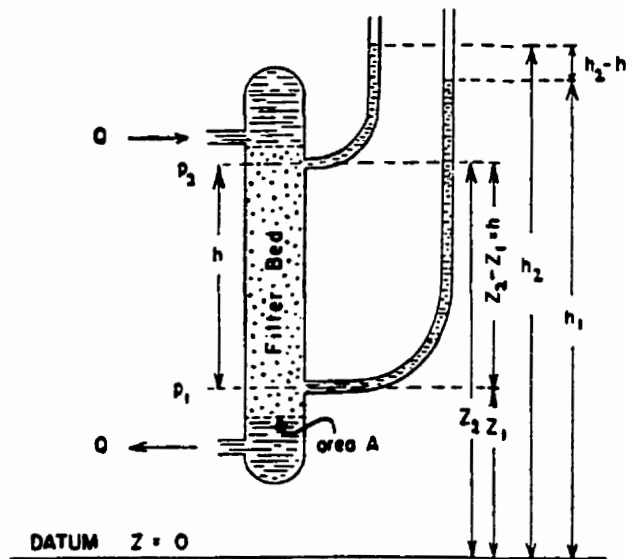


Figure 16. Expérience de perméabilité de Darcy (18)

Dans cette figure, un matériau poreux homogène d'épaisseur h est retenu par des plaques

horizontales de surface A. On fait circuler un liquide incompressible à travers le matériau. À l'aide de tubes ouverts fixés près de la limite supérieure et inférieure du lit poreux, on peut mesurer la perte de pression du liquide engendrée par son passage dans le matériau poreux. Cette chute de pression est fonction de la perméabilité du matériau utilisé.

Dans certaines situations, des déviations à la loi de Darcy sont observées, par exemple, pour un écoulement à haute vitesse ou lors de l'utilisation d'un fluide non-newtonien. Les effets moléculaires et les effets ioniques peuvent aussi être importants. Pour les effets moléculaires, on considère les attractions présentes lorsqu'on utilise un liquide, ce qui n'est pas le cas avec un gaz. Les effets ioniques, primordiaux pour des matériaux cimentaires, sont expliqués par la présence des doubles couches électriques. Le mouvement du liquide entraîne des charges ioniques avec lui. Ce déplacement est à l'origine d'un potentiel d'écoulement qui cause le transport des ions par électro-osmose dans la direction opposée (18). Selon ce principe, on peut exprimer la perméabilité due aux effets ioniques de la façon suivante:

$$k_{osm} = -\frac{\varepsilon^2 \zeta^2 P}{(4\pi)^2 \eta \lambda T^2} \quad [2.7]$$

Où k_{osm} est la contribution des effets ioniques à la perméabilité, ε est la permittivité, ζ est le potentiel zêta, P , la porosité, η , la viscosité, λ , la conductance spécifique du liquide et de la surface du milieu poreux combinés et T , la tortuosité du milieu poreux (constante empirique introduite dans certains modèles). On définit la perméabilité apparente, k_{app} , égale à $k' + k_{osm}$, où k' est la perméabilité sans les effets ioniques. Selon l'équation 2.8, une augmentation de la force ionique, qui se répercute directement sur la conductance spécifique, entraîne une augmentation de la perméabilité apparente. Cette tendance a été observée dans plusieurs cas. La figure 17 en montre un exemple.

Plusieurs expressions différentielles, toutes aussi complexes les unes que les autres, ont été développées pour exprimer la loi de Darcy. Ces équations permettent d'appliquer la loi à

différents systèmes. Mentionnons, à titre d'exemple, les matériaux poreux compressibles (18). Ces différentes formes de la loi de Darcy n'apportent cependant pas d'éclaircissement sur les facteurs qui influencent la perméabilité elle-même.

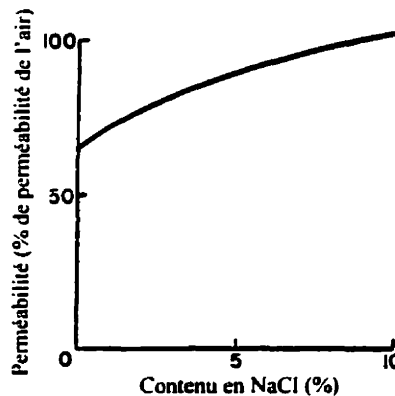


Figure 17. Changement de la perméabilité avec la concentration d'électrolyte dans le cas de la circulation de l'eau salée dans un grès argileux (18)

2.3.2 Modèle de Kozeny-Carman

La perméabilité spécifique, k , aussi appelée conductivité hydraulique ou simplement perméabilité, a été introduite dans le but de caractériser le milieu poreux en lui-même. Elle est égale à $K \times \eta$, où η est la viscosité. Pour comprendre la perméabilité spécifique, on a recours à des facteurs liés à la porosité, soit la porosité totale, la distribution de la taille des pores, la distribution de la taille des grains, l'arrangement géométrique des pores, leur structure et leur aire de surface interne. Le rayon hydraulique a également été introduit pour caractériser les pores. Il s'agit d'une longueur reliée avec des canaux hypothétiques équivalents au milieu poreux. La définition spécifique du rayon hydraulique varie légèrement d'un modèle à l'autre.

Plusieurs théories font appel au rayon hydraulique pour exprimer la perméabilité. Un modèle souvent utilisé est celui de Kozeny-Carman:

$$k = \frac{P^3}{5S_0^2(1-P)^2} \quad [2.8]$$

où k est la perméabilité, P , la porosité et S_0 , la surface exposée au fluide par unité de volume de solide (l'inverse du rayon hydraulique dans ce modèle).

2.4 Modèle de consolidation

Dans un coulis de ciment, particulièrement dans un coulis sans superplastifiant, il existe des points d'ancrage entre les particules. Cependant, ces points de contact ne sont pas fixes; on observe un tassement des particules, à l'origine du ressuage. Ceci résulte de la déformation des associations pointe-pointe sous l'effet de la gravité (2). Un modèle développé par Tan *et al.* (19) considère que le ressuage est gouverné par la mécanique de consolidation des particules de ciment sous leur propre poids. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec les prédictions. Le modèle fait intervenir, entre autres, des notions de mécanique des sols, de perméabilité et de porosité. L'équation finale obtenue est la suivante:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = C_f \frac{\partial^2 e}{\partial z^2} \quad [2.9]$$

Ici, e est le rapport volumique eau/ciment dans la pâte, t est le temps, z est une coordonnée qui exprime la quantité de solide dans la pâte de ciment et C_f est une constante. Autrement dit, la vitesse de ressuage est fonction de la force agissant sur la pâte en raison de la consolidation sous son propre poids. La constante de proportionnalité dépend du rapport volumique eau/ciment, de la perméabilité, de la densité du fluide et de la force effective agissant sur la pâte. Ce dernier facteur est défini en mécanique des sols par la force totale moins la pression dans les pores.

Tan *et al.* (14) ont également pris en compte récemment l'effet de l'hydratation du ciment dans leur modèle.

2.5 Considérations pour les pâtes de ciment

Le ressuage des pâtes de ciment n'est pas entièrement associé aux modèles de sédimentation en raison des interactions fortes entre les particules. La perméabilité n'est pas bien adaptée non plus puisque les grains de ciment dans la pâte ne sont pas immobiles mais se compactent sous l'effet de la gravité. Un modèle réaliste doit se situer quelque part entre ces deux extrêmes, selon la distance entre les particules et la force des liens impliqués. À cela, s'ajoutent les considérations relatives à la consolidation.

Les paramètres à considérer dans le phénomène de ressuage des pâtes de ciment sont principalement le contenu en eau, les facteurs relatifs à la porosité, la surface spécifique du ciment, le degré de floculation des particules, la fluidité et l'effet des adjuvants chimiques. Pour une même quantité d'eau dans la pâte de ciment, la présence de superplastifiant rend le phénomène de ressuage plus près des modèles de sédimentation que de la perméabilité.

CHAPITRE 3

ZONE DE TRANSITION INTERFACIALE

3.1 Caractéristiques de la zone de transition interfaciale

Le béton a longtemps été considéré comme un matériau à deux phases: la pâte de ciment hydratée et les granulats. Cependant, dès 1956, Farran (20) observait des caractéristiques particulières dans une zone située près de l'interface entre la pâte et les granulats. La microstructure et les propriétés du matériau y sont différentes de celles du reste de la pâte. Les chercheurs traitent aujourd'hui cette zone comme une phase à part entière dans le béton. On l'appelle «zone de transition interfaciale» et parfois, «auréole de transition». Inconditionnellement, chaque fois qu'un agrégat est incorporé dans une pâte de ciment, que ce soit une plaque de verre lisse, une armature d'acier, une fibre, un grain de sable ou une roche, une zone de transition interfaciale est formée.

D'abord, tout près de l'agrégat, un film duplex de 1 à 2 microns d'épaisseur a été observé dans plusieurs cas (21 à 26). Ce film est constitué d'une portion d'hydroxyde de calcium et d'une portion de gel de CSH. Par la suite débute la zone de transition interfaciale proprement dite. La portlandite et l'ettringite s'y retrouvent en concentration plus élevée qu'ailleurs (21 à 23, 25, 27, 28). La plupart des cristaux sont larges et bien développés. La portlandite adopte une orientation préférentielle dans cette zone; le sens de cette orientation ne fait cependant pas l'unanimité parmi les auteurs. Des petits cristaux (cristaux secondaires) y sont également présents.

De plus, les grains de ciment non hydratés ne sont pas fréquents dans la zone de transition interfaciale. La porosité est plus élevée que dans le reste de la pâte. La présence de grains de

Hadley, observés plus souvent dans cette zone particulière, contribue à la porosité. Ces grains sont constitués d'une coquille de CSH laissée vide par le ciment qui a diffusé au dehors (Figure 18) (21, 23). La figure 19 montre une représentation schématique de la zone de transition interfaciale.

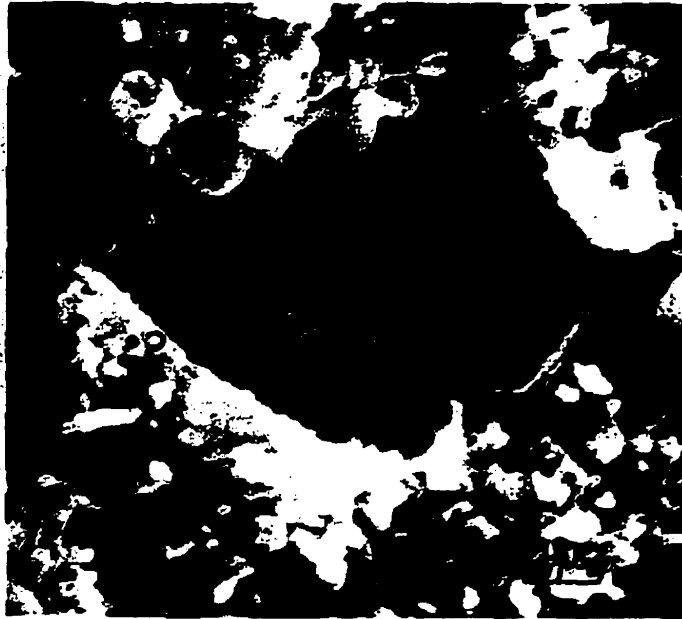


Figure 18. Grain de Hadley (21)

À mesure que l'on s'éloigne de l'interface, la microstructure se rapproche de plus en plus de celle du reste de la pâte. La zone de transition interfaciale se termine lorsqu'il n'y a plus de changements. Ainsi, les concentrations de portlandite et d'ettringite diminuent, la porosité diminue et les grains non hydratés se font plus fréquents jusqu'à ce qu'on atteigne la masse de la pâte de ciment. Breton *et al.* (28) ont observé un comportement un peu plus complexe en fonction de la distance. La figure 20 illustre leurs résultats. Bien qu'aucune méthode précise n'existe pour mesurer l'épaisseur de la zone de transition interfaciale, et que cette épaisseur dépende de plusieurs facteurs, on peut l'évaluer entre 20 et 150 μm environ (25, 27 à 30).

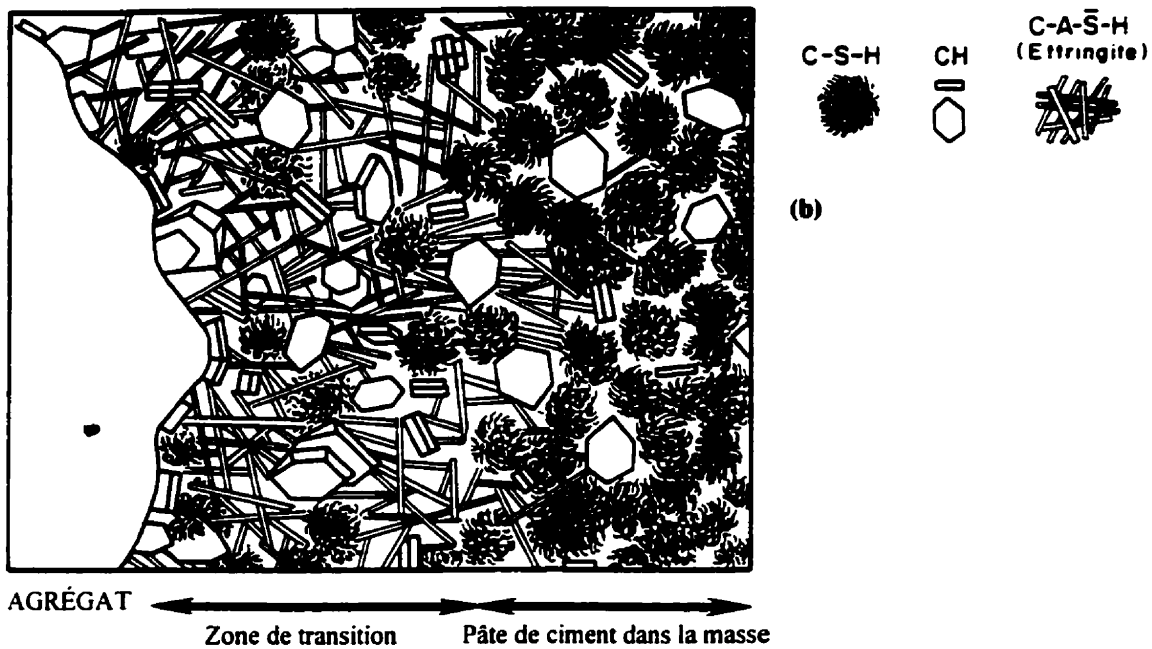


Figure 19. Schéma de la zone de transition interfaciale (31)

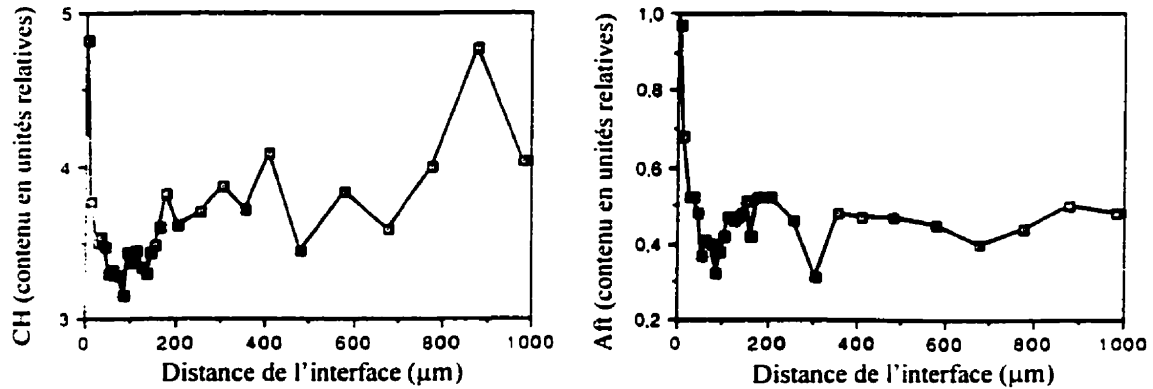


Figure 20. Contenu relatif en portlandite (gauche) et en ettringite (droite) en fonction de la distance (28)

3.2 Mécanisme de formation

Plusieurs auteurs ont proposé des hypothèses concernant le mécanisme de formation de la zone de transition interfaciale. Cette section est basée sur les travaux de Barnes *et al.* (21),

Diamond (23), Breton *et al.* (28), Maso (32) et Monteiro *et al.* (35).

Lorsqu'on met des billes dans un contenant, elles occupent naturellement l'espace le plus faible possible (Figure 21). Près des parois cependant, il y a plus d'espace vide; la raison en est toute simple : le contenant ne peut pas s'adapter à la forme des billes (Figure 21). Cette loi de la physique est souvent appelée effet de paroi. De la même façon, au contact avec un obstacle solide, l'empilement des grains de ciment est moins compact qu'ailleurs dans la pâte. En conséquence, le rapport eau/ciment est plus élevé dans cette région. On sait que la proportion d'eau est associée à la porosité du mélange durci. Il s'agit là d'une des causes de la porosité élevée de la zone de transition interfaciale. La rareté des grains non hydratés près de l'interface est également en relation avec la proportion élevée en eau dans cette zone. La fréquence des grains de Hadley observés dans l'auréole de transition y serait aussi reliée. Diamond (23) a associé l'avènement des grains de Hadley avec la quantité d'eau présente à l'extérieur des grains de ciment.

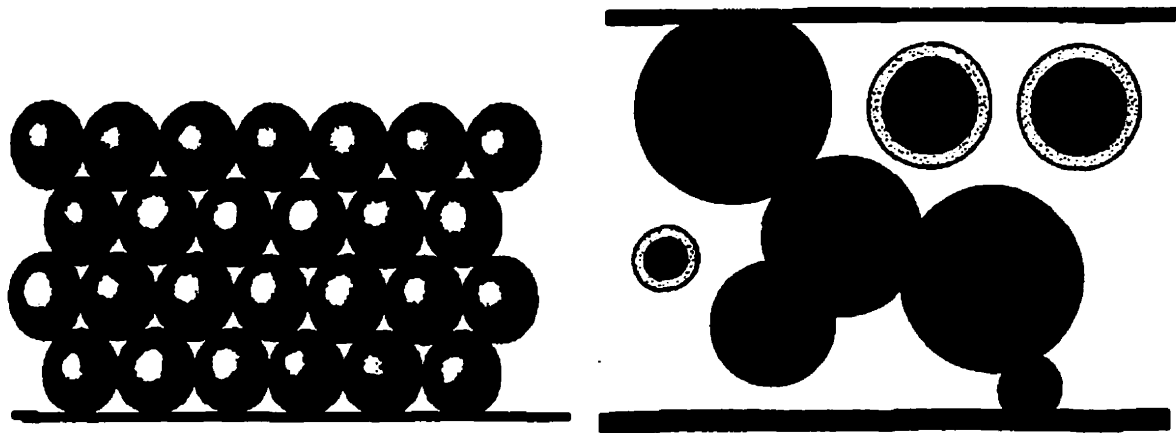


Figure 21. Empilement des grains au contact de la roche; à gauche: empilement compact; à droite: pâte flocculée (33)

L'effet de paroi est encore plus important en présence de la pâte flocculée, qui s'empile moins bien que des particules indépendantes (Figure 21). Breton *et al.* (28) ont observé un

arrangement en forme d'arche des grains de ciment au contact avec les granulats. De plus, la présence d'un film d'eau autour des agrégats a été postulée par Maso (32). Cette mince couche d'eau empêcherait le contact direct des grains anhydres avec la surface.

La présence d'un rapport eau/ciment local élevé induit la diffusion des ions dissous vers l'interface. Les ions les plus solubles migrent rapidement vers la zone de porosité élevée; il s'agit des ions calcium, aluminium et des sulfates, résultant de l'hydratation rapide des aluminates de calcium et de sa réaction avec le gypse. Les ions $\text{SiO}(\text{OH})_x$, eux, ont une tendance plus faible à migrer. Ces deux facteurs mis ensemble expliquent la concentration élevée d'ettringite et de portlandite dans la zone de transition interfaciale.

La surface du granulat agissant comme site de nucléation et l'espace disponible entre les grains de ciment occasionnent la formation de cristaux bien développés. L'orientation préférentielle des cristaux de portlandite est également reliée à l'espace suffisant près de l'interface. Les cristaux peuvent croître sans contrainte, selon le plan d'énergie de surface minimale (34). Par la suite, entre ces cristaux, les produits d'hydratation continuent de précipiter et forment des cristaux secondaires, plus petits que les premiers. Avec l'éloignement de la surface des agrégats, l'effet de paroi ne se fait plus sentir et la zone de transition interfaciale se termine.

3.3 Propriétés et facteurs d'influence

En raison de sa porosité élevée et de sa forte concentration en cristaux bien développés et orientés, la zone de transition interfaciale est vue comme une région potentiellement faible dans le béton. Il est reconnu depuis longtemps que les microfissures se développent en premier à l'interface pâte/granulat (29, 36). Cela expliquerait bien la faible résistance des mortiers par rapport aux pâtes de ciment durcies (37). Des plans de fracture préférentiels ont également été observés entre les cristaux orientés de portlandite (38). L'énergie de fracture

serait plus faible entre les cristaux qu'à travers ceux-ci. De plus, le travail de fracture diminue lorsque la porosité augmente, comme l'illustre la figure 22 (39). Il est à noter que cette figure ne provient pas de données réelles mais correspond à un schéma de ce qui est généralement observé. L'allure complexe de la courbe provient des autres facteurs qui influencent le terme de fracture, notamment l'humidité relative et l'histoire de séchage. Le maximum observé au point C est attribué à l'arrêt de la propagation des fissures dû à la présence de pores. Un tel maximum est souvent observé pour une porosité autour de 22,5%.

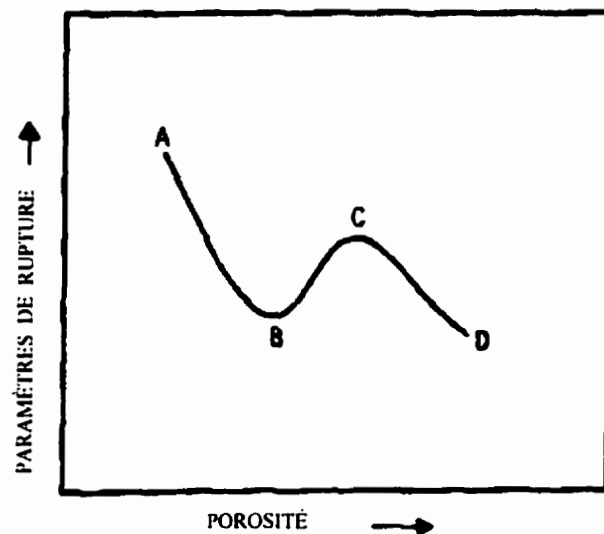


Figure 22. Énergie de fracture en fonction de la porosité (39)

La porosité de la zone de transition interfaciale est également associée à la durabilité du béton. Une perméabilité considérablement plus élevée a été observée pour les échantillons contenant des agrégats et pour les mortiers par rapport à une pâte de ciment (33, 40). En plus d'une porosité totale plus élevée dans les mortiers, cela indique une plus grande connectivité des pores. En conséquence, les agents agressifs diffusent plus facilement à l'intérieur du béton via le réseau de pores des zones de transition interfaciales.

Plusieurs facteurs influencent les propriétés de la zone de transition interfaciale. La nature du

ciment utilisé constitue un de ces facteurs. Les propriétés mécaniques d'un béton contenant du ciment de type K (expansif) sont de 25 à 40% supérieures à celles d'un béton contenant du ciment Portland (24). La zone de transition interfaciale associée à ce type de ciment (K) contient des cristaux orientés de façon aléatoire.

Le ressuage est un facteur important à ne pas négliger car il peut avoir des effets délétères sur la zone de transition interfaciale. En remontant vers la surface, l'eau libre peut rester coincée sous la surface inférieure des agrégats. Le ressuage interne ainsi produit augmente davantage le rapport eau/ciment local déjà élevé près des interfaces pâte/granulat. Dans ses expériences, Hoshino (15) a démontré l'existence d'un rapport eau/ciment et d'une porosité plus élevée près de la surface inférieure des agrégats par rapport à la surface supérieure. Les cristaux de portlandite sont aussi plus nombreux et plus gros sous les granulats. De plus, la différence entre les deux interfaces augmente avec le rapport eau/ciment.

Le type d'agrégat joue aussi un rôle important. En effet, l'épaisseur de la zone de transition interfaciale augmente avec la taille des granulats pour les mortiers (41). Il a également été observé que des agrégats rugueux améliorent l'adhésion avec la pâte (Tableau 3) (26). Dans certains cas, les agrégats réagissent avec la pâte de ciment. Pour les agrégats calcaires, après 60 jours, la force du lien est plus élevée que dans le cas d'un granulat non réactif (24). En contrepartie, les agrégats siliceux, capables de réagir avec les alcalis, peuvent être nocifs.

Cela a amené plusieurs auteurs à modifier la surface des granulats dans le but d'améliorer la zone de transition interfaciale. Un concept d'agrégat idéal a été proposé par Yang *et al.* (42). Un tel agrégat est constitué d'un cœur inerte et d'une couche de surface hydraulique. Cette couche est produite par réaction solide à haute température avec de la poudre de carbonate de calcium. En s'hydratant en même temps que le ciment, elle permet la formation d'une zone de transition interfaciale dense. Pour sa part, Xie et Beaudoin (43) suggèrent un revêtement de fumée de silice. Dans ce cas, il y a densification grâce à la réaction pouzzolanique entre

l'hydroxyde de calcium et la fumée de silice.

Tableau 3. Propriétés mécaniques en fonction de la rugosité des agrégats (d'après (26))

| Agrégats | Age (jours) | 2 | 7 | 28 | 90 |
|--------------------|---------------------|------|------|------|------|
| | % d'agrégats brisés | 7 | 17 | 11 | 11 |
| Polis | Flexion (MPa) | 7,5 | 8.0 | 7,9 | 8.3 |
| | Compression (MPa) | 46,6 | 61.4 | 73.4 | 76,8 |
| | Compression/flexion | 6,2 | 7,7 | 9,3 | 9,3 |
| | % d'agrégats brisés | 28 | 32 | 33 | 27 |
| Attaqués à l'acide | Flexion (MPa) | 7,9 | 8,5 | 8.1 | 8,6 |
| | Compression (MPa) | 51,9 | 61.5 | 75.7 | 77,9 |
| | Compression/flexion | 6,6 | 7,2 | 9,3 | 9,1 |
| | % d'agrégats brisés | 39 | 52 | 57 | 62 |
| Brisés | Flexion (MPa) | 8.2 | 9,8 | 10.7 | 11,3 |
| | Compression (MPa) | 55,4 | 68,9 | 81.4 | 94,1 |
| | Compression/flexion | 6,8 | 7,0 | 7.6 | 8,3 |

La fumée de silice n'est pas seulement utile de ce point de vue. Les ciments mélangés qui en contiennent tirent également parti de la finesse de la fumée de silice. Les petits grains permettent effectivement un arrangement plus compact près des interfaces pâte/granulat en remplissant les espaces entre les particules plus grosses (44). De plus, la fumée de silice apporte des sites de nucléation supplémentaires pour les produits d'hydratation tels que la portlandite.

Des polymères sont également utilisés comme ajout dans les bétons. En général, ils augmentent la force du lien pâte/granulat et diminuent la porosité de la pâte hydratée. Les latex, par exemple, forment un film à la surface des renforcements d'acier. Ils adhèrent à la

fois à l'acier et aux produits d'hydratation. (45). Pour sa part, une concentration de 1% de poly(vinylalcool) diminue l'épaisseur de la zone interfaciale de transition et l'occurrence de portlandite dans cette zone. La force du lien pâte/granulat approche celle du reste de la pâte. Chu *et al.* (30) expliquent ces conséquences par l'influence du polymère sur la nucléation de la portlandite et du CSH, par un effet lubrifiant qui favoriserait l'empilement compact des grains et par une contribution au lien pâte/granulat. La méthylcellulose a également une influence positive sur la force du lien (46).

3.4 Hypothèses de travail

Le travail effectué ici consiste à déterminer l'influence des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale ainsi que leur mécanisme d'action. Peu de littérature existe à ce sujet. La plupart des auteurs qui ont utilisé les superplastifiants l'ont fait à l'occasion d'une étude sur l'ajout de fumée de silice; dans sa thèse, Breton (47) en fait le résumé. Malgré une diminution du rapport eau/ciment à maniabilité constante, la présence de superplastifiant augmenterait l'indice d'orientation de la portlandite. De plus, la concentration d'ettringite serait augmentée à l'interface pâte/granulat. Hanna (48) explique ces effets par la diminution de la vitesse d'hydratation en présence de superplastifiants. Cela donne le temps nécessaire aux cristaux de bien s'orienter et aux ions de diffuser vers le granulat, même si la teneur en eau est faible.

Les propriétés de la zone de transition interfaciale sont déterminées lorsque le mélange est à l'état frais. Par conséquent, il est proposé d'étudier l'influence des superplastifiants par le biais des connaissances actuelles du mécanisme de formation de cette zone et de l'effet des superplastifiants sur les coulis de ciment.

Les superplastifiants fluidifient les pâtes de ciment en diminuant la floculation entre les particules. Deux effets potentiels peuvent survenir concernant la formation de la zone de

transition interfaciale. L'un concerne la taille effective des flocculats: leur dispersion par les superplastifiants en diminue l'importance, et l'empilement près de l'interface devrait être amélioré. L'augmentation de la fluidité pour un même rapport eau/ciment pourrait également faciliter la diffusion des ions vers l'agrégat, ce qui mènerait à une concentration plus élevée de portlandite et d'ettringite dans la zone de transition interfaciale. Par ailleurs, la présence de superplastifiants tend à augmenter la capacité de ressuage des échantillons. Cela apporterait des effets négatifs aux interfaces inférieures des agrégats, tel que mentionné précédemment. L'effet retard, tel que proposé par Hanna (48), pourrait aussi être considéré. Son influence aurait trait à la morphologie des hydrates à l'interface plutôt qu'à la porosité.

CHAPITRE 4

SECTION EXPÉRIMENTALE

4.1 Programme expérimental

Le tableau 4 fait un résumé des principales techniques expérimentales utilisées et le tableau 5 montre une liste des mélanges étudiés.

Tableau 4. Techniques expérimentales

| Technique expérimentale | Variante mesurée | Variante recherchée | Propriété caractérisée |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|---|
| Spectroscopie d'impédance A.C. | Impédance dans le plan complexe | Excès de conductance interfaciale | Qualité de la zone de transition interfaciale |
| Conductivité sur colonne | Conductivité | % de variation moyen | Hétérogénéité en fonction de la hauteur |
| Sédimentation | Hauteur de sédiment | % de hauteur occupée par le sédiment | Taille des flocculats |
| Mini-slump | Diamètre d'étalement | Aire d'étalement | Fluidité |

Tableau 5. Mélanges étudiés

| S/C = 0, 0,5, 1 | E/C = 0,4 | E/C = 0,55 |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PNS | 0,35, 0,45, 0,55, 0,75 et 1,6% | 0,35, 0,45, 0,55, 0,75 et 1,6% |
| PMS | 0,58, 0,7, 0,8, 1 et 2% | 0,58, 0,7, 0,8, 1 et 2% |
| PA1 | 0,05 et 0,1% | --- |
| PA2 | 0,08 et 0,18% | --- |

4.2 Matériaux

4.2.1 Ciment

Un ciment portland ordinaire de type 10 (ASTM type I) de la compagnie Lafarge a été utilisé. Sa densité est de $3,12 \text{ g/cm}^3$. Sa composition est donnée dans le tableau 6.

Tableau 6. Composition chimique et minéralogique du ciment

| Oxydes | Contenu (%) | Minéraux | Contenu (%) |
|--------------------------------|-------------|-------------------|-------------|
| SiO ₂ | 20,11 | | |
| Al ₂ O ₃ | 4,15 | | |
| Fe ₂ O ₃ | 3,16 | | |
| CaO | 62,75 | | |
| MgO | 2,76 | | |
| SO ₃ | 3,21 | C ₃ S | 61 |
| Na ₂ O | 0,22 | C ₂ S | 12 |
| K ₂ O | 0,87 | C ₃ A | 6 |
| TiO ₂ | 0,18 | C ₄ AF | 10 |
| P ₂ O ₅ | 0,24 | | |
| SrO | 0,28 | | |
| Alcalis totaux | 0,79 | | |
| Perte au feu | 2,37 | | |
| Total | 100,3 | | |

4.2.2 Silice

De la silice cristalline inerte (99,7% SiO₂; à ne pas confondre avec la fumée de silice) a été utilisée comme composé modèle. Il s'agit du Min-U-Sil 5 et du Min-U-Sil 30. Quelques-unes de leurs propriétés physiques sont présentées dans le tableau 7. Leur distribution granulométrique est montrée à la figure 23.

Tableau 7. Propriétés physiques des Min-U-Sil

| | Min-U-Sil 30 | Min-U-Sil 5 |
|--|--------------|-------------|
| Densité (g/cm ³) | 2,65 | 2,65 |
| Surface spécifique (m ² /g) | 0,54 | 2,26 |
| Taille moyenne (μm) | 4,2 | 1,0 |

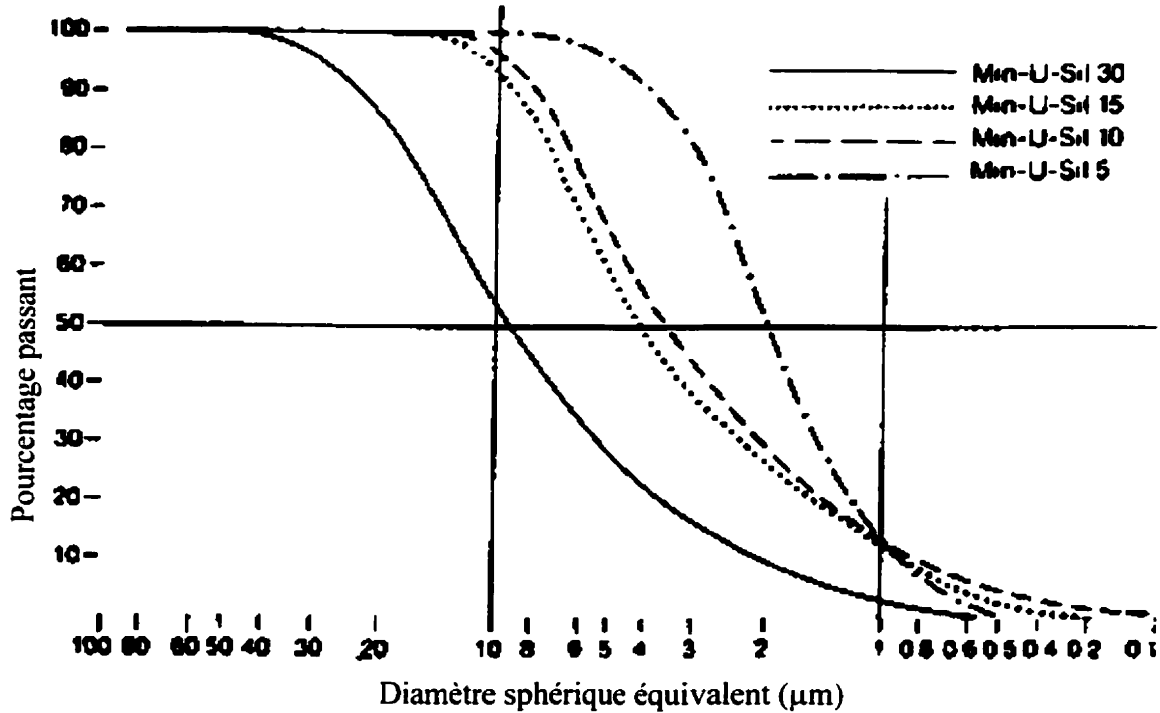


Figure 23. Distribution granulométrique des Min-U-Sil

4.1.3 Sable

Du sable de silice a été utilisé pour la préparation des mortiers. Dix pour cent des grains de sable sont retenus sur 20 mailles et la taille effective est de 0,25 mm. La figure 24 montre la distribution granulométrique mesurée au laboratoire.

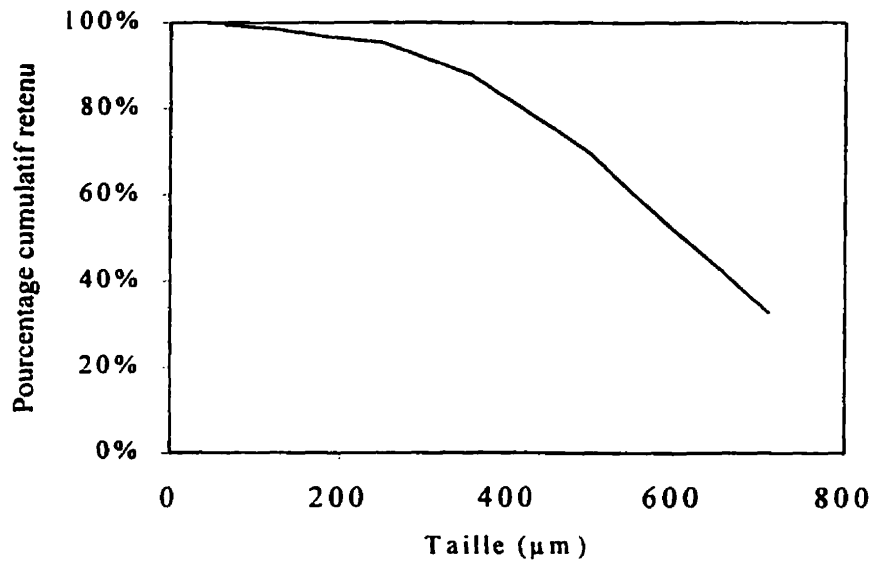


Figure 24. Distribution granulométrique du sable de silice

4.2.4 Superplastifiants

Deux superplastifiants ont d'abord été utilisés. Il s'agit d'un sel de sodium d'acide poly(naphtalènesulfonique) (PNS) et d'un sel de sodium d'acide poly(mélaminesulfonique) (PMS). Ils ont été fournis par le fabricant Les produits chimiques Handy.

Les superplastifiants reçus sous forme de poudre ont été dissous dans de l'eau distillée sous une chaleur modérée pour l'utilisation. Le pourcentage solide des solutions obtenues a été déterminé par séchage.

D'autres superplastifiants ont aussi été testés à la toute fin du projet. Le PA1 et le PA2 sont des polymères du type poly(acrylate)-ester acrylique (figure 7) dont le groupement R formant l'ester est un poly(oxyéthylène) $[(CH_2CH_2O)_n]$. Ces superplastifiants sont disponibles sous forme de solutions. L'échantillon de PA1 contenait 30,5% de solide tandis que le PA2 en contenait 35,2%.

4.3 Méthodes

4.3.1 Mélanges

Tous les mélanges ont été faits avec de l'eau distillée. Les pâtes de ciment ont été préparées en ajoutant le ciment à l'eau. Les superplastifiants étaient incorporés à l'eau de gâchage. Par la suite, les mélanges ont été agités manuellement pendant une minute et brassés mécaniquement pendant 2 minutes à faible vitesse avec un appareil Hobart. Cette méthode de préparation est relativement proche de la méthode ASTM C-305 pour la préparation des pâtes de ciment.

Les mortiers ont été préparés selon la norme ASTM C-305. Les pâtes de silice ont été préparées de la même manière que les pâtes de ciment. L'eau de gâchage a cependant été saturée en chaux et en gypse et contenait également du NaCl (15g/l). Ceci avait pour but d'approcher les conditions de pH et de force ionique présentes dans les pâtes de ciment.

Pour les tests d'impédance A.C. et de ressuage, un total de 60 échantillons de pâtes de ciment et de mortiers ont été préparés à des rapports eau/ciment (E/C) de 0,4 et 0,55, à des rapports sable/ciment (S/C) de 0, 0,5 et 1 et avec des dosages en PNS de 0,35%, 0,45%, 0,55%, 0,75% et 1,6% en poids de solide par rapport au ciment de même qu'avec des dosages en PMS de 0,58%, 0,7%, 0,8%, 1% et 2%. Pour les poly(acrylates), des dosages de 0,05% et 0,1% de PA1 ont été utilisés et 0,08% et 0,18% de PA2 pour un rapport E/C de 0,4. Les dosages minimum et maximum ont été choisis pour avoir une fluidité constante. Ainsi, le diamètre du mini-slump est de 100 mm pour 0,35% de PNS, 0,58% de PMS, 0,05% de PA1 et 0,08% de PA2. De même, on obtient un mini-slump de 150 mm pour 1,6% de PNS, 2% de PMS, 0,1% de PA1 et 0,18% de PA2. La fluidité n'est pas nécessairement constante pour les dosages intermédiaires de PNS et de PMS.

Tout de suite après le malaxage, le mélange a été versé dans trois cylindres de 2,54 cm de diamètre par environ 7,6 cm de haut en vue des mesures d'impédance. Dans quelques cas, il a été nécessaire de compacter pour éliminer les espaces vides. Les cylindres avaient été préalablement fermés dans le bas avec du papier parafilm. La surface supérieure a été couverte de la même façon par la suite. Les échantillons ont été placés sous une cloche de verre pendant 24 heures pour éviter les pertes d'humidité; après cette période, ils ont été démoulés puis emballés hermétiquement avec du papier parafilm pour une durée de 40 jours.

Quelques jours avant la fin du vieillissement, les échantillons ont été déballés et sciés à chaque extrémité pour ne conserver que la partie centrale (2-3 cm de long). Dans les cas de ressuage extrême où une ségrégation est bien visible, les éprouvettes ont cependant été conservées dans leur entier. La surface des échantillons a ensuite été polie pour assurer un bon contact avec les électrodes. Dans quelques cas les échantillons ont été sciés avec une scie à diamant. Dans ce cas, le polissage n'a pas été nécessaire mais il a fallu nettoyer les échantillons. Les spécimens ont ensuite été entreposés pendant au moins 3 jours en chambre humide avant la mesure d'impédance.

4.3.2 Spectroscopie d'impédance A.C.

L'impédance A.C. a été mesurée avec l'appareil Solatron 1260 «impedance gain-phase analyser». Pour ce faire, un courant ou une tension sinusoïdal de faible amplitude est appliqué à l'échantillon placé entre deux plaques de métal servant d'électrodes. L'impédance est ensuite évaluée par le biais des rapports d'amplitude et d'angle de phase entre la tension et le courant de réponse.

Le voltage alternatif est donné par $V = V_m \sin(\omega t)$ où V_m est l'amplitude du voltage et ω , la fréquence. Pour une résistance, R , le courant résultant, i , est:

$$i = \frac{V_m}{R} \sin(\omega t) \quad [4.1]$$

Pour une capacitance, C:

$$i = \frac{dq}{dt} = C \frac{dV}{dt} = \omega C V_m \sin(\omega t + \pi/2) \quad [4.2]$$

Un déphasage de $\pi/2$ a été ajouté pour un élément purement capacitif. Les matériaux cimentaires peuvent être représentés comme un assemblage de résistances et de capacitances, comme le montre la figure 25b. L'impédance est définie comme un vecteur de module $|Z| = V_m/i_m$ et d'angle de phase θ . La mesure de l'impédance en fonction de la fréquence donne un graphique dans le plan complexe. L'impédance se décompose en une composante réelle, $Z'(\omega)$, et une composante imaginaire, $Z''(\omega)$, tel qu'illustré dans la figure 26.

$$\begin{aligned} Z'(\omega) &= |Z| \cos(\theta) \\ Z''(\omega) &= |Z| \sin(\theta) \\ Z(\omega) &= Z'(\omega) - jZ''(\omega) \end{aligned} \quad [4.3]$$

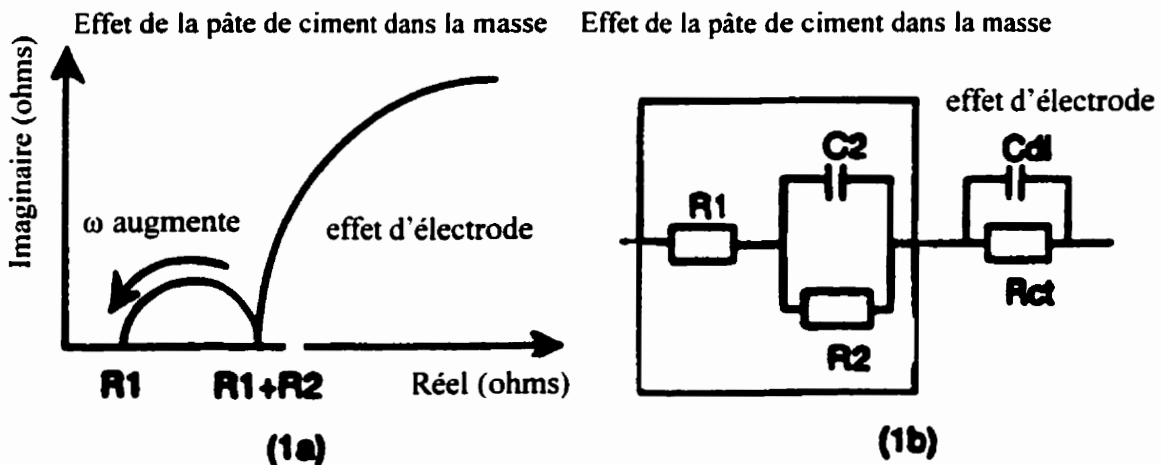


Figure 25. (a) Résultats d'impédance dans le plan complexe (b) modèle du circuit (48)

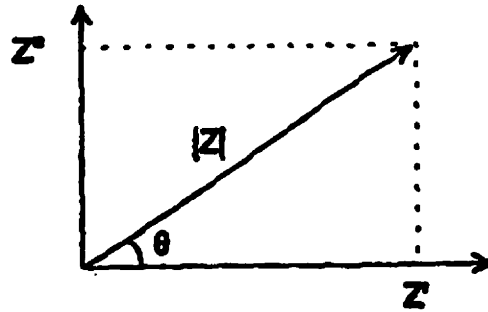


Figure 26. Vecteur d'impédance (48)

L'appareil Solatron permet d'englober un domaine de fréquences en une seule mesure et de choisir ce domaine. Dans le cas présent, les mesures se font entre 15MHz et 1Hz. La figure 25a montre un plan complexe typique. L'arc à hautes fréquences, situé à gauche du graphique, est caractéristique du comportement d'impédance de l'échantillon dans son ensemble. L'arc à basses fréquences est le résultat d'un effet capacitif de la surface ciment/électrode. Les intersections de l'arc à hautes fréquences avec l'axe réel sont les valeurs qui caractérisent les systèmes. Un programme d'ajustement des points expérimentaux sur des courbes théoriques permet de déterminer les intercepts. Le diamètre R_2 et l'intercept R_1 sont reliés à la porosité et à la taille des pores. L'intercept R_1+R_2 représente la résistance globale de l'échantillon. Nous retiendrons particulièrement cette dernière valeur.

Quelques manipulations théoriques permettent d'accéder à des informations spécifiques sur la zone de transition interfaciale. L'excès de conductance interfaciale, θ , exprime la différence de conductance entre la zone de transition interfaciale et le reste de la pâte.

$$\theta = \delta(\psi_{ps} - \psi_{fs})\sigma_i = \delta(\sigma_f - \sigma_p) \quad [4.4]$$

où δ est l'épaisseur de la zone de transition interfaciale, ψ_{ps} et ψ_{fs} sont les fractions de surface de solide dans la pâte et dans la zone de transition interfaciale respectivement, σ_i est la conductivité de la solution interstitielle et σ_f et σ_p , la conductivité de la zone de transition interfaciale et de la pâte respectivement. L'excès de conductance interfaciale peut également

être exprimé par:

$$\theta = r \left[\frac{k}{3} + \frac{b}{2} \right] \quad [4.5]$$

où r est le rayon des grains de sable et k et b sont des constantes obtenues par l'intermédiaire d'une courbe de la conductivité, σ_m , en fonction de la fraction volumique de sable, φ_a :

$$\sigma_m = k\varphi_a + b \quad [4.6]$$

Plus l'excès de conductance interfaciale est grand et positif, plus l'interface est poreuse par rapport au reste de la pâte.

4.3.3 Évaluation du ressuage

4.3.3.1 Conductivité sur colonne

La cellule de mesure développée au laboratoire pour évaluer le ressuage est illustrée à la figure 27. Dix paires électrodes, diamétralement opposés, sont réparties sur toute la hauteur d'un cylindre; elles sont numérotées de 1 à 10 à partir du bas. Ces électrodes de 12 mm de diamètre sont fabriquées à partir d'une tige d'acier inoxydable. Le fond de la cellule est amovible pour en faciliter le nettoyage, mais il demeure étanche à toute fuite de liquide. Les électrodes sont connectées à une source de tension et à un système d'acquisition de données. Chaque paire d'électrodes est isolée électriquement des autres par un relais double. Pour la mesure, on applique une tension de 5 V sous forme d'onde carrée avec une fréquence de 1000 Hz et on détermine la tension et le courant résultant de façon à connaître la conductance ($G = i/V$) du mélange dans la région immédiate entre la paire d'électrodes.

Une solution saline dont la conductivité est connue sert à l'étalonnage de la cellule. Une constante de cellule, k , est déterminée pour chaque paire d'électrodes. La conductivité, κ , est

alors égale à:

$$\kappa = k \times G$$

[4.7]

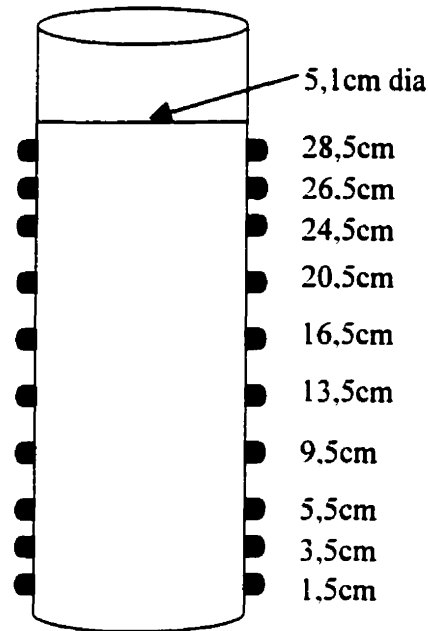


Figure 27. Cellule de conductivité sur colonne

Lorsque la pâte de ciment ou le mortier est en place dans la cellule, celle-ci est couverte et la conductivité est mesurée pour chaque paire d'électrodes tour à tour. On commence par le haut du cylindre puisque c'est là que les plus gros changements de conductivité sont attendus. Le cycle d'acquisition est recommencé toutes les 2.5 minutes jusqu'à ce que la conductivité soit stable pour chaque paire d'électrodes. Le temps zéro est pris au moment où la cellule vient tout juste d'être remplie, soit environ 5 minutes après le premier contact entre l'eau et le ciment.

Deux types de conduction électrique peuvent contribuer à la conductivité: électronique et ionique. Dans les matériaux cimentaires, les agrégats sont considérés comme de bons isolants. Les constituants du ciment à l'état sec sont aussi peu conducteurs. Même l'eau de

gâchage a une conductivité extrêmement faible par rapport à la solution interstitielle. En fait, dans les pâtes de ciment et les mortiers, la conduction électrique se fait principalement via les ions résultant de la dissolution du ciment (49). Ainsi, la conductivité mesurée dans la cellule est représentative de la solution interstitielle. La proportion de liquide dans la région détectée par une paire d'électrodes aura donc une répercussion directe sur la conductivité. Cela permet d'enregistrer les mouvements globaux de liquide interstitiel dans le sens vertical. Il faut cependant se rappeler que l'hydratation du ciment est un processus dynamique qui peut faire augmenter la concentration ionique par dissolution des constituants, et la faire diminuer lors de la précipitation des hydrates. En plus des mélanges décrits précédemment, des pâtes de silice inerte dans une solution saline ont également été préparées pour mieux distinguer les effets du ressuage de ceux de l'hydratation du ciment.

4.3.3.2 Prélèvement manuel

À la fin de chaque expérience de conductivité sur colonne, le volume d'eau de ressuage a été mesuré à l'aide d'une seringue graduée. Certaines contraintes ont rendu cette opération difficile. L'opacité de la cellule ne permet pas de localiser facilement l'interface solide/liquide, ce qui peut affecter la qualité du prélèvement. De plus, avec l'utilisation de quantités importantes de superplastifiant, l'eau de ressuage peut être brouillée en totalité ou en partie. Dans ce cas, la position de l'interface peut devenir subjective. Les données recueillies lors des prélèvements doivent donc être considérées sous l'angle qualitatif seulement.

4.3.3.3 Observation visuelle

Pour quelques échantillons, le phénomène de ressuage a été observé dans un cylindre gradué de 500 ml. La hauteur du front de ressuage a été mesurée dans le temps par le biais des

graduations du cylindre et d'un vernier. La correspondance a été faite avec les mesures de conductivité sur colonne via la fraction de la hauteur occupée par l'eau de ressuage. Des observations qualitatives ont également été notées.

4.3.4 Évaluation de la taille des floculats

Des dispersions diluées contenant 8% de solide (50g de ciment dans 600g d'eau) avec différents dosages en superplastifiant ont été utilisées pour ce test. Les suspensions ont été préparées par agitation manuelle pendant trois minutes dans un contenant hermétiquement fermé. Par la suite, la hauteur du sédiment a été observée en fonction du temps dans un cylindre gradué.

Ce test permet d'évaluer la qualité de la dispersion pour les différents dosages et les différents superplastifiants utilisés: la vitesse de sédimentation des particules ou des floculats est proportionnelle à leur taille. La mesure tel que réalisée ne permet pas de déterminer la taille exacte des floccs, mais permet de comparer les superplastifiants entre eux quant à leur efficacité à «défloculer» les particules de ciment.

4.3.5 Évaluation de la fluidité

La fluidité des pâtes de ciment a été mesurée selon la méthode de «mini-slump» développée par Kantro (50). L'étalement de la pâte est relié à la fluidité apparente (51). Le cône utilisé pour les mortiers est plus gros que celui pour les pâtes de ciment pour des questions de manipulation. Il s'agit du cône utilisé dans la norme ASTM C-230-90 pour la table d'étalement. Ici, il a été utilisé par simple soulèvement comme dans la méthode de Kantro. Le rapport volume/surface inférieure est le même pour les deux cônes. La correspondance des résultats entre les deux équipements est déduite à partir de l'hypothèse selon laquelle

l'affaissement est régi par le seuil de cisaillement. Dans ce cas, la hauteur finale sera la même pour un échantillon donné à un temps x , peu importe le cône utilisé. Elle est obtenue en faisant le rapport entre le volume de pâte et l'aire de surface finale après soulèvement du cône.

$$\frac{V_1}{\pi r_1^2} = \frac{V_2}{\pi r_2^2} \quad [4.8]$$

où le numérateur est le volume et le dénominateur est l'aire de surface d'étalement finale avec chaque cône. Cette relation a été vérifiée par quelques essais expérimentaux. Ce principe permet de comparer directement la fluidité des pâtes et des mortiers. La connaissance du diamètre d'étalement avec un cône permet de calculer le diamètre équivalent pour l'autre cône puisque le volume est connu pour chacun. Les mesures d'étalement ont été faites dix minutes après le début du malaxage pour chacune des préparations testées en conductivité sur colonne.

4.3.6 Entraînement d'air

La mesure du contenu en air d'un coulis de ciment est inspirée de la norme ASTM C-185. Dans cette procédure, la masse d'un échantillon de volume connu est déterminée et comparée à sa masse théorique, calculée connaissant la masse volumique et le poids du ciment et de l'eau. Autrement dit, le contenu en air, exprimé en pourcentage du volume, est égal à:

$$100 \left[1 - \left(\frac{W_a}{W_c} \right) \right] \quad [4.9]$$

où W_a est le poids par unité de volume mesuré et W_c est le poids par unité de volume théorique. D'autre part:

$$W_c = \frac{P_c + P_{eau}}{V_c + V_{eau}} \quad [4.10]$$

P_c et P_{eau} étant la masse de ciment et d'eau et V_c et V_{eau} étant le volume de ciment et d'eau, calculés à partir de leur masse volumique.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Influence des superplastifiants sur les propriétés d'un coulis de ciment

5.1.1 Fluidité

La figure 28 montre l'aire d'étalement d'un coulis de ciment en fonction du dosage en superplastifiant. Comme on pouvait s'y attendre, la fluidité augmente avec le dosage. Par contre, à partir d'un certain point, que l'on nomme point de saturation, il n'y a plus d'amélioration de la fluidité. Ce point se situe à 0,75%, 1%, 0,3% et 0,4% de superplastifiant par rapport au ciment pour le PNS, le PMS, le PA1 et le PA2 respectivement ($E/C=0,4$).

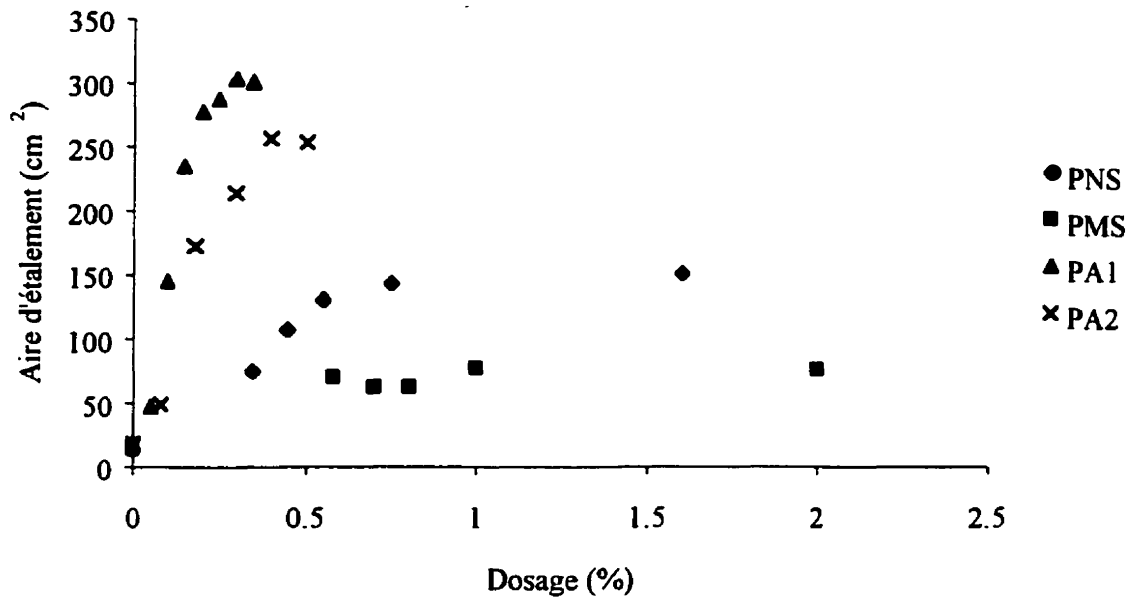


Figure 28. Fluidité d'un coulis de ciment ($E/C = 0,4$) en fonction du dosage en superplastifiant

Dans cette étude, les dosages en superplastifiant ont été choisis dans le but de les comparer entre eux pour une même fluidité initiale. Trois fluidités différentes ont d'abord été sélectionnées: une pour un mini-slump de 60 mm de diamètre ($16,7 \text{ cm}^2$), représentative d'un coulis de ciment sans superplastifiant, une à 100 mm ($66,9 \text{ cm}^2$), fluidité intéressante pour l'ouvrabilité des coulis avec superplastifiant, et une à 150 mm ($165,1 \text{ cm}^2$), fluidité excessive illustrant un surdosage possible en superplastifiant. Par la suite, d'autres dosages ont été étudiés entre ces points.

Il est à noter que les concentrations testées pour les différents superplastifiants ne se situent pas toutes à la même position par rapport au point de saturation. Pour le PMS et le PNS, les plus bas dosages se situent en deçà du point de saturation, mais les plus élevés englobent le point de saturation et vont même au-delà de ce point. Avec le PMS, un étalement de 150 mm n'est même pas accessible, peu importe le dosage utilisé. Dans le cas du PA1 et du PA2 par contre, tous les dosages étudiés se situent bien en dessous du point de saturation.

5.1.2 Ressuage

5.1.2.1 Conductivité sur colonne

La mesure de conductivité sur colonne constitue le moyen principal utilisé dans cette étude pour évaluer le comportement de ressuage de différents mélanges. La conductivité ionique mesurée à plusieurs endroits sur l'axe vertical d'un échantillon apporte des informations au sujet du déplacement du liquide dans la colonne. Les figures 29 à 31 illustrent l'influence du rapport eau/ciment sur les résultats obtenus pour les coulis sans superplastifiant. Pour un rapport E/C de 0,4, pour lequel le ressuage est faible, la variation de la conductivité provient principalement de changements de la composition de la solution interstitielle en fonction du temps. Effectivement, la dissolution des composants du ciment en ions augmente la

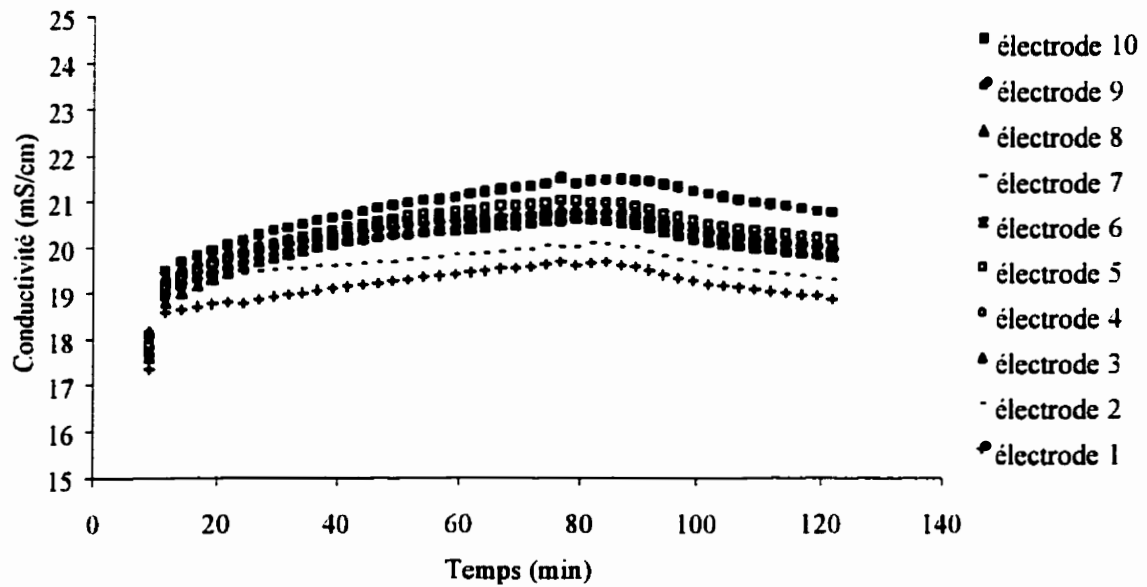


Figure 29. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; E/C=0,4, sans superplastifiant

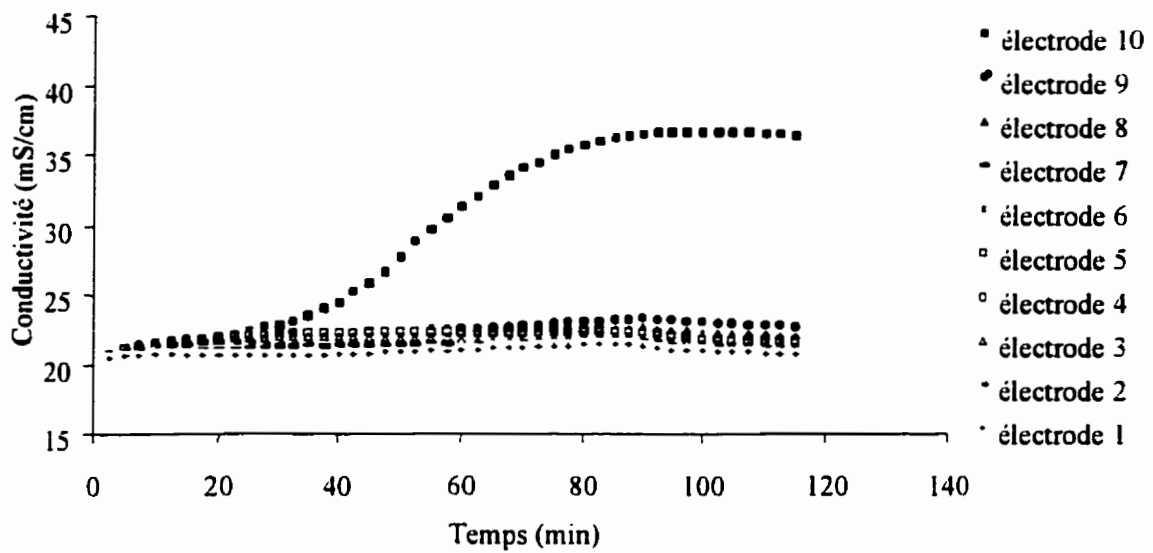


Figure 30. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; E/C=0,55

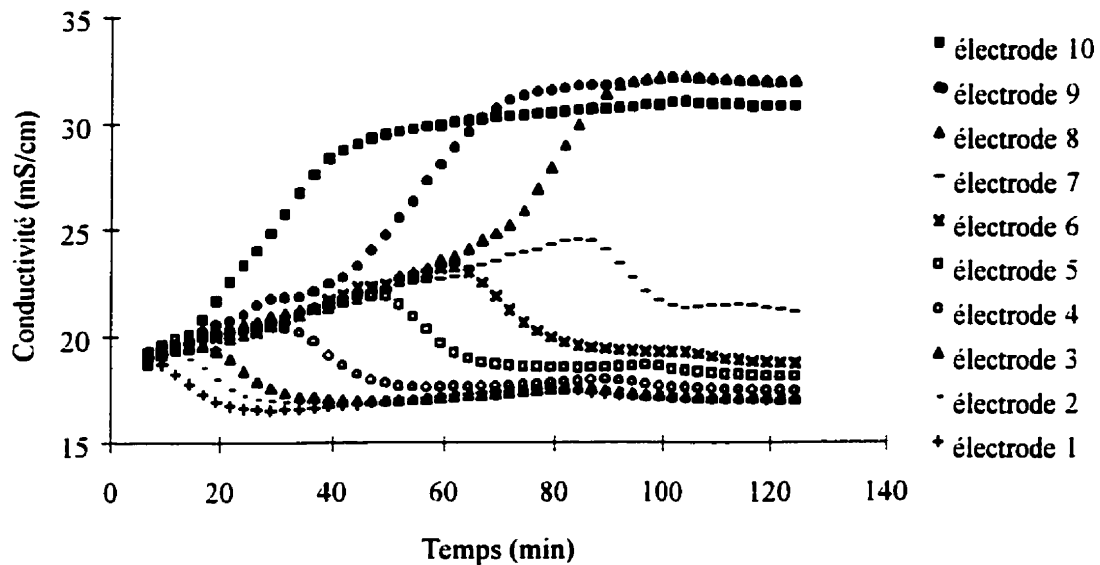


Figure 31. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment; E/C=0,95

conductivité alors que la cristallisation des hydrates formés la fait diminuer. On observe tout de même une petite différence de conductivité entre le haut et le bas de la colonne qui proviendrait de la consolidation des particules de ciment.

La figure 30 ($E/C = 0,55$) montre un cas simple où le ressuage se produit par tassement de la pâte de ciment floculée. L'augmentation de la proportion d'eau dans la région détectée par la paire d'électrodes #10 (électrode du haut) est responsable de l'augmentation de la conductivité observée. Le changement de composition du mélange vis-à-vis des autres paires d'électrodes est faible, ce qui explique la stabilité des résultats dans cette région. Un rapport E/C plus élevé (figure 31) en l'absence de superplastifiant peut entraîner une augmentation de la conductivité de plus d'une paire d'électrodes dans le haut de la colonne. Leur conductivité finale est proche en raison de l'absence de particules en suspension dans l'eau de ressuage. Elle est plus faible dans le cas de l'électrode 7 puisque celle-ci n'est pas complètement couverte par l'eau de ressuage. La vitesse de ressuage est également augmentée en présence

d'une plus grande proportion d'eau.

Les figures 32 à 34 montrent comment la présence de superplastifiant influence le ressuage pour un E/C de 0,4. L'ajout de 0,35% de PNS (figure 32) augmente significativement le ressuage externe. On observe une augmentation de la conductivité pour l'électrode du haut de même qu'un gradient représentatif d'une variation de densité vis-à-vis des autres électrodes. Un ajout supplémentaire de superplastifiant (figure 33) implique plus de ressuage et le front de sédimentation se rend jusqu'à l'électrode 9, sans toutefois la couvrir. Avec 1,6% de PNS (figure 34), les trois paires d'électrodes du haut sont affectées par l'augmentation de la composition en eau. La différence de conductivité finale entre l'électrode 9 et 10 provient d'un écart de concentration des particules qui demeurent en suspension dans l'eau de ressuage un certain temps en présence de superplastifiant. L'électrode 8, quant à elle, ne baigne peut-être pas complètement dans l'eau de ressuage. Ce type de courbe de conductivité est caractéristique des pâtes de ciment contenant des superplastifiants. Ainsi, plus le rapport E/C

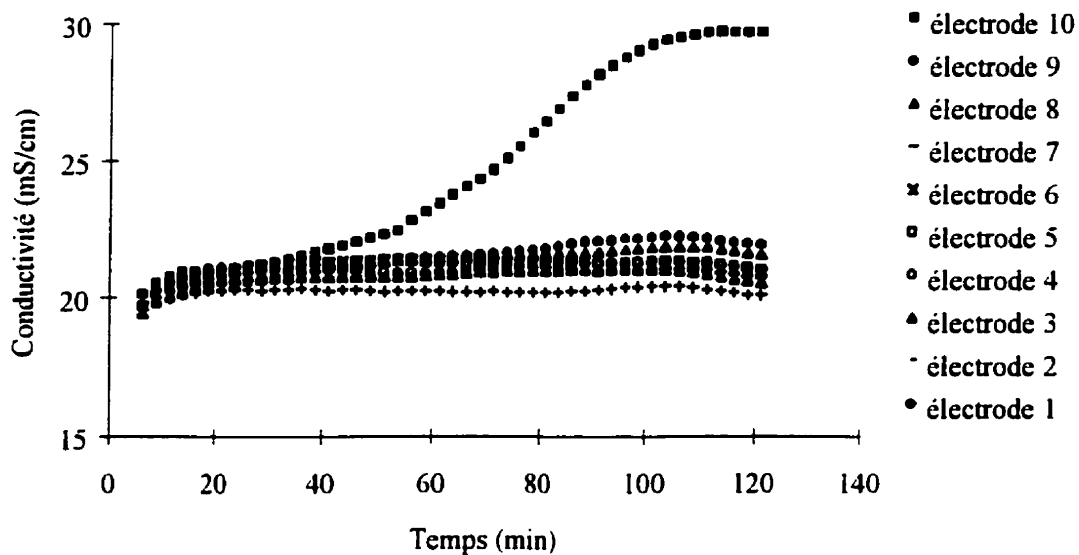


Figure 32. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,35% de PNS; E/C=0,4

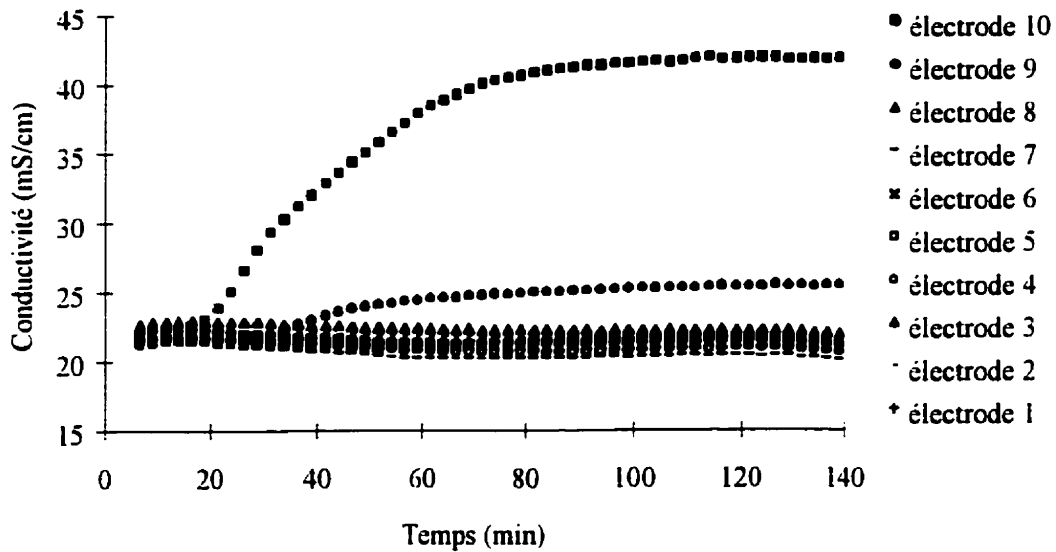


Figure 33. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,75% de PNS; E/C=0,4

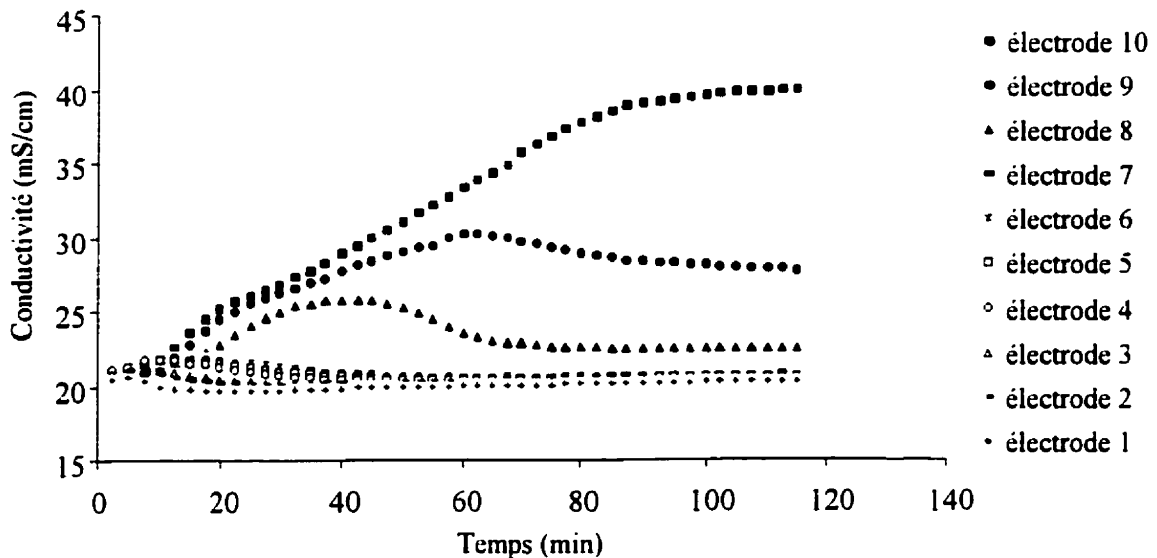


Figure 34. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 1,6% de PNS; E/C=0,4

et le dosage en superplastifiant est élevé, plus il y a d'électrodes dont la conductivité change de façon significative et plus le temps auquel ces variations surviennent est court.

Les figures 35 à 37 montrent l'effet des mêmes dosages de superplastifiant pour une proportion en eau par rapport au ciment de 0,55. On observe le même type de comportement de ressuage que pour un E/C de 0,4, la quantité et la vitesse initiale de ressuage augmentant avec le dosage en superplastifiant. Par contre, les variations de conductivité se poursuivent sur une plus grande période, indiquant un phénomène de sédimentation plus accentué que dans le cas précédent où la consolidation est importante.

Les mortiers, avec ou sans superplastifiant, donne le même type de courbes de conductivité que les coulis, avec une diminution de la quantité de ressuage externe lorsque la proportion de sable est augmentée. Les figures 38 à 41 en montrent quelques exemples. La conductivité

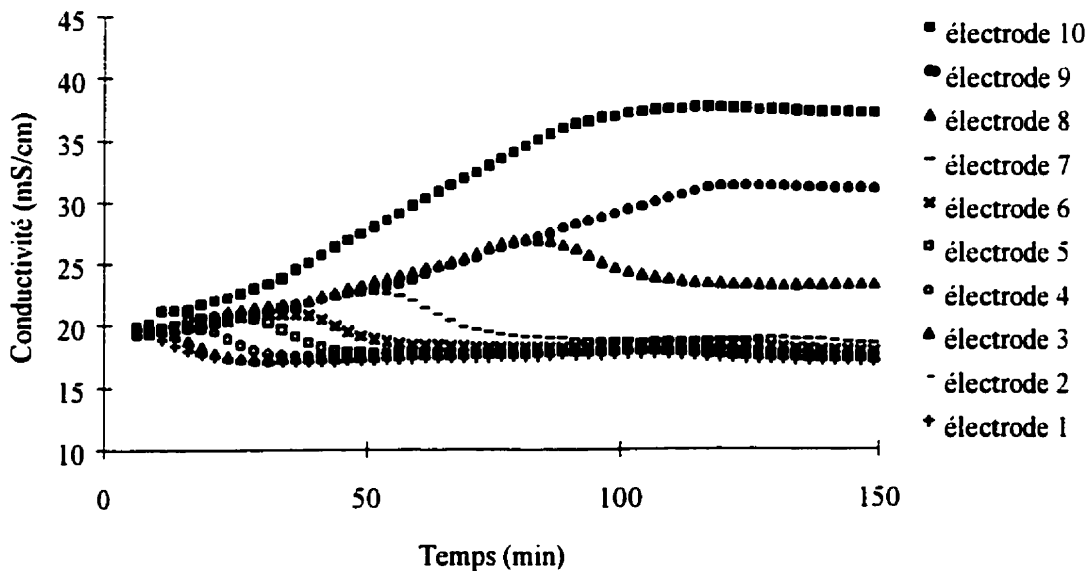


Figure 35. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,35% de PNS; E/C=0,55

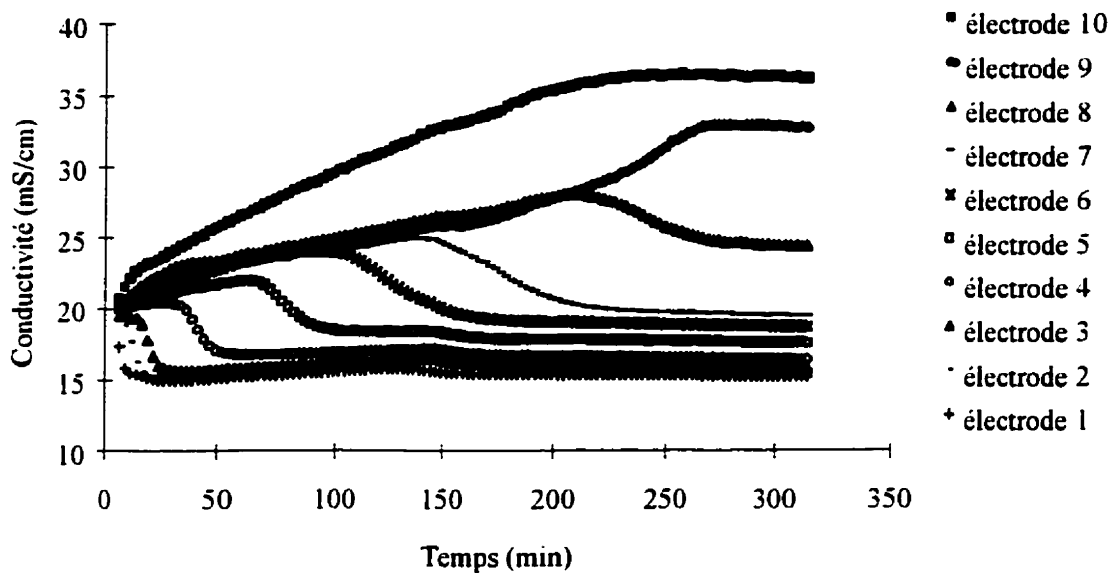


Figure 36. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 0,75% de PNS; E/C=0,55

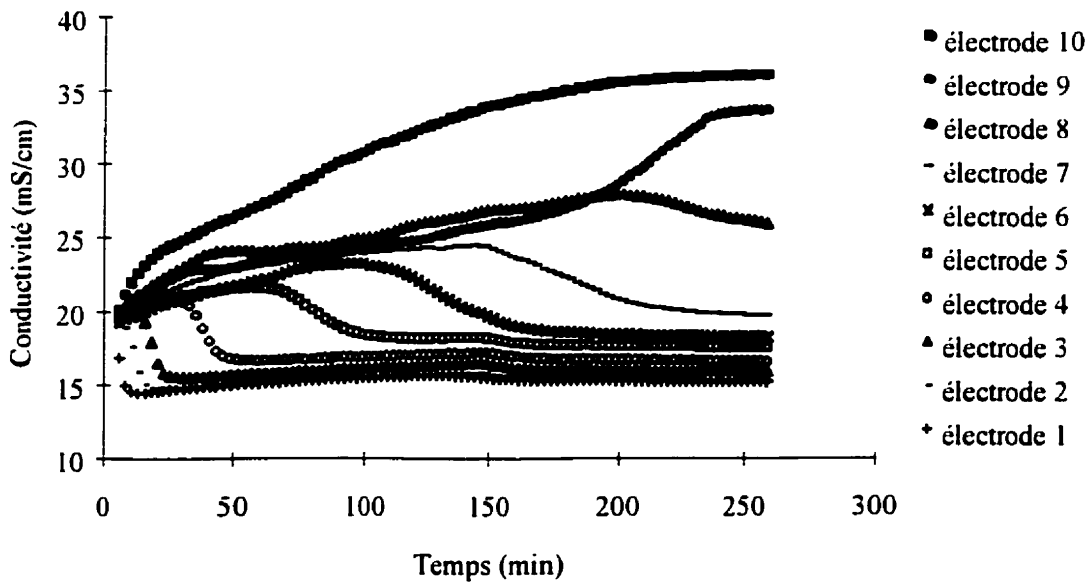


Figure 37. Conductivité en fonction du temps pour un coulis de ciment contenant 1,6% de PNS; E/C=0,55

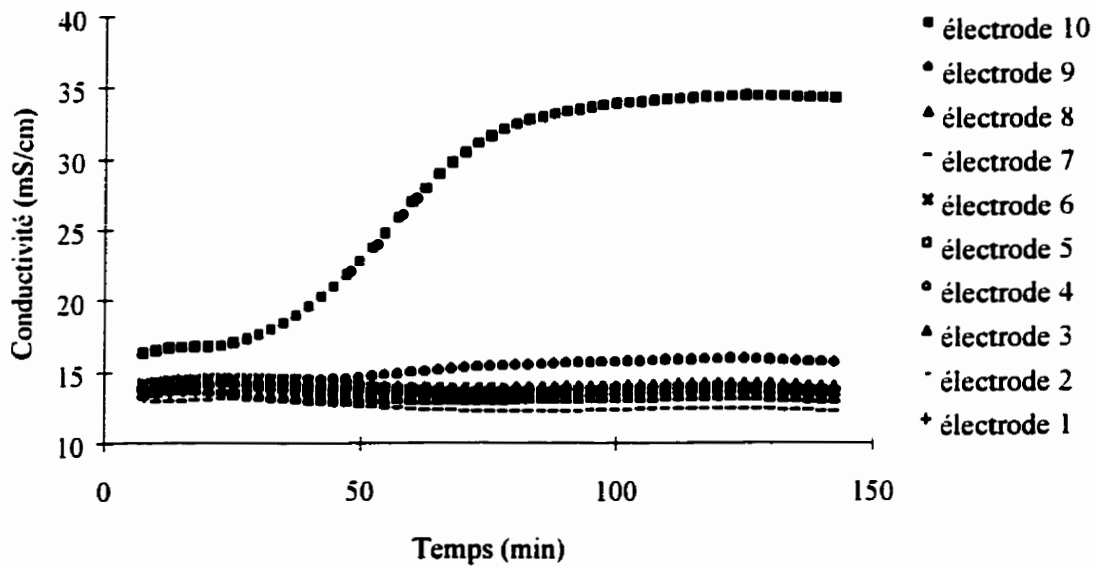


Figure 38. Conductivité en fonction du temps pour un mortier ($S/C = 0.5$) contenant 0,75% de PNS; $E/C=0,4$

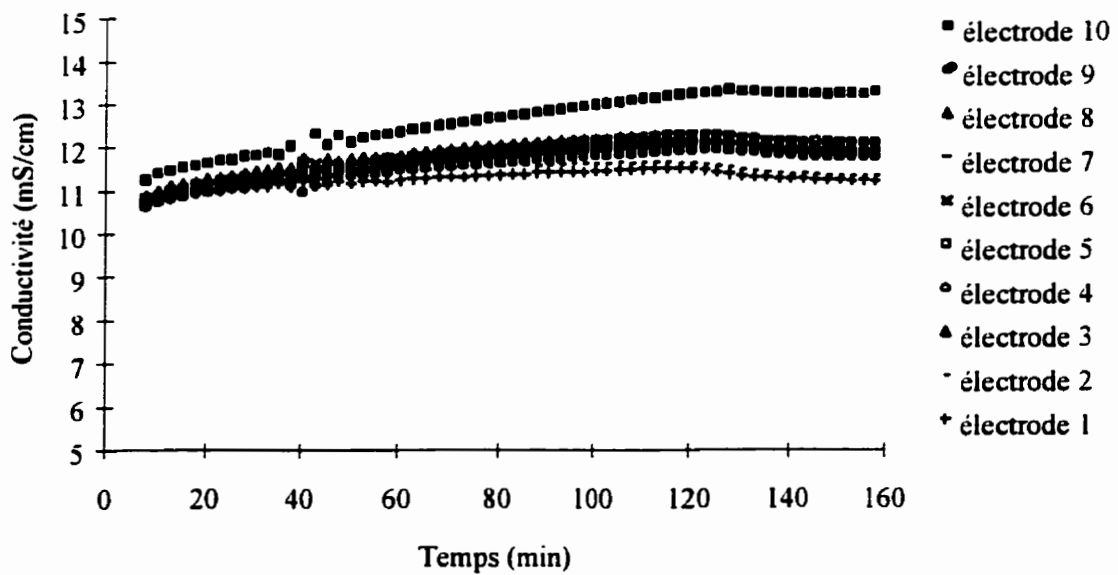


Figure 39. Conductivité en fonction du temps pour un mortier ($S/C = 1$) contenant 0,75% de PNS; $E/C=0,4$

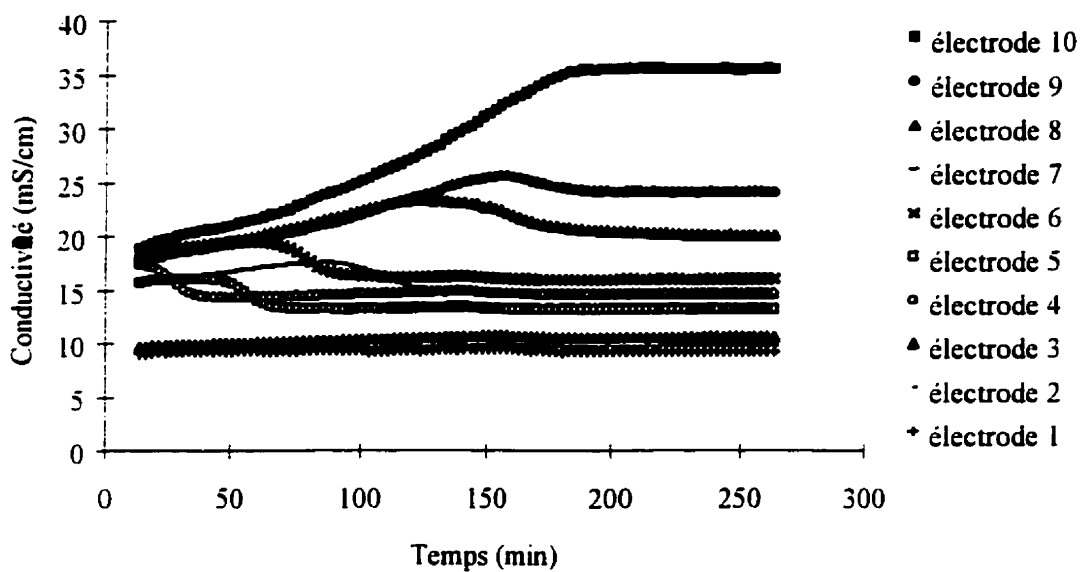


Figure 40. Conductivité en fonction du temps pour un mortier (S/C = 0,5) contenant 0,75% de PNS; E/C=0,55

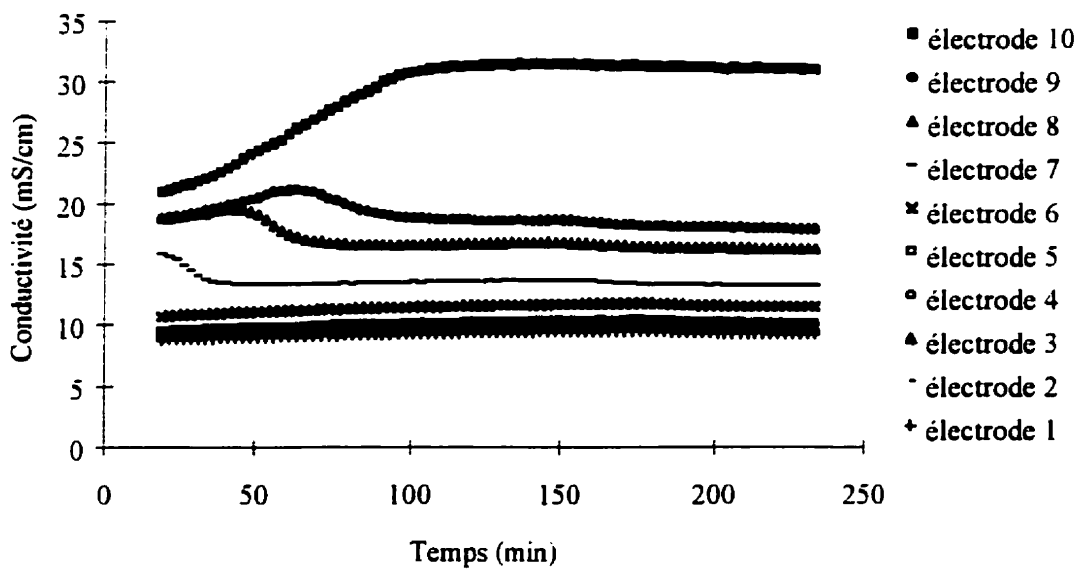


Figure 41. Conductivité en fonction du temps pour un mortier (S/C = 1) contenant 0,75% de PNS; E/C=0,55

initiale est plus faible que dans les coulis en raison de la présence d'une plus grande fraction de solide dans le mélange. Dans le cas des mortiers très fluides ($E/C = 0,55$), la ségrégation est rapide et la conductivité à un point donné peut être affectée même avant que l'acquisition de données ne soit commencée. Le temps total de sédimentation est moindre que dans les coulis correspondants.

Les différences importantes observées entre les divers types de mélanges amènent la nécessité de développer une méthode qui permette de comparer facilement les résultats entre eux et de qualifier l'hétérogénéité en fonction de la hauteur et la quantité de ressuage associée à chaque échantillon.

5.1.2.2 Traitement des résultats de conductivité sur colonne

La valeur absolue de la conductivité varie en fonction de la concentration ionique et de la température. Cette valeur n'est donc pas reliée uniquement au ressuage mais aussi aux caractéristiques chimiques et physico-chimiques du mélange. La température n'a pas été contrôlée lors de l'expérimentation. En fait, elle varie peu au cours d'une même expérience (maximum 1°C) puisque les mesures se font pendant la période dormante. Ce sont plutôt les variations de température entre les différents essais (par exemple, les résultats obtenus l'été par rapport à ceux de l'hiver) qui pourraient influencer les résultats.

La faible variation de température au cours d'un même essai permet d'évaluer les résultats selon la variation de la conductivité d'une paire d'électrodes en fonction du temps. On exprime cette variation en pourcentage par rapport à la valeur de la conductivité de départ. Autrement dit:

$$\Delta(t) = \frac{\kappa(t) - \kappa(0)}{\kappa(0)} \times 100 \quad [5.1]$$

où $\Delta(t)$ est le pourcentage de variation, $\kappa(t)$ est la conductivité au temps t et $\kappa(0)$ est la conductivité au début de l'expérimentation. Si la ségrégation se produit avant le début de l'acquisition des données, comme c'est le cas de certains mortiers très fluides, on utilise la conductivité moyenne initiale des électrodes du milieu pour $\kappa(0)$. L'allure globale des courbes de conductivité reste la même. Cependant, la reproductibilité est améliorée, étant donné que l'on n'est plus dépendant de la conductivité initiale.

Par la suite, il est nécessaire d'introduire une expression numérique qui permette d'illustrer l'importance relative du ressuage à partir de l'ensemble des courbes de conductivité en fonction du temps pour un échantillon donné. Le pourcentage de variation est représentatif des changements dans le contenu en eau vis-à-vis chaque électrode. Le ressuage global est fonction des variations qui surviennent à chacun de ces points verticaux. Un tassement de la structure dans le bas de la colonne est autant relié au ressuage que l'apparition d'eau à la surface même. Comme le pourcentage de variation est représentatif de ces changements, il est suggéré d'utiliser le pourcentage de variation moyen à un temps t pour l'ensemble des électrodes. Cela permet de caractériser le ressuage global de l'échantillon en fonction du temps. Puisqu'un pourcentage de variation négatif apporte une contribution positive au ressuage, la moyenne est calculée à partir des valeurs absolues du pourcentage de variation. Ainsi, la valeur obtenue, qu'on pourrait simplement appeler le pourcentage de variation moyen, peut être exprimée par:

$$\overline{\Delta(t)} = \sum \frac{|\Delta(t)|}{10} \quad [5.2]$$

où $|\Delta(t)|$ est la valeur absolue du pourcentage de variation au temps t . La figure 42 illustre la relation entre la valeur du pourcentage de variation moyen et la quantité d'eau de ressuage, mesurée lors d'un prélèvement manuel à la fin de chaque expérience. Ce graphique contient des données relatives à chaque type d'échantillon testé, pâtes de ciment et mortiers confondus. Le pourcentage de variation moyen maximum est utilisé, puisqu'il doit représenter

le ressuage total lorsqu'il est terminé.

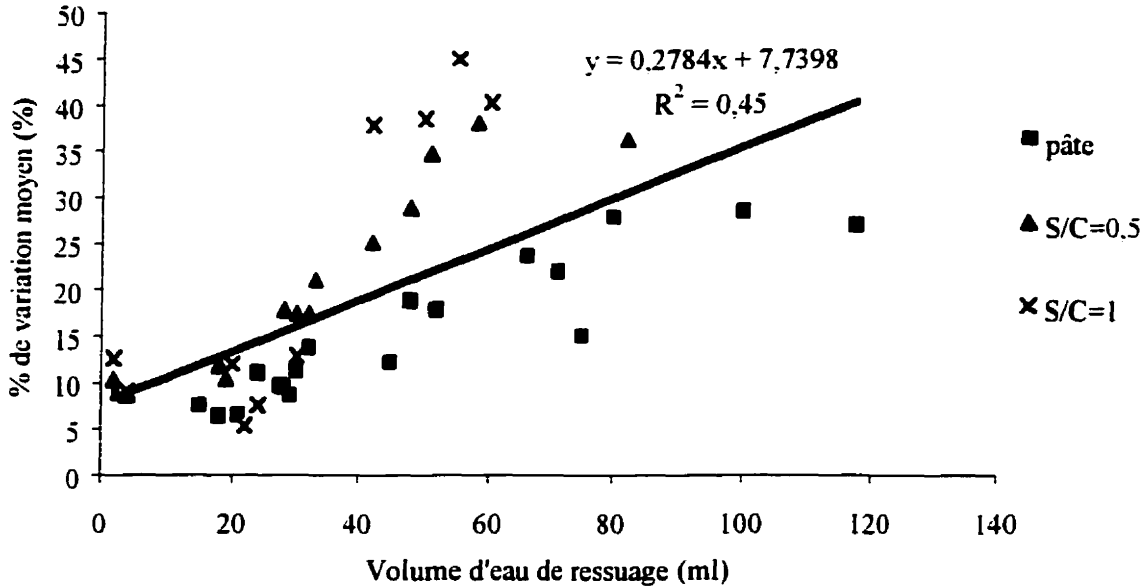


Figure 42. Relation entre le pourcentage de variation moyen et le ressuage; E/C = 0,4 et 0,55

On peut voir que le lien entre les deux variables comparées est caractérisé par un faible coefficient de corrélation. Visuellement, on pourrait presque supposer qu'il y a deux séries de données dans ce graphique. Or, il existe un facteur qui n'a pas été pris en compte jusqu'à présent dans le calcul. En effet, la partie solide des échantillons (ciment et sable) n'est pas conductrice, ce qui influence la variation de la conductivité à une électrode donnée. Pour l'électrode du haut par exemple, on peut s'attendre à ce qu'une progression égale du front de ressuage amène une variation supérieure de la conductivité pour les échantillons où la fraction volumique en solide est plus élevée. Il est donc suggéré de normaliser le pourcentage de variation moyen par la fraction volumique en solide. Par exemple, connaissant la densité de chaque constituant du mélange, on calcule qu'une pâte de ciment ayant un E/C de 0,4 contient 44% en volume de solide et 63% s'il s'agit d'un mortier avec un S/C de 1. La

corrélation avec la quantité de ressuage est améliorée, comme l'indique la figure 43. L'appellation «pourcentage de variation moyen» sera conservée dans la suite pour la valeur normalisée.

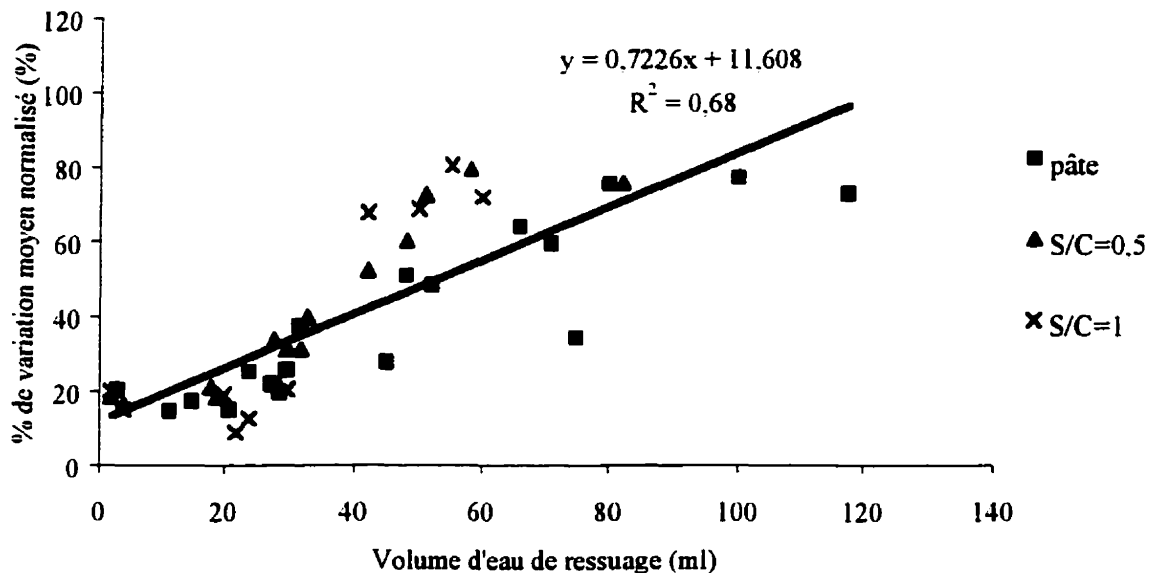


Figure 43. Relation entre le pourcentage de variation moyen normalisé et le ressuage; E/C = 0,4 et 0,55

La corrélation obtenue n'est cependant toujours pas satisfaisante. Il faut rappeler à cet effet que la mesure manuelle du ressuage est parfois difficile et peut contenir une erreur assez grande, comme il a été mentionné dans la section expérimentale. Pour contourner cette difficulté, l'observation visuelle du ressuage dans un cylindre gradué a été utilisée avec divers types de mélanges pour vérifier la corrélation de manière plus sûre. La figure 44 montre une corrélation supérieure entre le pourcentage de variation moyen et la quantité d'eau de ressuage dans ce cas. Il faut noter cependant que le ressuage, tel que déterminé par la quantité d'eau de surface, ne mesure pas exactement la même chose que le pourcentage de variation moyen de la conductivité. Ce dernier est aussi fonction du profil de densité sur toute la

hauteur de la colonne. Dans certains cas, cette contribution au pourcentage de variation moyen peut devenir importante et rendre le comportement de ressuage externe difficile d'accès à partir de cette méthode. Dans les mortiers très fluides par exemple, la ségrégation est très rapide et l'hétérogénéité est importante. Si on s'intéresse strictement au volume de ressuage externe, ces problèmes pourraient être évités en utilisant une approche de calcul alternative qui mettrait l'accent sur le comportement de conductivité de la paire d'électrodes du haut en particulier. Dans ce cas cependant, la mesure traditionnelle de l'eau de ressuage serait probablement mieux adaptée.

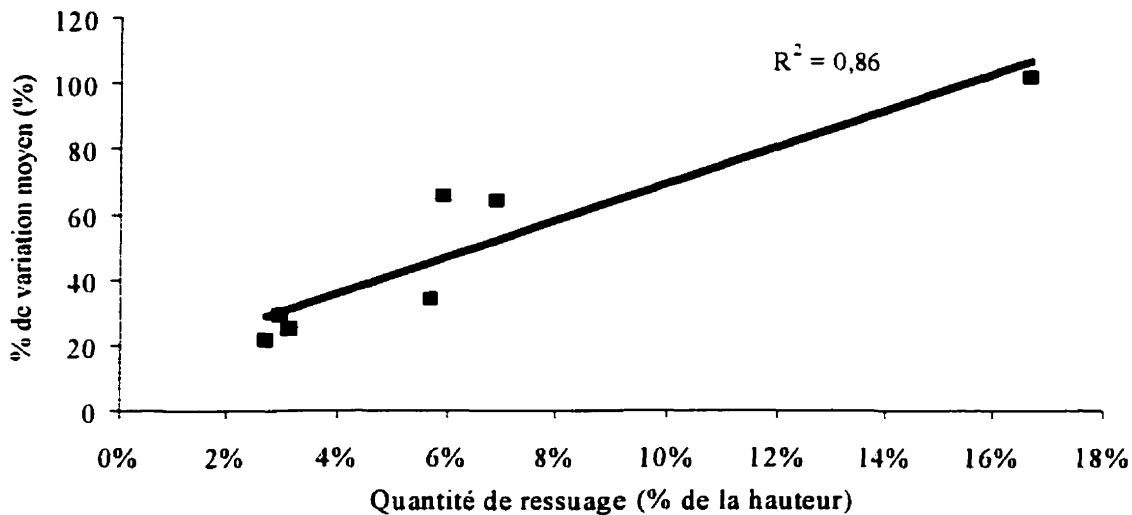


Figure 44. Relation entre le pourcentage de variation moyen et le ressuage mesuré visuellement

Une autre contribution à la conductivité pour la mesure de ressuage doit être mise en évidence pour une interprétation juste des résultats obtenus. Il s'agit de la variation de la conductivité de la solution interstitielle qui survient en raison de la dissolution des composants du ciment et de la cristallisation des hydrates, tel qu'expliqué précédemment. Dans le cas particulier de la figure 29, les variations de la conductivité ne sont pas principalement dues au phénomène de

ressuage mais aux changements de composition de la solution interstitielle. À partir de l'observation des courbes de conductivité de plusieurs types d'échantillons, il a été déterminé que la contribution des effets de l'hydratation du ciment sur le $\overline{\Delta(t)}$ diminue lorsque le ressuage et le dosage en superplastifiant augmentent. Ainsi, les valeurs du pourcentage de variation moyen pour les coulis contenant un faible dosage en superplastifiant sont à prendre avec une certaine réserve. Ces données sont à reconnaître dans les graphiques par la présence d'une étoile. Les données obtenues à partir du prélèvement manuel de l'eau de ressuage sont également incluses pour faciliter l'interprétation.

5.1.2.3 Effet des superplastifiants sur le ressuage des coulis de ciment et des pâtes inertes

Les figures 45 à 47 montrent le pourcentage de variation moyen de coulis de ciment en fonction du dosage en superplastifiant. Pour le PNS et un rapport eau/ciment de 0,4, on note une augmentation du ressuage avec la présence de superplastifiant. Il y a aussi un lien entre le dosage en superplastifiant et la quantité de ressuage. L'effet est particulièrement important pour une proportion de 1,6% de PNS. L'effet du superplastifiant sur le ressuage est aussi visible avec un rapport eau/ciment de 0,55. Cependant, il n'y a pas de changement de $\overline{\Delta(t)}$ avec le dosage à partir de 0,45% de PNS jusqu'à un dosage de 1,6%, où la quantité d'eau de ressuage augmente de façon significative sans toutefois être visible par le biais du pourcentage de variation moyen.

Globalement, pour le PMS (figure 46), le ressuage augmente aussi avec le dosage en superplastifiant pour un rapport eau/ciment de 0,4. Par contre, il y a un minimum aux dosages intermédiaires. Avec un rapport eau/ciment de 0,55, il y a une augmentation graduelle du ressuage en fonction du dosage en superplastifiant. L'effet du PMS sur le ressuage est un peu moins important que celui du PNS.

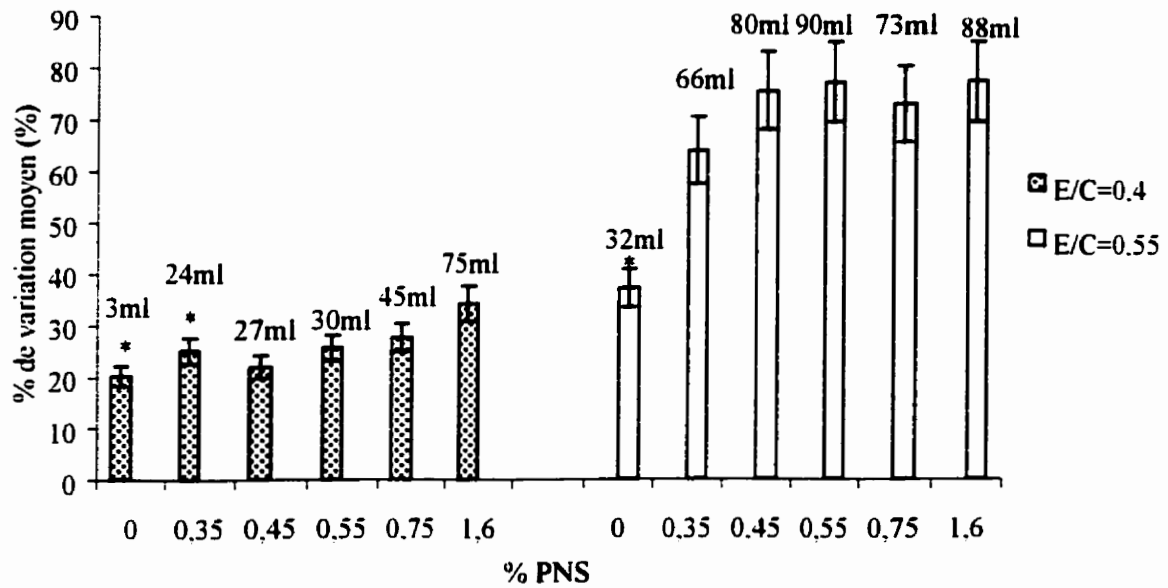


Figure 45. Effet du dosage en PNS sur le ressuage de coulis de ciment

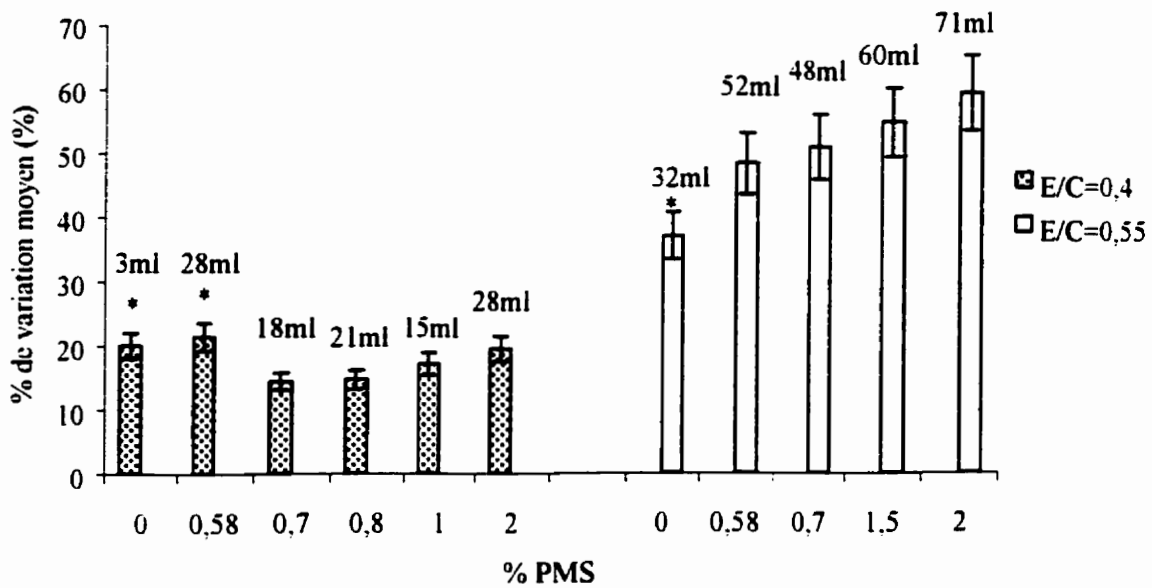


Figure 46. Effet du dosage en PMS sur le ressuage de coulis de ciment

La quantité de ressuage est faible dans le cas des poly(acrylates), tel que montré à la figure 47, augmentant avec le dosage selon les quantités d'eau mesurées. Comme dans le cas de la figure 29 où le ressuage est faible, le pourcentage de variation moyen provient en grande partie des changements de conductivité dus à l'hydratation du ciment. La quantité de ressuage dans ce cas est nettement inférieure à celle obtenue avec les autres superplastifiants. Cela s'explique par le faible dosage en superplastifiant (en dessous du point de saturation) nécessaire pour obtenir une fluidité élevée.

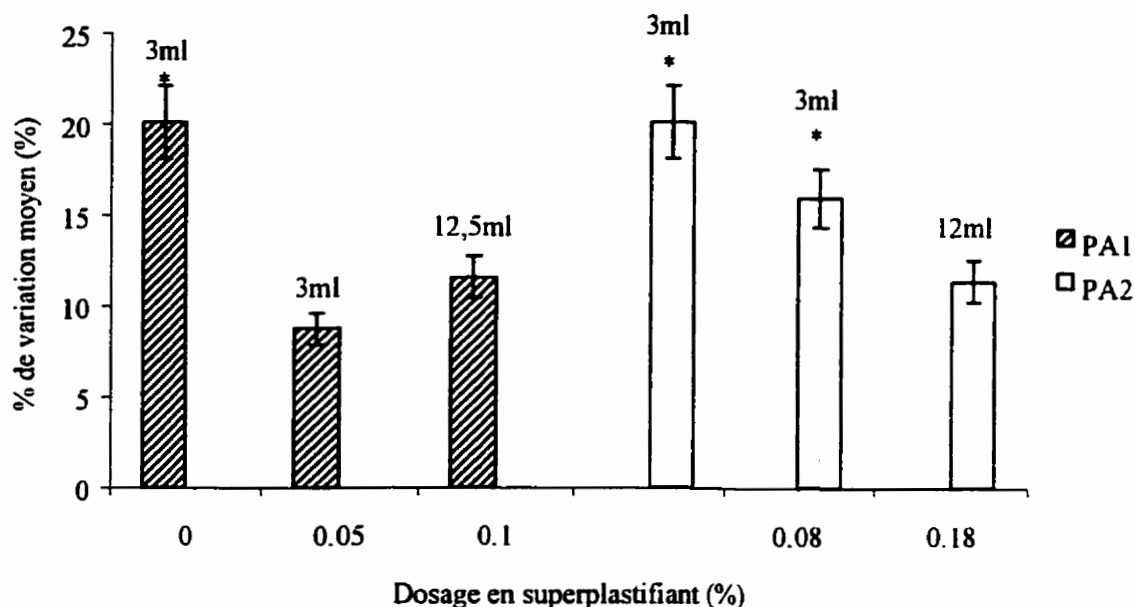


Figure 47. Effet du dosage en poly(acrylates) sur le ressuage de coulis de ciment; E/C = 0,4

Des mesures de conductivité sur colonne ont également été effectuées sur des pâtes de silice (relativement inerte) dans des solutions salines. La figure 48 montre l'effet du dosage en superplastifiant sur le ressuage dans ce cas. Les coulis ont été préparés dans un milieu de force ionique comparable à celle d'un coulis de ciment. Les proportions en eau et en superplastifiant ont été sélectionnées en vue d'obtenir une fluidité constante par rapport à celle des pâtes de

ciment étudiées. Il s'agit des équivalents des échantillons avec un E/C de 0,4 et pour des dosages de 0,35 et 1,6% de PNS et 0,58 et 2% de PMS. La figure 48 montre bien qu'il y a une relation entre le dosage en superplastifiant et le ressuage, exprimé par le pourcentage de variation moyen de la conductivité ionique.

5.1.2.4 Effet des superplastifiants sur le ressuage des mortiers

Les figures 49 à 52 montrent les résultats obtenus en conductivité sur colonne pour les mortiers. À titre indicatif, le tableau 8 montre le volume de ressuage recueilli par prélèvement manuel. Les résultats de conductivité sur colonne sont comparés à ceux des coulis de ciment. Dans la plupart des cas, la composition des coulis de ciment n'a pas été changée. Une certaine proportion de sable a simplement été incluse lors de la préparation du mélange. Des facteurs supplémentaires doivent être pris en compte dans l'étude du ressuage des mortiers. D'abord,

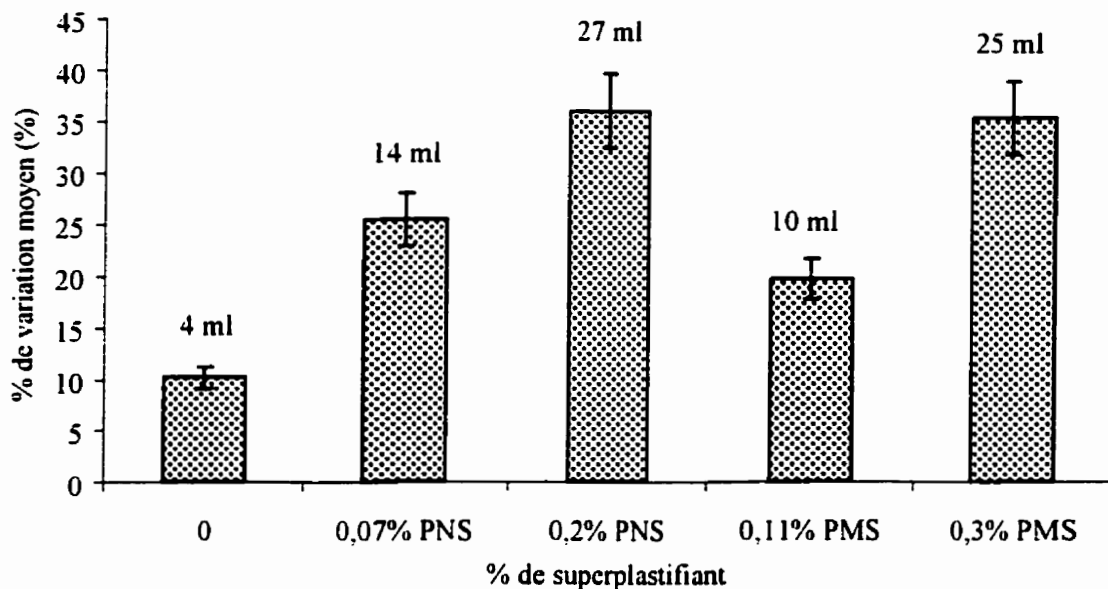


Figure 48. Effet du dosage en superplastifiant sur le ressuage d'une pâte de silice; E/S = 0,55

une partie de l'eau est utilisée pour mouiller les grains de sable. La formation de la zone de transition interfaciale de porosité élevée autour des grains de sable contribue également à emprisonner une certaine quantité d'eau au sein du mortier. Ensuite, l'obstacle que les grains constituent envers l'eau qui monte vers la surface peut provoquer l'accumulation d'eau sous la surface inférieure du grain de sable, c'est-à-dire du ressuage interne. Ces facteurs contribuent à diminuer la quantité d'eau disponible pour le ressuage externe. Globalement, pour une proportion en eau par rapport au ciment de 0,4, c'est ce qui est observé pour le PNS et le PMS aux figures 49 et 50, puisque la quantité de ressuage diminue lorsque le rapport sable/ciment augmente.

La situation devient parfois plus complexe cependant, lorsque les grains de sables ne sont pas retenus par la structure de la pâte de ciment et se séparent de celle-ci sous l'effet de la gravité. L'hétérogénéité du mélange entre le haut et le bas de la cellule peut provoquer des variations imprévisibles du pourcentage de variation moyen, et l'interprétation du point de vue du ressuage est rendue difficile. Dans le cas du PMS, plusieurs mélanges avec un rapport eau/ciment de 0,55 montrent un comportement inverse de celui attendu lorsque la proportion de sable est augmentée, malgré une diminution du volume d'eau de ressuage dans la plupart des cas. La sédimentation des grains de sable pourrait aussi favoriser la montée de l'eau pour remplacer le volume de sable qui descend et ainsi augmenter le ressuage. Même avec une proportion d'eau par rapport au ciment de 0,4 seulement, les poly(acrylates) induisent un ressuage externe supérieur pour les mortiers par rapport aux coulis correspondants, tel qu'illustré aux figures 51 et 52.

L'influence des superplastifiants sur le ressuage des mortiers peut cependant être mise en évidence en utilisant les observations relativement simples avec un rapport E/C de 0,4 (0,45 pour le PMS). Un dosage en superplastifiant plus élevé que dans la pâte est en effet nécessaire pour qu'un ressuage externe puisse être observé. Avec un rapport sable/ciment de 0,5, une proportion de 0,45% de PNS est nécessaire pour observer le ressuage. Par la suite, la quantité

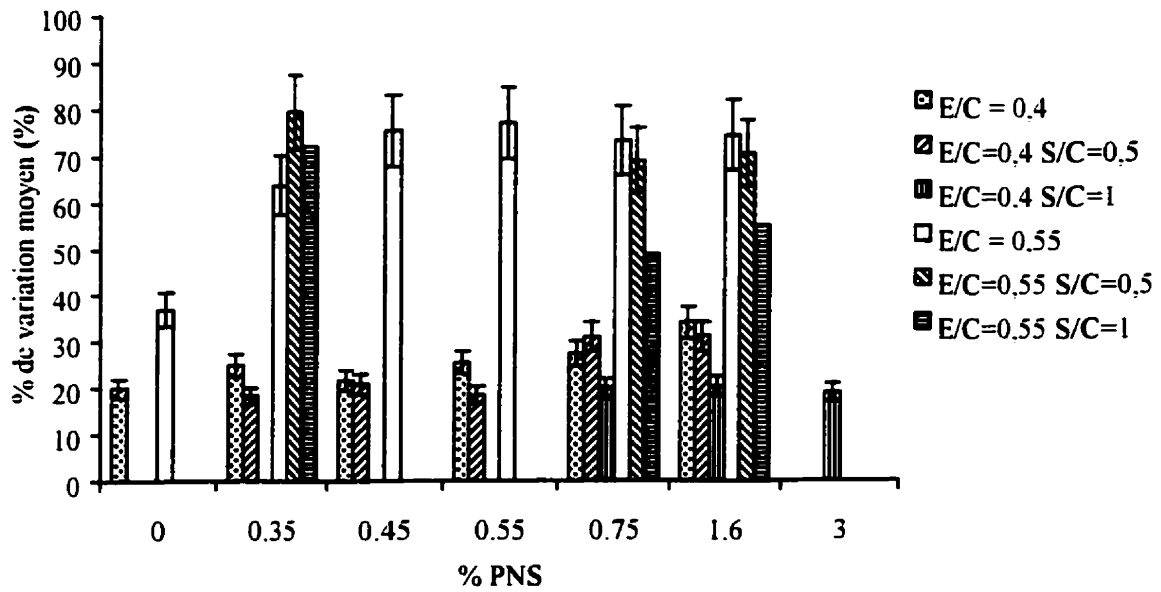


Figure 49. Effet du dosage en PNS sur le ressue des mortiers

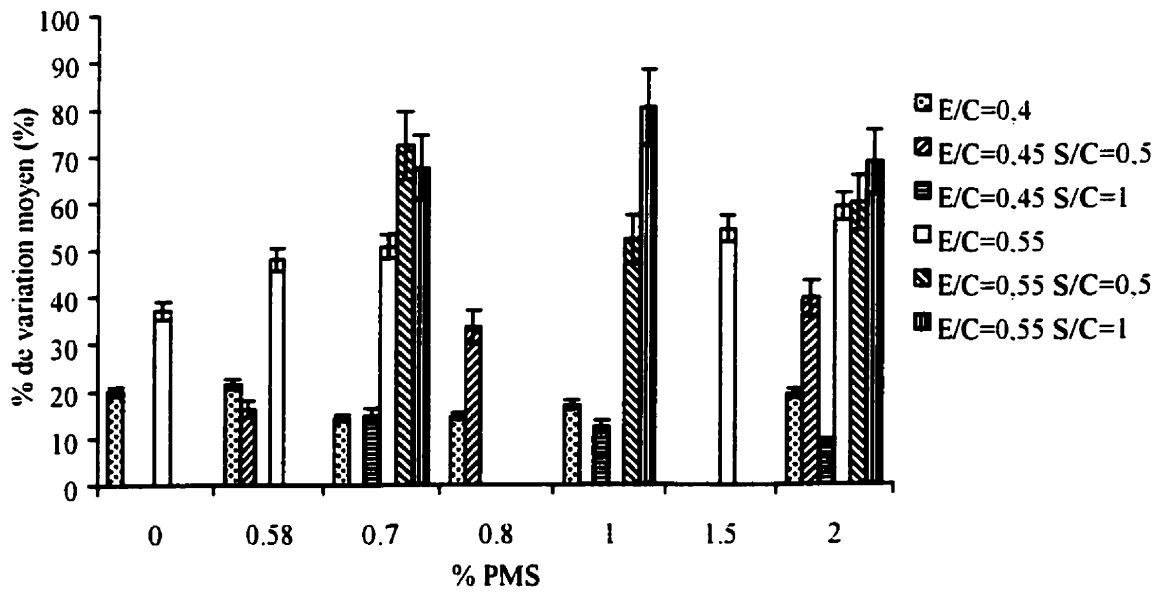


Figure 50. Effet du dosage en PMS sur le ressue des mortiers

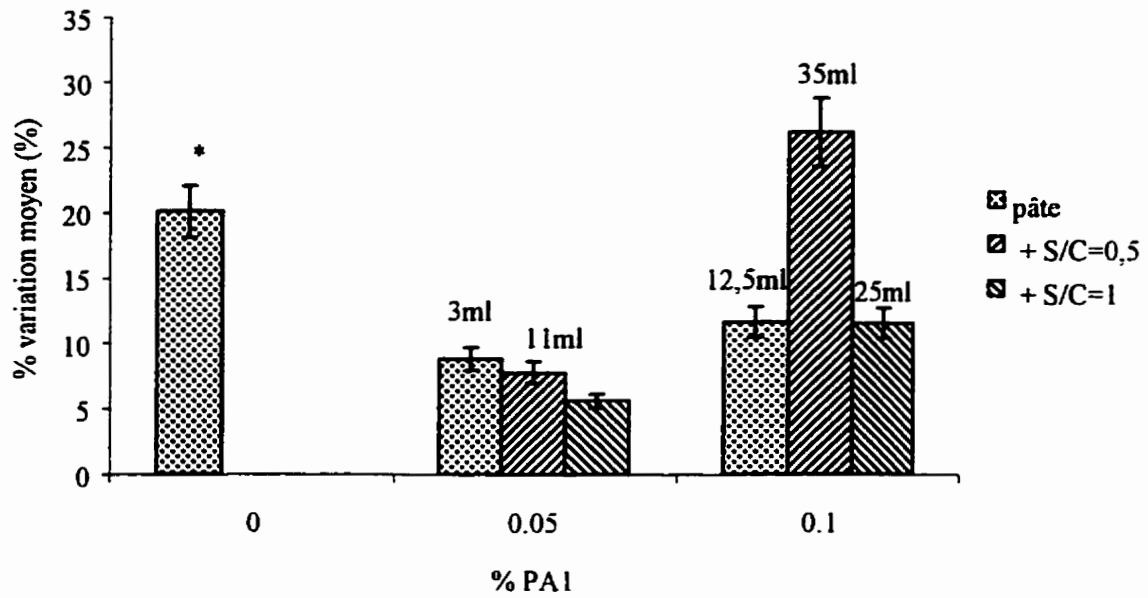


Figure 51. Effet du dosage en PA1 sur le ressuage des mortiers; E/C = 0,4

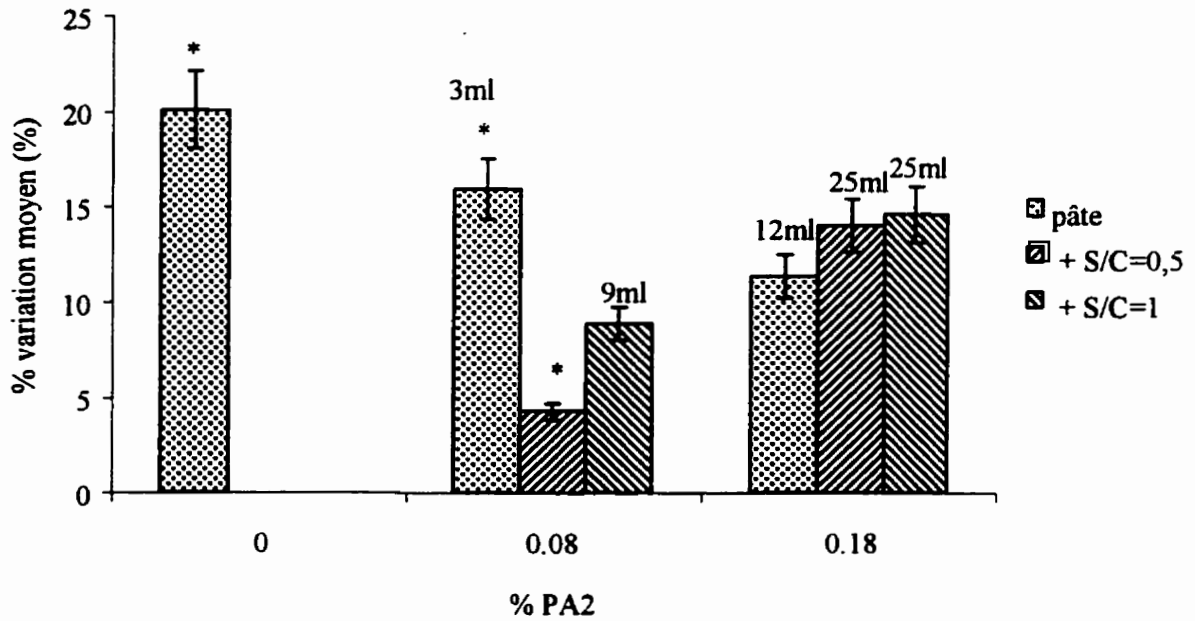


Figure 52. Effet du dosage en PA2 sur le ressuage des mortiers; E/C = 0,4

Tableau 8. Volume de ressuage des mortiers

| | PNS | | | PMS | | |
|-----------|--------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | Dosage de sp | E/C = 0,4 Volume de ressuage (ml) | E/C = 0,55 Volume de ressuage (ml) | Dosage de sp | E/C = 0,45 Volume de ressuage (ml) | E/C = 0,55 Volume de ressuage (ml) |
| S/C = 0,5 | 0,35% | 2 | 58 | 0,58% | 4 | |
| | 0,45% | 18 | | 0,7% | | 51 |
| | 0,55% | 19 | | 0,8% | 28 | |
| | 0,75% | 30 | 60 | 1% | | 42 |
| | 1,6% | 32 | 82 | 2% | 33 | 48 |
| S/C = 1 | 0,35% | | ? | 0,7% | 4 | 42 |
| | 0,75% | 30 | 35 | 1% | 24 | 55 |
| | 1,6% | 30 | 37 | 2% | 22 | 50 |
| | 3% | 20 | | | | |

d'eau de ressuage évolue de la manière suivante: 0,45% ~ 0,55% < 0,75% < 1,6%. Pour un rapport sable/ciment de 1, il faut 1,6% de PNS pour qu'il y ait du ressuage externe, sans évolution avec l'ajout supplémentaire de superplastifiant.

Dans le cas du PMS, le ressuage n'a pas été observé dans les mortiers avec une proportion en eau de 0,4 par rapport au ciment, peu importe la quantité de superplastifiant utilisée. Un rapport E/C intermédiaire de 0,45 a été choisi pour étudier le comportement de ressuage des mortiers. Ici, le ressuage augmente avec la quantité de superplastifiant pour un rapport sable/ciment de 0,5 et diminue pour un rapport de 1. La diminution de la quantité de ressuage en fonction de la quantité de sable est ainsi plus apparente pour les dosages élevés en superplastifiant, ce qui pourrait constituer un indice d'une augmentation du ressuage interne dans ce cas. De leur côté, les poly(acrylates) ont aussi une tendance à augmenter le volume de ressuage avec l'augmentation du dosage en superplastifiant, peu importe la quantité de sable

utilisée.

Globalement, pour les mortiers comme pour les coulis avec différents superplastifiants, le ressuage est favorisé par la présence de superplastifiant. Également, pour une proportion en eau de 0,4 par rapport au ciment, il y a une relation entre le dosage en superplastifiant et la quantité de ressuage. Dans les cas simples, l'importance du ressuage externe des coulis peut être intuitivement reliée au ressuage interne dans les mortiers. Plus le ressuage externe est élevé dans les coulis, plus il y a de possibilités pour que l'eau de ressuage s'accumule sous la surface inférieure des grains de sable dans les mortiers.

5.1.3 Taille des floculats

Les figures 53 à 55 montrent les résultats de sédimentation des floculats de ciment en fonction du temps dans des suspensions diluées (8% solide) en présence ou non de superplastifiant. Notons que la concentration de superplastifiant est toujours exprimée en pourcentage par rapport à la masse de ciment. L'axe des ordonnées représente la hauteur de l'interface observable à partir du bas par rapport à la hauteur totale de la dispersion. Pour une suspension sans superplastifiant, les grains de ciment sédimentent rapidement sous forme d'amas pour laisser place à une eau limpide. Il se forme un front dans le bas de la colonne, et celui-ci se compacte peu à peu en fonction du temps.

Dans le cas des suspensions avec superplastifiant, la sédimentation des gros floculats ne laisse pas apparaître une eau claire (résultat de l'effet dispersant des superplastifiants). Au contraire, elle reste brouillée pour une longue période. On peut cependant observer la déposition d'une couche dense dans le bas du cylindre, ce qui a été enregistré par rapport à la hauteur totale dans les graphiques. Deux facteurs dans ces courbes peuvent être reliés à la taille des floculats; ils sont discutés ici sur une base qualitative pour fins de comparaison. D'abord, la vitesse de sédimentation, indiquée ici par la pente de la courbe (divisible en plusieurs sections), est

fonction de la taille des flocculats, tel que discuté dans la section 2.2.1. Plus la vitesse est grande, plus la taille des flocculats est élevée. Par ailleurs, plus les flocculats sont petits (particules de ciment bien dispersées), plus il est facile de former un arrangement qui occupe un petit volume dans le fond du cylindre. Ceci est appelé la peptisation. Le volume final de sédiment est donc relié à la taille des flocculats qui le forme.

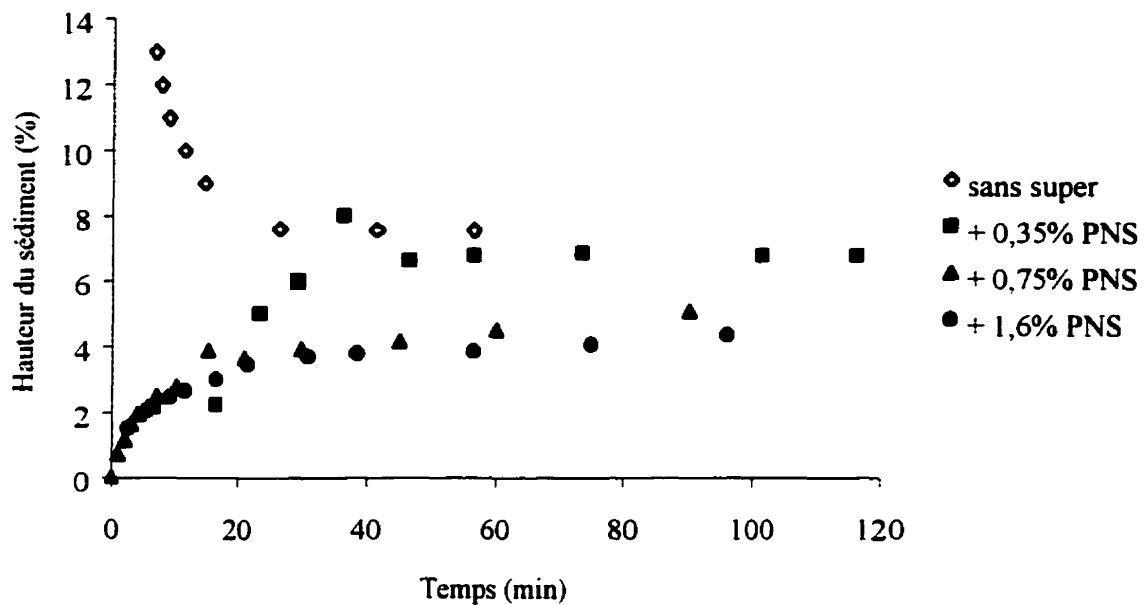


Figure 53. Courbe de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec PNS

On peut observer que dans l'eau pure, la hauteur de sédiment se stabilise à environ 8%, comparativement à 5% pour la poudre de ciment sèche compactée. L'ajout de 0,35% de PNS par rapport au ciment dans la suspension a pour effet de défloculer le système. Par contre, la hauteur finale de sédimentation est comparable à celle dans l'eau pure. Ceci peut être dû au fait que le PNS soit complètement adsorbé par le ciment à cette concentration. L'addition de 0,75% ou 1,6% de PNS réduit la hauteur de sédimentation à environ 4% de la hauteur totale, soit presque la fraction occupée par la poudre elle-même (note: il reste des particules fines en suspension.). Les résultats obtenus avec le PMS sont tout à fait comparables à ceux avec le

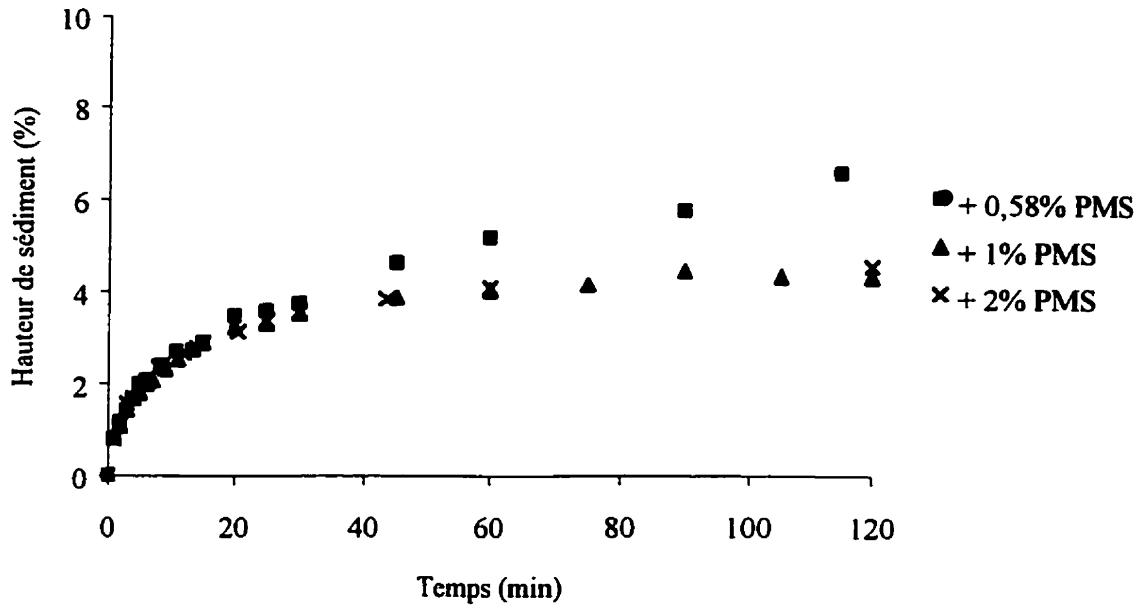


Figure 54. Courbes de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec PMS

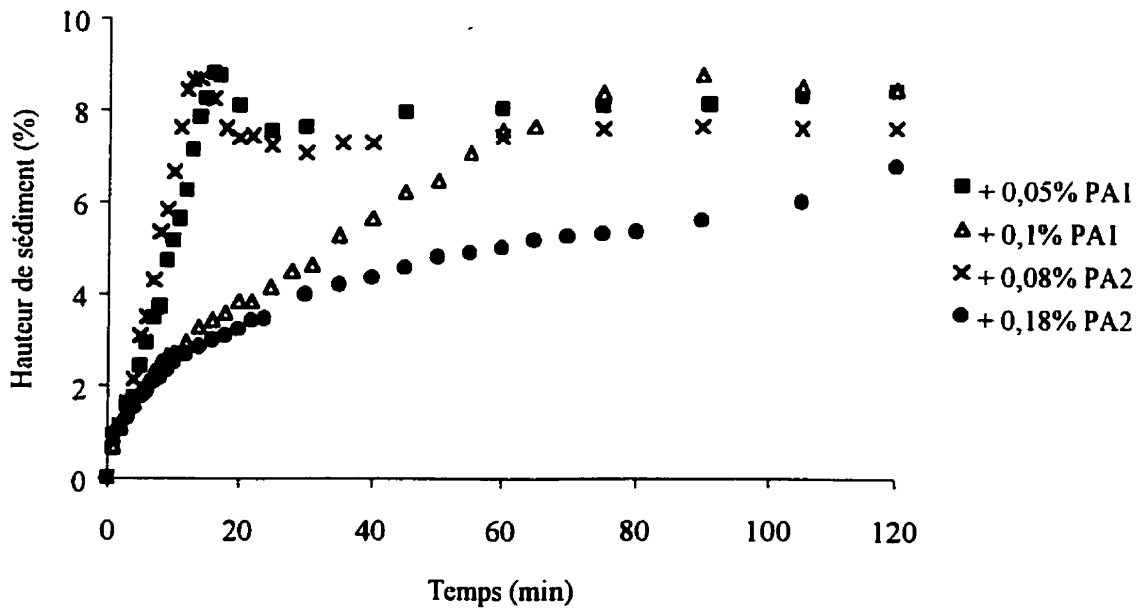


Figure 55. Courbes de sédimentation de suspensions diluées de ciment avec poly(acrylates)

PNS.

Les poly(acrylates) ont une influence moins marquée sur la taille des flocculats que le PNS et le PMS mais l'augmentation du dosage a aussi comme effet de réduire leur taille. Aux faibles concentrations des deux poly(acrylates), l'effet de peptisation est bien illustré par la diminution de la hauteur de sédiment en fonction du temps après le dépôt des plus grosses particules. Il y a peu de différences entre le PA1 et le PA2. On constate cependant que les petits flocculats, dont la taille est caractérisée par la pente entre 30 et 120 minutes environ, sont plus petits pour le PA2 au dosage le plus élevé.

5.1.4 Entraînement d'air

Les superplastifiants peuvent influencer le volume d'air présent dans un coulis ou un mortier. Il s'agit d'un facteur qui peut s'avérer important puisque l'entraînement d'air pourra réduire le ressuage en apportant une meilleure uniformité au mélange. Le tableau 9 indique cependant que la proportion d'air contenu dans les coulis est faible, ce qui permet de négliger cet effet pour l'analyse des résultats.

Tableau 9. Influence des superplastifiants sur l'entraînement d'air; E/C = 0,4

| Superplastifiant | Volume d'air (%) |
|-----------------------|------------------|
| sans superplastifiant | 0,63 |
| avec 0,35% de PNS | 2,3 |
| avec 1,6% de PNS | 2,1 |
| avec 0,58% de PMS | 1,3 |
| avec 2% de PMS | 1,5 |
| avec 0,05% de PA1 | 0,44 |
| avec 0,1% de PA1 | 0,10 |
| avec 0,08% de PA2 | 1,1 |
| avec 0,18% de PA2 | 1,2 |

5.2 Influence des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale

La spectroscopie d'impédance A.C. donne accès à des informations spécifiques sur la zone de transition interfaciale: l'excès de conductance interfaciale. Cette valeur est obtenue à partir de la conductivité de pâtes et de mortiers durcis en utilisant les équations 4.5 et 4.6. La préparation des échantillons est détaillée dans la section 4.3.1. L'excès de conductance interfaciale est caractéristique d'une différence dans la porosité et la connectivité des pores entre la zone de transition interfaciale et le reste de la pâte. Les figures 56 à 58 montrent l'excès de conductance interfaciale de mortiers avec le PMS et le PNS et sans superplastifiant à des rapports eau/ciment de 0,4 et 0,55 et pour les poly(acrylates) avec une proportion d'eau de 0,4. Les barres d'erreur représentent un écart maximum de 5% entre les mesures sur le même type d'échantillon.

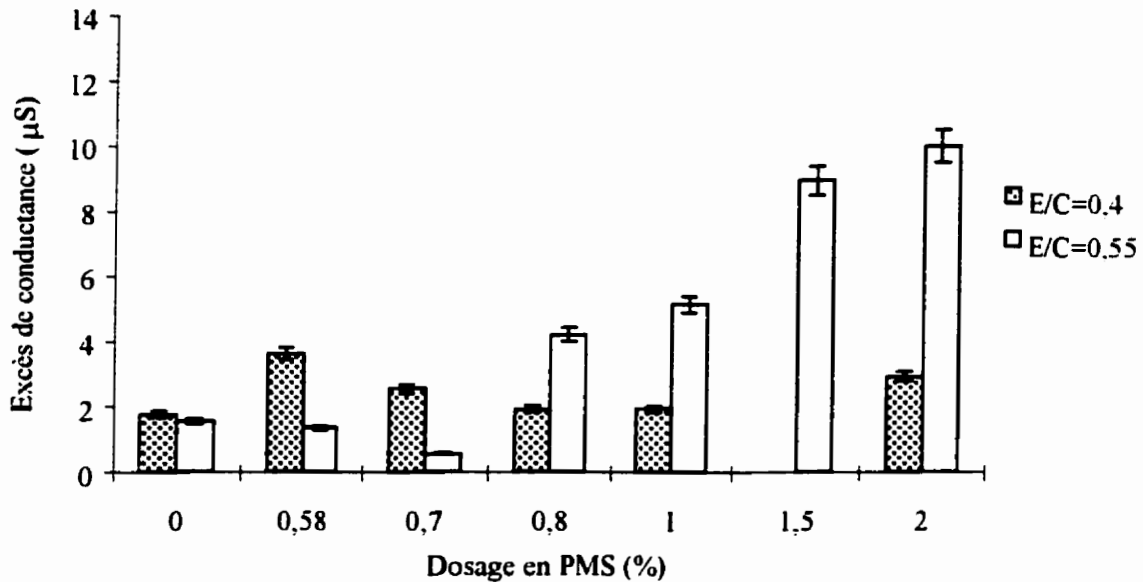


Figure 56. Excès de conductance à l'interface pâte/sable en présence de PMS

Ces figures montrent que l'excès de conductance interfaciale est positif dans tous les cas.

Selon l'équation 4.4, cela signifie que la zone de transition interfaciale est plus poreuse que le reste de la pâte. L'ajout de superplastifiant modifie la porosité de la zone de transition interfaciale, menant à un changement de l'excès de conductance interfaciale; dans la majorité des cas, il s'agit d'une augmentation.

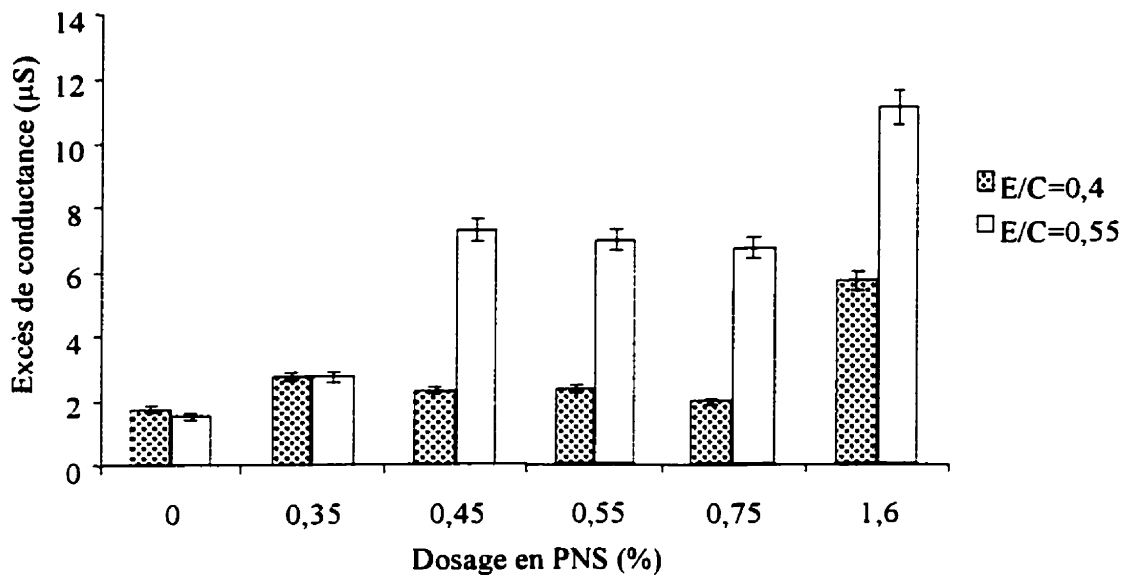
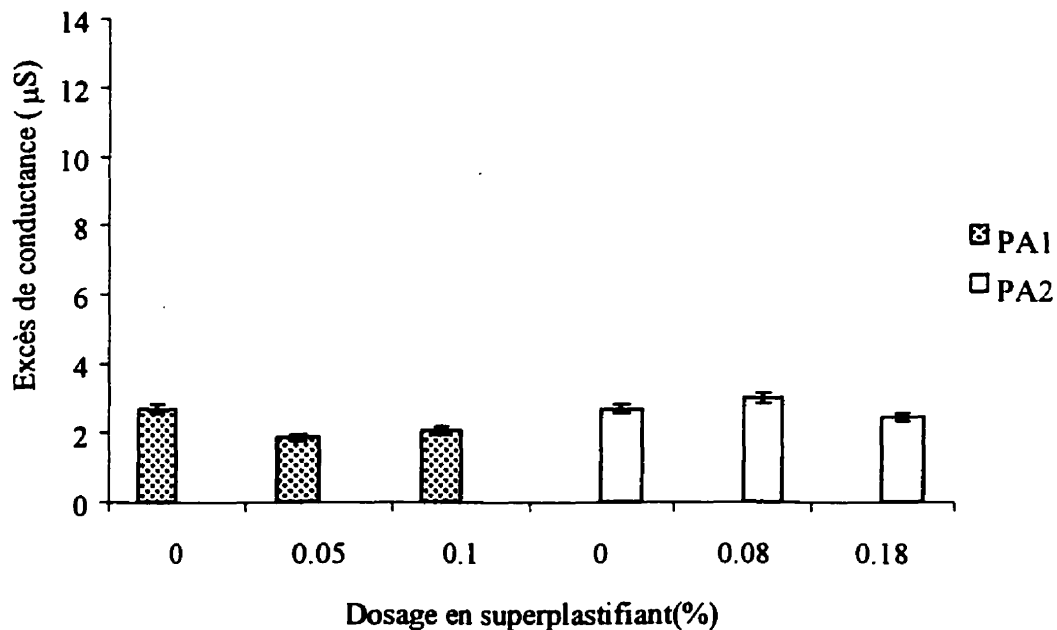


Figure 57. Excès de conductance à l'interface pâte/sable en présence de PNS

Pour une proportion d'eau par rapport au ciment de 0,4, on observe un excès de conductance interfaciale significativement supérieur avec l'ajout de superplastifiant comparativement aux échantillons sans superplastifiant, et ce, pour des concentrations de 0,58%, 0,7% et 2% de PMS ainsi que 0,35%, 0,45%, 0,55% et 1,6% de PNS. L'augmentation de l'excès de conductance interfaciale est particulièrement importante dans ce dernier cas. Pour les autres proportions de ces superplastifiants, les résultats sont similaires aux échantillons sans superplastifiant. Mis à part l'effet clairement néfaste d'une quantité massive de PNS (1,6%), il n'y a aucune relation définie entre le dosage de superplastifiant et l'excès de conductance

interfaciale. L'utilisation des superplastifiants près de leur point de saturation (0,75% pour le PNS et 1% pour le PMS) semble constituer le choix acceptable dans ce cas-ci.

Au début du projet, des hypothèses ont été émises concernant les effets possibles des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale. Il y a été mentionné que la diminution de la taille des floculats en raison d'une meilleure dispersion des grains de ciment devrait diminuer la porosité de la zone de transition interfaciale tandis que la possibilité d'un ressuage plus élevé devrait augmenter la porosité près de la surface inférieure des granulats. L'absence de tendance claire entre l'excès de conductance interfaciale et le dosage en superplastifiant confirme la présence d'une compétition entre deux effets ou plus.



**Figure 58. Excès de conductance à l'interface pâte/sable en présence de poly(acrylates);
E/C = 0,4**

Pour les poly(acrylates), il n'y a pas d'évolution de l'excès de conductance interfaciale avec le

dosage (figure 58). Le PA2 ne montre aucun effet significatif par rapport aux échantillons sans superplastifiant. L'effet de la taille des flocculats serait équivalent à celui du ressuage dans ce cas. Par contre, le PA1 a une influence bénéfique sur la zone de transition interfaciale. Ceci indique que l'effet positif de la dispersion des grains de ciment en flocculats plus petits surpasse l'effet négatif du ressuage. Ce résultat peut sembler ambigu si l'on considère que l'effet dispersant du PNS et du PMS (du point de vue de la taille des particules) est supérieur au PA1. Cependant, le ressuage externe est nettement moins marqué pour les poly(acrylates) par rapport aux autres superplastifiants. C'est la combinaison de ces deux effets qui gouverne l'excès de conductance interfaciale.

Étant donné qu'une partie des flocculats contenus dans les coulis avec le PA2 sont plus petits qu'avec le PA1, l'effet bénéfique du PA1 sur la zone de transition interfaciale implique une différence importante entre les deux poly(acrylates) au niveau du ressuage. Effectivement, dans la pâte de ciment, les deux superplastifiants induisent la même quantité de ressuage externe, tandis que celui-ci est supérieur pour le PA1 dans les mortiers. Le ressuage interne serait alors plus significatif dans le cas du PA2, expliquant la valeur de l'excès de conductance interfaciale du PA1 par rapport au PA2.

Dans la majorité des cas pour un rapport E/C de 0,55, l'excès de conductance interfaciale est plus élevé que pour une proportion d'eau de 0,4 par rapport au ciment. Pour le PMS (figure 56), on observe à nouveau l'effet de compétition entre la diminution de la taille des flocculats et l'augmentation du ressuage en présence de superplastifiant. L'ajout d'une petite quantité de PMS diminue l'excès de conductance interfaciale par rapport aux échantillons sans superplastifiant. Ceci suggère une augmentation de l'effet dispersant du PMS en comparaison d'une quantité d'eau inférieure dans le mélange. À partir de 0,8% de PMS, l'excès de conductance interfaciale est nettement supérieur aux spécimens sans superplastifiant et augmente avec le dosage en superplastifiant. Ceci montre l'effet dominant du ressuage dans ce cas.

Toujours pour une proportion en eau de 0,55 par rapport au ciment, il y a augmentation de l'excès de conductance interfaciale en présence de PNS (figure 57). L'évolution en fonction du dosage est la suivante: 0,35% < 0,45% ~ 0,55% ~ 0,75% < 1,6%. Ici, l'effet du ressuage l'emporterait sur la diminution de la taille des flocculats; la tendance de la quantité de ressuage avec le dosage en superplastifiant suit l'excès de conductance interfaciale. Malgré le fait qu'il n'y ait pas beaucoup de différence dans le pourcentage de variation moyen entre le coulis contenant 0,75% de PNS et celui contenant 1,6% de PNS, la mesure de ressuage par prélèvement manuel indique que le dosage le plus élevé induit un ressuage externe significativement supérieur au coulis contenant 0,75% de PNS.

D'autres mesures, réalisées conjointement dans le cadre du même projet par Xu (52-54), avec une proportion d'eau de 0,35 par rapport au ciment, a observé une diminution de l'excès de conductance interfaciale avec l'ajout de superplastifiant (PMS et PNS). Tous les autres paramètres (ciment, superplastifiant,...) sont identiques à nos expérimentations, excepté les conditions de mûrissement. De premier abord, ces résultats peuvent paraître contradictoires avec les résultats présentés ici. Cependant, il faut considérer l'effet de la proportion d'eau sur les différents facteurs en cause. Le ressuage, notamment, est grandement influencé par la quantité d'eau présente.

Par contre, il faut se rappeler que l'excès de conductance interfaciale représente la différence de porosité et de connectivité des pores entre la zone de transition interfaciale et le reste de la pâte. Il s'agit donc d'une mesure relative qui ne représente pas la qualité absolue de la zone de transition interfaciale. Si la présence de superplastifiant modifie la porosité de la pâte elle-même, il serait bon d'en tenir compte dans l'analyse des résultats. En effet, une modification de la porosité, de la connectivité des pores ou de la conductivité de la solution interstitielle devrait entraîner un changement de conductivité de l'échantillon. Dans le but de confirmer ou d'infirmer les conclusions tirées de l'excès de conductance interfaciale, la conductivité globale des échantillons sera étudiée dans ce qui suit.

Les figures 59 à 62 montrent la conductivité des pâtes de ciment durcies à 40 jours. D'abord, on observe une conductivité supérieure pour les spécimens contenant une plus grande proportion d'eau. La porosité, reliée à la proportion d'eau, est probablement responsable de ce phénomène. Il y a cependant une exception parmi ces résultats. Avec un dosage de 1,6% en PNS, la conductivité du coulis avec un rapport eau/ciment (E/C) de 0,55 est inférieure à celle du coulis ayant un E/C de 0,4. Ici, il faut rappeler que la préparation des échantillons permettait au ressuage de se produire de façon naturelle. C'est donc dire que la proportion d'eau réelle dans les coulis n'est pas nécessairement celle programmée au départ.

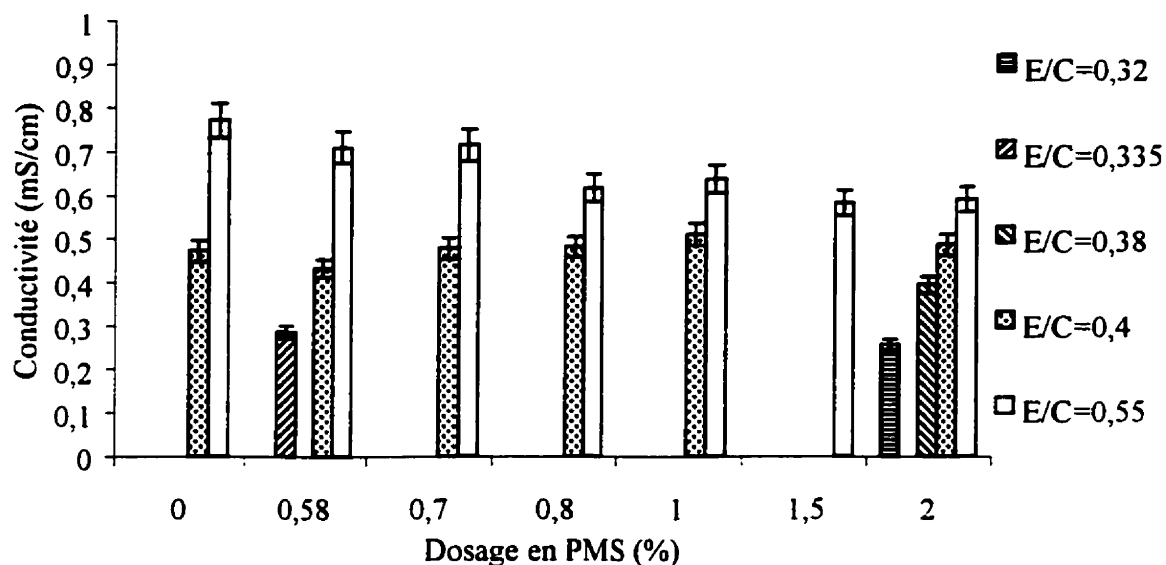


Figure 59. Conductivité en fonction du dosage de PMS dans un coulis de ciment

Par ailleurs, dans le cas du PMS et pour un rapport eau/ciment de 0,4, il n'y a pas de différences significatives entre une pâte avec ou sans superplastifiant. Pour le PNS, il faut une concentration de 1,6% pour obtenir une diminution de la conductivité par rapport à un coulis sans superplastifiant. Ainsi, les superplastifiants auraient peu d'influence sur la porosité de la pâte pour une proportion d'eau d'autre part égale, négligeant l'effet du ressuage. Cela permet

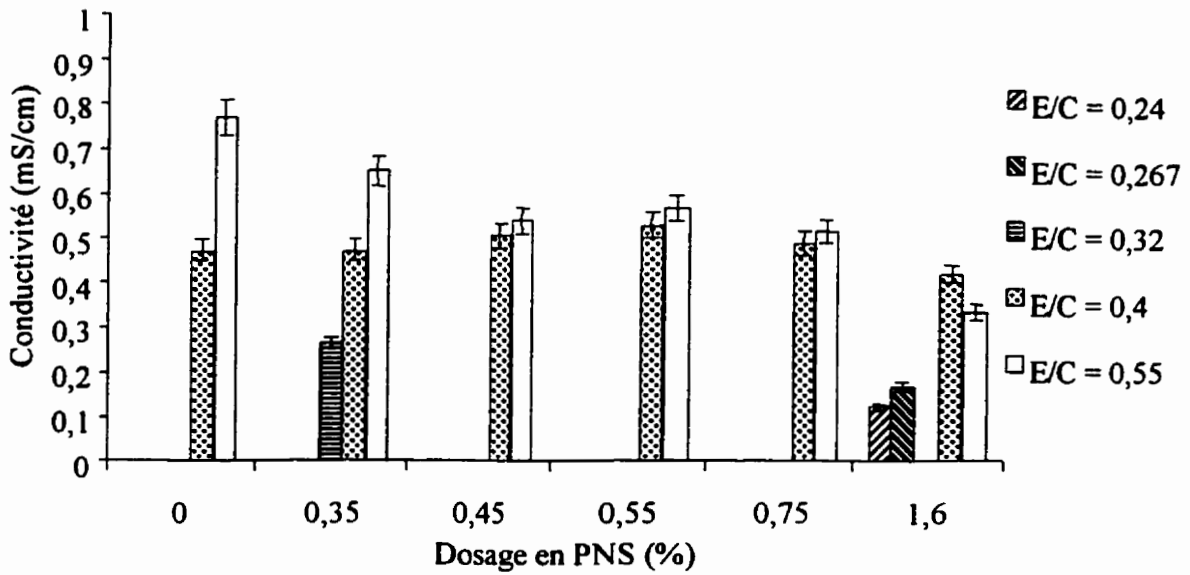


Figure 60. Conductivité en fonction du dosage de PNS dans un coulis de ciment

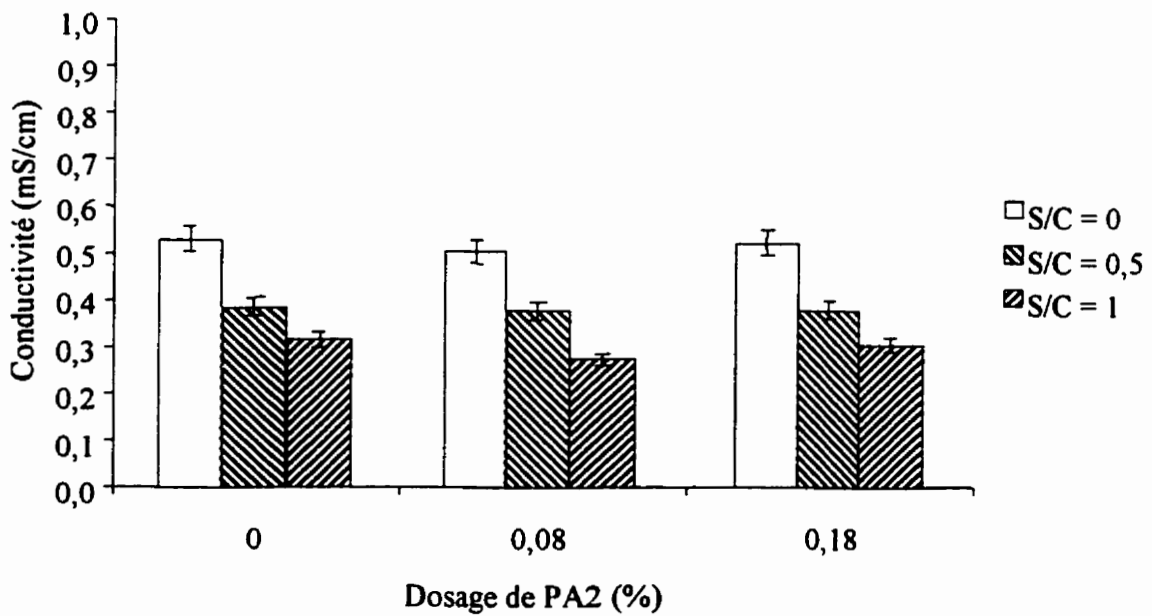


Figure 61. Conductivité en fonction du dosage de PA2; E/C = 0,4

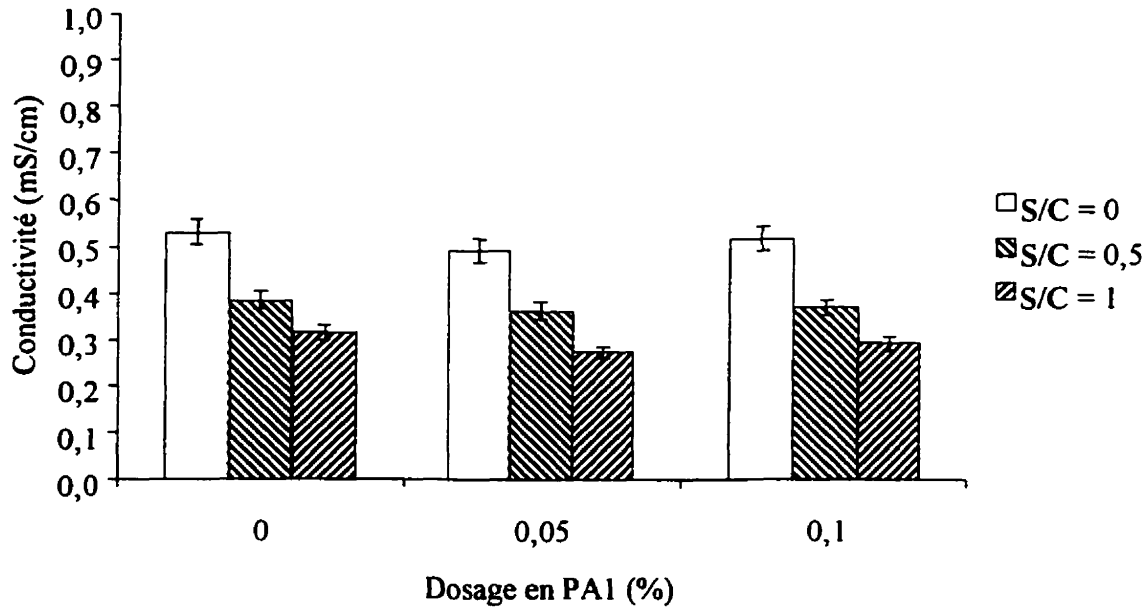


Figure 62. Conductivité en fonction du dosage de PA1; E/C = 0,4

une comparaison sans ambiguïté de l'excès de conductance interfaciale pour les différents dosages et les différents superplastifiants pour cette proportion d'eau. Cette conclusion est également applicable aux poly(acrylates).

Cependant, en augmentant la proportion d'eau dans le mélange ($E/C = 0,55$), la conductivité des pâtes n'est pas la même pour toutes les concentrations de superplastifiant. La présence de 0,58 et 0,7% de PMS dans les échantillons sont les deux seuls cas où la conductivité se compare à celle de la pâte sans superplastifiant. Partout ailleurs, la conductivité se trouve diminuée par la présence de superplastifiant. Dans ces spécimens, la porosité de la pâte doit être plus faible que dans un coulis sans superplastifiant. L'excès de conductance interfaciale sera donc affecté. Par exemple, pour une même porosité dans la zone de transition interfaciale, une diminution de la porosité dans la pâte entraîne une augmentation de l'excès de conductance interfaciale (équation 4.4). De ce point de vue, l'excès de conductance

interfaciale serait exagéré comparativement à la qualité réelle de la zone de transition interfaciale.

Par contre, la diminution de la conductivité de la pâte en présence de superplastifiant pour cette proportion d'eau dans le mélange est fort probablement reliée au ressuage qui l'accompagne. Or, selon les hypothèses de départ, un tel ressuage contribuerait à augmenter la porosité de la zone de transition interfaciale. Ce facteur agit dans le sens opposé à la diminution de la porosité de la pâte tout juste discutée sur l'excès de conductance interfaciale. L'effet de la différence de conductivité dans les coulis avec et sans superplastifiant est alors amoindri ou annulé.

5.3 Comparaison entre les superplastifiants

Les propriétés de dispersion des superplastifiants sont généralement caractérisées par la fluidité obtenue grâce à ceux-ci. Ainsi, la fluidité, accessible ici par la mesure de mini-slump, sert de base pour la comparaison des superplastifiants entre eux. Les différents paramètres à comparer en ce qui a trait à la qualité de la zone de transition interfaciale le seront aussi par rapport à la fluidité.

5.3.1 PNS et PMS

Dans un premier temps, on peut comparer l'excès de conductance interfaciale pour le PNS et le PMS à fluidité constante, en la divisant par l'aire de l'étalement, exprimé en cm^2 . Cette comparaison est illustrée à la figure 63. Les résultats ainsi obtenus pour l'ensemble des échantillons indiquent un excès de conductance interfaciale pour le PNS supérieur de 15% par rapport au PMS. Par ailleurs, si on sépare les spécimens ayant une proportion en eau de 0,4 par rapport au ciment de ceux ayant un E/C de 0,55, on remarque une différence plus importante dans ce dernier cas entre les deux superplastifiants. Il s'agit d'un excès de

conductance interfaciale 25% plus élevée pour le PNS tandis qu'il est inférieur de 9% pour un rapport E/C de 0,4. Ceci tend à suggérer que la différence principale entre les deux superplastifiants se situe au niveau du comportement de ressuage, puisqu'il s'agit du facteur d'influence dominant dans les échantillons avec une proportion en eau de 0,55 par rapport au ciment.

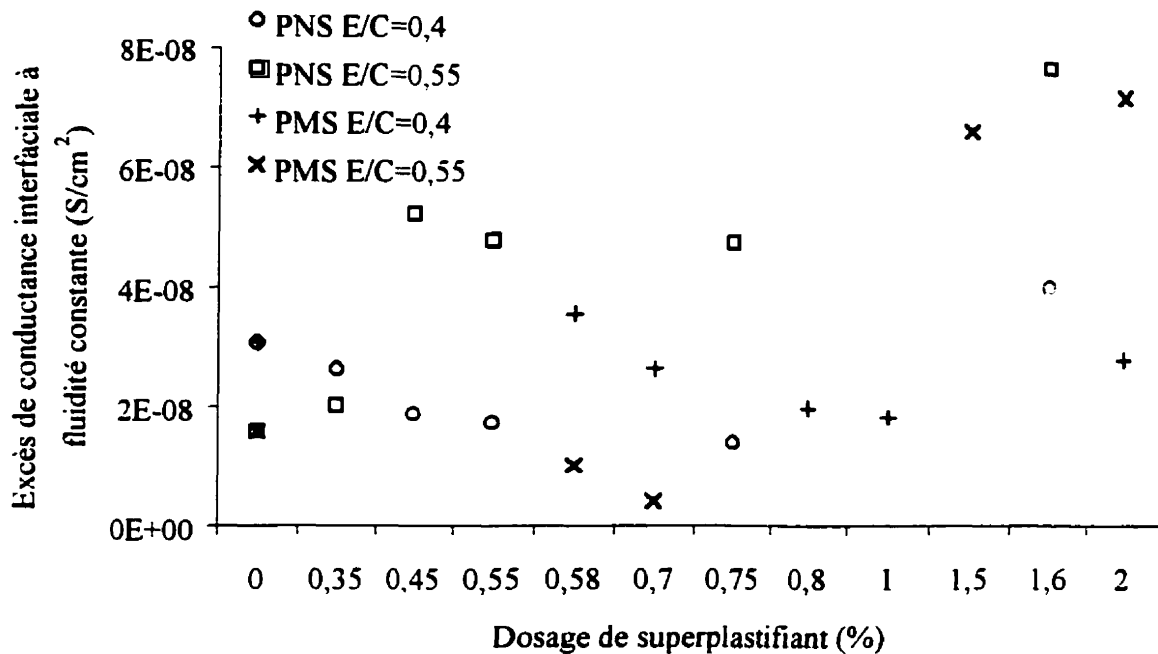


Figure 63. Excès de conductance interfaciale à fluidité constante pour le PNS et le PMS

La comparaison des deux superplastifiants à fluidité constante en ce qui concerne le comportement de ressuage et la taille des floculats permet de poursuivre le raisonnement. Ainsi, sur l'ensemble des coulis de ciment, le pourcentage de variation moyen, représentatif de la quantité de ressuage externe, est supérieur de 29% pour le PNS par rapport au PMS. Pour la taille des floculats, la hauteur de sédiment à 120 minutes (voir figures 53 et 54) a été comparée en fonction de la fluidité pour les échantillons avec un E/C de 0,55, qui s'approchent plus de la situation de mesure dans ce cas. La «taille» des floculats obtenue pour le PMS est 7% plus élevée par rapport au PNS. Cette dernière différence est peu importante et

donc, il est possible de comparer le comportement de ces deux superplastifiants du point de vue du ressuage.

Quels sont les facteurs qui influencent la quantité de ressuage? Dans la section théorique concernant la sédimentation et le ressuage, il a été mentionné que le contenu en eau, la porosité, le degré de floculation et la fluidité sont à considérer en réponse à cette question. Ici, le contenu en eau et la porosité seront représentés par le rapport eau/ciment, qui relie ces deux facteurs. Plus ce rapport est élevé, plus le ressuage est important. Le degré de floculation et la fluidité sont reliés à la mesure de mini-slump. Si la valeur de l'étalement est élevée, la fluidité est élevée et le degré de floculation est faible. La conséquence est une tendance au ressuage plus élevée, puisque le mouvement relatif des grains est facilité et qu'il y a moins d'eau retenue par les floculats.

Les figures 64 et 65 montrent la relation entre le pourcentage de variation moyen (obtenu des essais de conductivité sur colonne), représentant la quantité de ressuage, et le produit du slump et du rapport eau/ciment, deux facteurs favorables au ressuage. Il existe en effet une excellente corrélation entre les deux paramètres pour le PNS, pour les coulis et les mortiers de toutes compositions. La relation entre la proportion d'eau, le mini-slump et le pourcentage de variation moyen n'est cependant pas aussi claire pour le PMS. En effet, les mortiers contenant une proportion de sable de 1 par rapport au ciment montrent une augmentation plus prononcée du ressuage lorsque la fluidité et la proportion d'eau augmentent. Ainsi, une variable supplémentaire est nécessaire pour bien relier les données entre elles. Il pourrait s'agir d'une valeur exprimant l'hétérogénéité du mélange entre le haut et le bas de la cellule de conductivité. Cette hétérogénéité est incluse dans le pourcentage de variation moyen mais n'a pas nécessairement toujours de lien avec la quantité de ressuage externe. Dans la figure 64, les points avec $S/C=1$ sont moins nombreux, ce qui pourrait expliquer pourquoi la corrélation est bonne dans le cas du PNS.

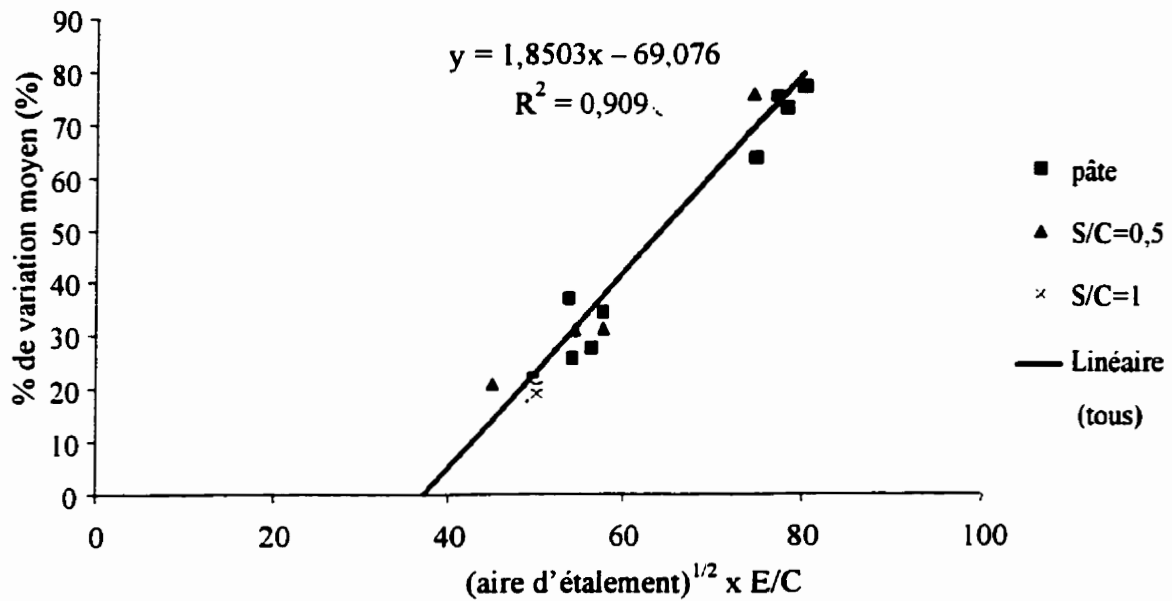


Figure 64. Relation entre % de variation moyen, aire d'étalement et rapport E/C; PNS

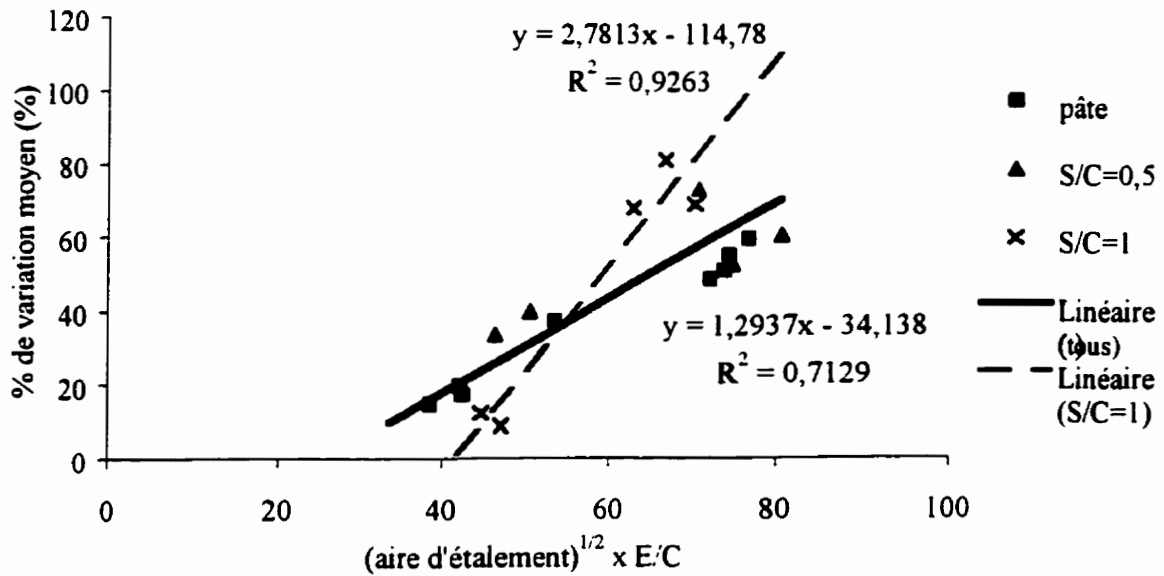


Figure 65. Relation entre % de variation moyen, aire d'étalement et rapport E/C; PMS

5.3.2 Poly(acrylates)

Les poly(acrylates) ont un comportement différent des poly(sulfonates). Les poly(acrylates) présentent également des différences entre eux. Les échantillons contenant du PA1 ont un excès de conductance interfaciale particulièrement faible, soit 30 à 40% inférieur aux autres échantillons avec superplastifiant. Un écart de 33% sépare le PA1 du PA2, qui se compare tout à fait aux poly(sulfonates). Ces comparaisons se font pour une fluidité initiale (10 minutes) constante. Cependant, les poly(acrylates) se rejoignent lorsque l'on compare le ressuage et la taille des floculats à fluidité constante. Ils occasionnent moins de ressuage que les poly(sulfonates); par contre, leur taille de floculats est plus élevée.

CONCLUSION

Les propriétés particulières de la zone de transition interfaciale sont le résultat d'une proportion en eau élevée dans cette région. L'effet de paroi en est le principal responsable. De ce point de vue, il a été suggéré que les superplastifiants, qui ont une influence sur l'état de floculation des grains de ciment, favorisent l'empilement compact au contact des granulats. De plus, les superplastifiants ont une influence sur le comportement de ressuage des matériaux cimentaires. Ceci pourrait affecter la proportion en eau sous la face inférieure des agrégats en augmentant la quantité de ressuage interne.

Les résultats tendent à montrer que l'état de floculation et la quantité de ressuage, tous deux fonction du dosage en superplastifiant, jouent un rôle face à la «qualité» de la zone de transition interfaciale, telle qu'évaluée par l'excès de conductance interfaciale. La compétition entre ces deux phénomènes résume l'influence des superplastifiants sur la zone de transition interfaciale. L'importance relative de ces deux facteurs serait dépendante de la proportion en eau et du dosage en superplastifiant dans le mélange. À un rapport eau/ciment faible ($E/C = 0,35$), l'effet de défloculation du mélange serait dominant et la qualité de la zone de transition interfaciale, améliorée. L'application des superplastifiants comme réducteur d'eau devrait donc avoir un effet bénéfique pour la zone de transition interfaciale. À un rapport eau/ciment élevé, ce serait le ressuage interne (ici, le ressuage externe et l'hétérogénéité en fonction de la hauteur ont été mesurés) qui serait déterminant avec comme conséquence un effet néfaste sur la zone de transition interfaciale. C'est ce qui s'est produit pour les échantillons ayant un rapport eau/ciment de 0,55. Il est important de doser adéquatement les superplastifiants lors de leur utilisation comme fluidifiant. Aux proportions en eau intermédiaires, l'influence finale des superplastifiants résulte de la combinaison des deux effets. Pour un rapport eau/ciment de 0,4, l'utilisation des poly(sulfonates) à leur point de saturation est recommandée. Le dosage optimum des poly(acrylates) par rapport au point de saturation n'a pas été déterminé mais une proportion de 0,1-0,2% de superplastifiant donne des résultats tout à fait satisfaisants. Le

PA1 en particulier amène une amélioration de la zone de transition interfaciale avec un rapport eau/ciment de 0,4.

L'état de floculation, la capacité d'un mélange à ressuer et par le fait même, la qualité de la zone de transition interfaciale dépendent du type de superplastifiant utilisé. Les échantillons étudiés ($E/C = 0,4$ et $0,55$) contenant du PNS ont un excès de conductance interfaciale globalement supérieur à ceux contenant du PMS pour une même fluidité. Il a été déterminé que l'effet de ressuage expliquait mieux cette différence que la défloculation des particules de ciment dans les cas présents. Il a également été montré que la fluidité et le rapport eau/ciment constituent les facteurs de base à considérer dans la capacité d'un mélange à ressuer. Par ailleurs, dans les mélanges étudiés, les poly(acrylates) ont un effet de défloculation et de ressuage moindre que les poly(sulfonates). La qualité de la zone de transition interfaciale demeure cependant fonction de la compétition entre ces deux facteurs.

L'étude de la morphologie des hydrates et des propriétés mécaniques spécifiques à la zone de transition interfaciale en présence de superplastifiant permettrait de compléter le portrait amorcé ici. La détermination de l'effet sur la zone de transition interfaciale des agents entraîneurs d'air, qui ont une influence sur le comportement de ressuage des coulis et des mortiers, pourrait également constituer une avenue intéressante dans la suite de cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

1. G.C. BYE, Portland Cement Composition, Production and Properties, Pergamon press, England, 1983, p.65
2. C. LEGRAND, *Dans Le béton hydraulique, Édité par J. Baron et R. Sauterey*, Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, Paris, 1982, chap. 6.
3. D.H. EVERETT, Basic Principles of Colloid Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1988.
4. D.J. SHAW, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3rd edition, Butterworths, London, 1980.
5. E. NÄGELE, Cem. Concr. Res., 16, 853-863 (1986).
6. D.F. EVANS et H. WENNERSTRÖM, The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet, Wiley-VCH, New York, 1994, p.221
7. C.M. NEUBAUER, M. YANG et H.M. JENNINGS, Adv. Cem. Based Mater., 8, 17-27, (1998).
8. V.S. RAMACHANDRAN, V.M. MALHOTRA, C. JOLICOEUR et N. SPIRATOS, Superplasticizers: Properties and Applications in Concrete, Minister of Public Work and Government Services, Canada, 1998.
9. H. UCHIKAWA, *Dans Conference in Tribute to Micheline Moranville Regourd-Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete*, Université de Sherbrooke , Québec, 1994.
10. N.B. SINGH et S.P. SINGH, J. Sci. Ind. Res., 52, 661-675, (1993).
11. P.C. AÏTCIN, C. JOLICOEUR et G. MACGREGOR, Concr. Int., 45-52, (1994).
12. M. DAIMON et D.M. ROY, Cem. Concr. Res., 9, 103-110, (1979).
13. C.-K. LOH, T.-S. TAN, K.-Y. YONG et T.-H. WEE Adv. Cem. Res., 10, 1-16, (1998).
14. T.-S. TAN, C.-K. LOH, K.-Y. YONG et T.-H. WEE, Adv. Cem. Res., 9, 75-91, (1997).
15. M. HOSHINO, Mater. Struct., 336-340, (1988).
16. M. HOSHINO, ACI Mater. J., 86, 185-190, (1989).

17. T. ALLEN, Particle Size Measurement. Volume 1. Powder Sampling and Particle Size Measurement, Chapman & Hall, New York, 1997, chap. 6.
18. A.E. SCHEIDEGGER, The Physics of Flow Through Porous Media, University of Toronto Press, Toronto, 1974.
19. T.-S. TAN, T.H. WEE, S.A. TAN, C.T. TAM et S.L. LEE, Adv. Cem. Res., 1, 18-26. (1987).
20. J. FARRAN, cité par J.C. MASO, 7th Int. Cong. on the Chem. of Cement, 3, 3-15, 1980.
21. B.D. BARNES, S. DIAMOND et W.L. DOLCH, Cem. Concr. Res., 8, 233-244, (1978).
22. B.D. BARNES, S. DIAMOND et W.L. DOLCH, J Am. Ceram. Soc., 62, 21-24, (1979).
23. S. DIAMOND, 8th Int. Cong. on the Chem. of Cement, 1, 122-147, 1986.
24. P.K. MEHTA et P.J.M. MONTEIRO, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 114, 65-76, 1988.
25. A. BENTUR, S. DIAMOND et S. MINDNESS, J. Mater. Sci., 20, 3610-3620, (1985).
26. F. MASSAZZA, 8th Int. Cong. on the Chem. of Cement, 1, 158-180, 1986.
27. C.Z. YUAN et I. ODLER, Cem. Concr. Res., 17, 784-792, (1987).
28. D. BRETON, A. CARLES-GIBERGUE, G. BALLIVY et J. GRANDET, Cem. Concr. Res., 23, 335-346, (1993).
29. L. STRUBLE, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 114, 11-20, 1988.
30. T.J. CHU, J.H. KIM, C. PARK et R.E. ROBERTSON, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 370, 347-355, 1995.
31. P.K. MEHTA, Concrete: Structure, Properties and Materials, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1986, chap.2.
32. J.C. MASO, 7th Int. Cong. on the Chem. of Cement, 3, 3-15, 1980.
33. D.N. WINSLOW, M.D. COHEN, D.P. BENTZ, K.A. SNYDER et E.J. GARBOCZI, Cem. Concr. Res., 24, 25-37, (1994).
34. W. JIA, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 114, 127-132, 1988.
35. P.J.M. MONTEIRO, J.C. MASO et J.P. OLLIVIER, Cem. Concr. Res., 15, 953-958, (1985).

36. T.T.C. HSU, cité par B.D. BARNES, S. DIAMOND et W.L. DOLCH, *Cem. Concr. Res.*, 8, 233-244, (1978).
37. R. ZIMBELMANN, *Cem. Concr. Res.*, 15, 801-808, (1985).
38. K.L. SCRIVENER et P.L. PRATT, 8th Int. Cong. on the Chem. of Cement, 3, 466-471, (1986).
39. J.J. BEAUDOIN, *Cem. Concr. Res.*, 12, 705-716, (1982).
40. U. COSTA, M. FACOETTI et F. MASSAZZA, *Dans Proc. of the Int. RILEM Symp., Admixtures for Concrete Improvement Properties, Édité par E. Vazquez, Chapman et Hall, Barcelona, Spain, 392-401, 1990.*
41. P. XIE et J.J. BEAUDOIN, *Cem. Concr. Res.*, 21, 999-1005, (1991).
42. S. YANG, X. ZHONGHI, P. XIE et T. MINGSHU, *Cem. Concr. Res.*, 22, 612-620, (1992).
43. P. XIE et J.J. BEAUDOIN, *Cem. Concr. Res.*, 22, 597-604, (1992).
44. A. BENTUR, A. GOLDMAN et M.D. COHEN, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 114, 97-103, (1988).
45. M. NAKAYAMA et J.J. BEAUDOIN, *Cem. Concr. Res.*, 17, 562-572, (1987).
46. X. FU et D.D.L. CHUNG, *Cem. Concr. Res.*, 26, 189-194, (1996).
47. D. BRETON, Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, Québec, 1994.
48. B. HANNA, cité par D. BRETON, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Québec, 1994.
49. P. GU, P. XIE, Y. FU et J.J. BEAUDOIN, *Dans Materials Science of Concrete V, Édité par J. Skalny et S. Mindness, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1995.*
50. D.L. KANTRO, *Cem. Concr. Agg.*, 2, 95-102, (1981).
51. C. JOLICOEUR, J. SHARMAN, N. OTIS, A. LEBEL, M.-A. SIMARD et M. PAGÉ, *Dans Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Édité par V.M. Malhotra, ACI, Rome, SP-173, 1997.*
52. G. XU, J.J. BEAUDOIN, C. JOLICOEUR et M. PAGÉ, *Cem. Concr. Res.*, accepté. octobre 1999.

53. G. XU, J.J. BEAUDOIN, C. JOLICOEUR et M. PAGÉ, *Concr. Sc. Eng.*, accepté, septembre 1999.

54. G. XU, rapport interne.