

ACTION DE SUPERPLASTIFIANTS (POLYCARBOXYLATE ET POLYNAPHTALENE SULFONATE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET PHYSICO MECANIKES DES CIMENTS CEMI et CRS.

R. Kheribet⁽¹⁾

k_rabia2007@yahoo.fr

A.Bnemounah⁽¹⁾

benmounah2000@yahoo.fr

M. Samar⁽¹⁾

samarmadjid2000@yahoo.fr

⁽¹⁾ Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR – MPE) Faculté Sciences de l'Ingénieur – Université M'hamed Bougara – Boumerdes – Algérie.

M.Saïdi⁽²⁾

saidimoh@yahoo.fr

⁽²⁾Département Génie des Matériaux – Faculté Sciences de l'Ingénieur - Université M'hamed Bougara – Boumerdes – Algérie.

Résumé : L'utilisation des superplastifiants comme défloculant se généralise de plus en plus. Ce travail a pour objectif d'étudier l'action du PC et PNS sur les pâtes des ciments CEM et CRS. Les résultats obtenus, montrent que le PC qui agit par effet stérique et électrostatique, est plus compatible avec ces ciments, que le PNS.

Mots clés : ciment, superplastifiants, compatibilité, défloculation, effet stérique et électrostatique.

1. Introduction

Les superplastifiants sont des polymères organiques qui possèdent des groupes hydrophobes et hydrophiles (les groupes hydrophiles sont les groupes sulfonates). Ils ont des fonctions chimiques et des structures différentes (1,2,3). Ceci leur confère la propriété d'agir par effets stériques et électrostatiques plus ou moins important en induisant des forces répulsives à courte distance ou des densités de charges relativement élevées. Ce sont aussi de puissants dispersants qui empêchent l'agglomération des particules du ciment et libèrent l'eau emprisonnée entre les agglomérats. Cette défloculation est directement liée à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules (4,5,6). En modifiant les caractéristiques rhéologiques et physico – mécaniques des ciments, cette dispersion (7,8) peut améliorer les performances des bétons en réduisant la quantité d'eau de gâchage qui fait diminuer la porosité. En effet, Lorsqu'ils sont ajoutés à de faibles quantités (habituellement moins de 0,5% de la masse du ciment), ces ajouts réduisent jusqu'à 30% la quantité d'eau nécessaire à l'obtention de bétons ayant des propriétés rhéologiques satisfaisantes, nécessaires à une bonne mise en œuvre de ces bétons dont les propriétés mécaniques sont remarquables.

A cet effet, nous nous sommes proposés d'étudier l'action de deux superplastifiants, en l'occurrence, le polycarboxylate et le polynaphtalène sulfonate sur les propriétés rhéologiques et physico – mécaniques des ciments CEMI et CRS.

2. Matériaux utilisés et Expérimentation

2.1. Matériaux utilisés:

2.1.1. Superplastifiants :

La présentation de ces adjuvants organiques dans l'ordre chronologique de leur apparition est la suivante :

En 1932 : Apparition des lignosulfonates qui sont considérés comme des polyélectrolytes dispersant la suspension par effet purement électrostatique. Leur abandon quasi total est du au

fait qu'ils sont entraîneurs d'air qui est introduit dans le béton, augmentant ainsi la porosité de celui-ci.

En 1940 : synthèse des PolyNaphtalènes Sulfonates (PNS) et PolyMélamines Sulfonates (PMS) qui sont des polyélectrolytes mis en place par les Japonais et les Allemands. . Ce sont des sels sulfoniques de condensé de formaldéhyde et de naphthalène (produit japonais) PNS ou de mélamine (produit allemand) PMS dont les propriétés dispersantes beaucoup plus efficaces que celles des lignosulfonates. Ils s'apparentent aux polymères anioniques ayant des groupes sulfonates SO_3^{2-} à intervalles réguliers. Le proton H^+ peut être substitué par un groupe alkyl (- C_nH_{2n+1}).

En 1980: Découverte des PolyCarboxylates (PC). Cet évènement est considéré comme une grande évolution dans le domaine des super réducteurs d'eau. Les PC sont formés d'une combinaison de polymères (co-polymères) dont le mécanisme de dispersion se fait par une répulsion combinée d'effets électrostatiques et, surtout stérique. Le groupement fonctionnel est formé d'acides métacryliques ou acryliques avec un groupement anionique actif COO^- (plus efficace que les sulfonates), et qui a été partiellement estérifié avec plusieurs chaînes latérales de PolyOxyde d'Ethylène (notées PEO). La répulsion stérique est due aux chaînes PEO qui permettent une plus forte dispersion des particules de ciment.

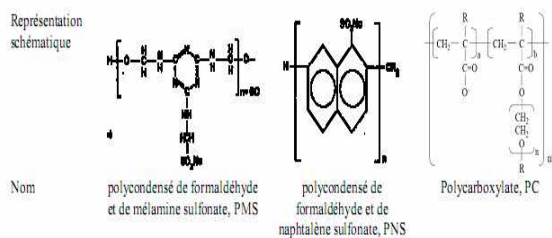


Fig.1 Représentation schématique de certains types de superplastifiants.

plusieurs chaînes latérales de PolyOxyde d'Ethylène (notées PEO). La répulsion stérique est due aux chaînes PEO qui permettent une plus forte dispersion des particules de ciment.

2.1.2. Ciments utilisés

Les ciments utilisés sont le CEMI et le CRS.

2.2. Expérimentation

2.2.1. Compositions chimiques et minéralogiques des ciments :

Les essais chimiques sont réalisés suivant les modalités de la norme NF EN 196-4. Les résultats de ces essais sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

Oxydes \ Ciments	CPA (%)	CRS (%)
SiO₂	25.38	21.57
Al₂O₃	4.48	3.8
CaO	65.00	65.05
Fe₂O₃	2.39	4.6
MgO	0.74	2.130
Na₂O	0.44	0.009
K₂O	0.6	0.51
SO₃	2.28	1.82
Cl	0.002	0.00933
Perte au feu	1.61	1.155

Tableau n°1. Compositions chimiques selon la norme NF EN 196-4:

Ciments	Minéraux de clinker (%)				
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _L
CPA	57.23	17.17	8.83	9.52	1.62
CRS	53	24	2.04	14	01

Tableau n°2 : Compositions minéralogiques

	CPA	CRS
Masse spécifique(g/cm ³)	3.12	3.18
SSB(cm ² /g)	3403	3144.7
Consistance normale (%)	28	27.8
Début de prise (h,mn)	3h : 10min	3h : 26min
Fin de prise (h,mn)	5h : 20min	4h : 55min

Tableau N°3 : Caractéristiques physiques des ciments

2.2.2. Comportement rhéologique des pâtes cimentaires :

2.2.2.1. Comportement rhéologique des pâtes cimentaires avec le PNS :

Les essais rhéologiques sont effectués avec un rapport E/C=0,30 en présence de superplastifiants (PNS et PC). Les dosages en superplastifiants sont déterminés par les essais des points de saturation. Ces essais sont réalisés à 20°C à l'aide d'un rhéomètre AR2000 équipé d'une vanne Rotor en vitesse imposée selon le protocole suivant : précisaillement à 50 s⁻¹ pendant 60 s suivi d'une période de repos de 30s ; ensuite, une rampe linéaire croissante de vitesse de 0-435 s⁻¹ est appliquée à partir du rhéomètre. Les courbes d'écoulement ont été analysées et modélisées par le logiciel Rhéology Advantage data Analysis (Version –V4.021). de TA-Instrument .

Les viscosités plastiques et les contraintes de cisaillement sont rassemblées dans les figures 2, 3, 4, et 5.

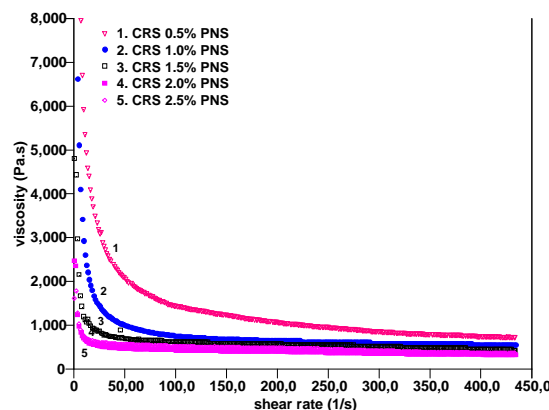


Figure 2: Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS; 0.5, 1, 1.5, 2, et 2.5) avec E/C=0.30

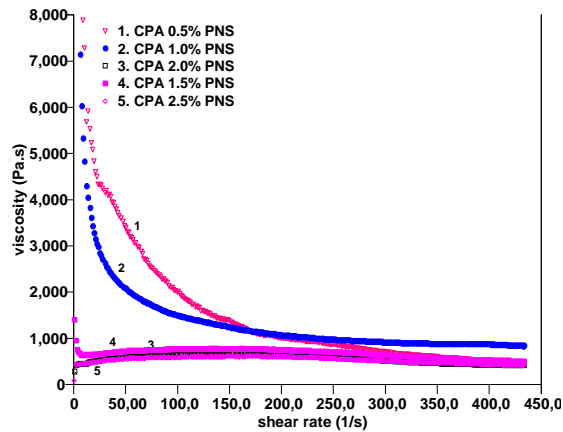


Figure. 3- Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA (dosage en PNS; 0,5, 1, 1,5, 2, et 2,5) avec E/C=0,30

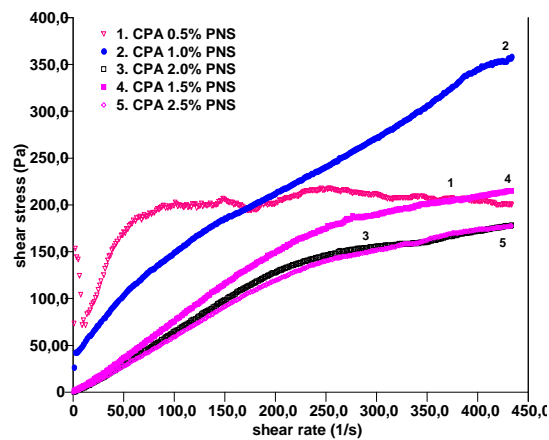


Figure 4: Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en PNS; 0,5, 1, 1,5, 2, et 2,5) avec E/C=0,30

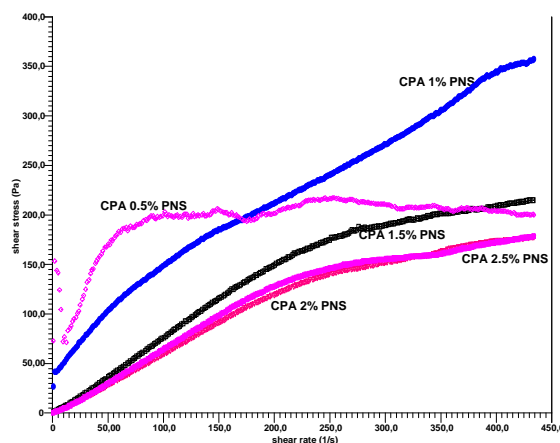


Figure 5: Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA(dosage en PNS; 0,5, 1, 1,5, 2, et 2,5) avec E/C=0,30).

D'après ces courbes, on remarque que le point de saturation en PNS est de 2 % pour le CRS et de 2,5 % pour le CPA. Ceci est dû au fait que les deux ciments présentent des compositions chimiques et minéralogiques différentes : le CPA possède une teneur plus élevée en C_3A et en SO_3 , d'où plus de sites réactifs et une haute teneur en ions sulfates (en relation avec le phénomène d'adsorption).

Plus le ciment est riche en C_3A , moins le superplastifiant est efficace car une certaine quantité de PNS est adsorbée sur le C_3A et ne contribue plus, à la dispersion des grains de ciment.

2.2.2.2. Comportement rhéologique des pâtes cimentaires avec le Polycarboxylate PC :

Le protocole de formulation des pâtes de ciment consiste à fixer la quantité d'eau et varier la quantité de polycarboxylate dans le mélange.

Les résultats obtenus par le rhéomètre sont présentés comme suit:

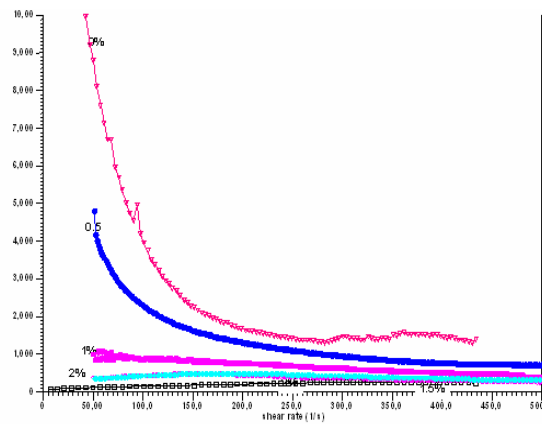


Fig N°6: Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA en fonction de %de polycarboxylate.

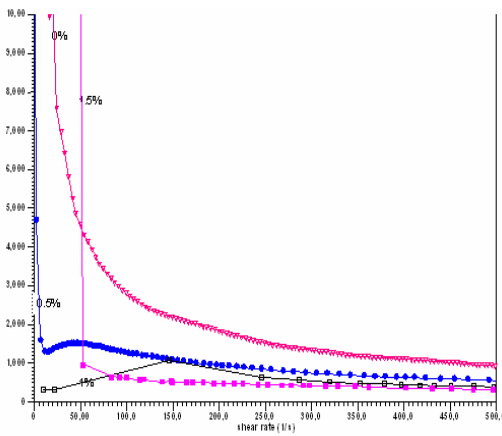


Fig.N°7 : Viscosité plastique en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS en fonction de %de polycarboxylate.

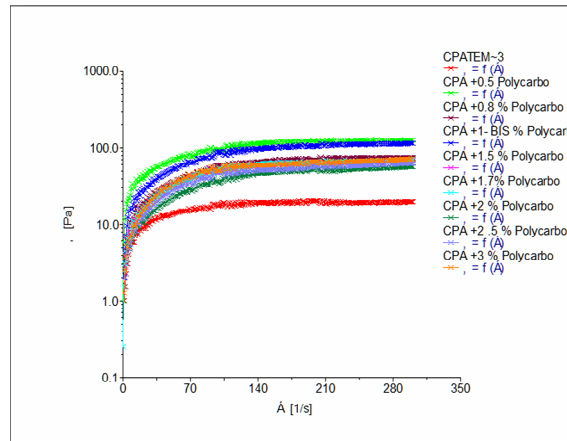


Fig.N°8: la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CPA (dosage en Polycarboxylate; 0.5, 0.8, 1, 1.5, 1.7,2, 2.5 et3) avec E/C=0.3.

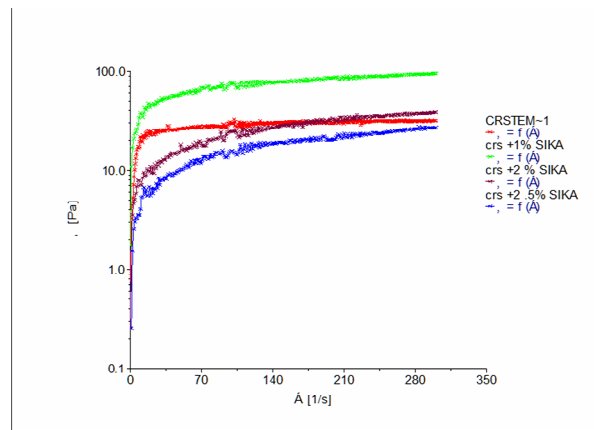


Fig. 9: la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement des coulis de CRS (dosage en Polycarboxylate; 1, 2, et 2.5) avec E/C=0.3.

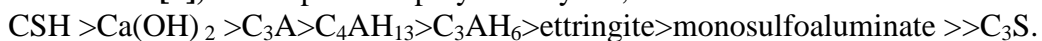
On remarque que lorsque la teneur en polycarboxylate augmente, la viscosité de la pâte cimentaire diminue ; cela peut être expliqué par l'effet dispersant du polycarboxylate qui provoque une répulsion stérique entre les particules de ciment, en réduisant leur agglomération, et cela grâce à la longueur de la chaîne principale ainsi que son greffage par des chaînes latérales non adsorbantes et qui se prolongent dans la solution lorsque le polymère s'adsorbe.

Le point de saturation varie d'un ciment à l'autre, c'est la teneur au delà de laquelle le superplastifiant n'a plus d'effet, ainsi :

Le point de saturation du CPA est de 2%, et pour le CRS, il est de 1.5%.

Cette variation du point de saturation entre les ciments est influencée par la capacité d'adsorption du polycarboxylate sur les anhydres et les hydrates des ciments.

Selon Uchikawa [3], l'adsorption du polycarboxylate, croit dans cet ordre :



Sur cette base, il est logique que le CPA possède le point de saturation le plus élevé (grâce à sa teneur en silicate et en C₃A supérieure à celles du CRS et du CPJ).

2.2.3. Comportement mécanique :

Les résultats des mesures des résistances mécaniques à la compression et à la flexion sont réunis dans le tableau n°4 :

Résistance à la Compression (Mpa)			
	2 jours	7 jours	28 jours
CPA	21.99	42.73	57.75
CRS	16.38	31.47	54.425

Résistance à la flexion (Mpa)			
	2 jours	7 jours	28 jours
CPA	3.975	7.03	8.35
CRS	4.665	6.225	9.285

3. Conclusion :

Avec l'ajout du PC, les points de saturation du CEMI et du CRS sont plus bas que les points de saturation de ces mêmes ciments avec le PNS, donc le PC est plus compatibles avec ces ciments, que le PNS(4).

Les viscosités des pâtes cimentaires diminuent avec l'augmentation du pourcentage de superplastifiant. La résistance mécanique à la compression à 28 jours du CEMI est supérieure à celle du CRS car le pourcentage de C₃S du CPA est supérieur à celui du CRS

4. Références bibliographiques

- 1.Perche F.(2004), Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments » ; thèse no 3041 ; école polytechnique fédérale de Lausanne
- 2.Lootens D.(2004) Ciments et suspensions concentrées modèles, écoulement, encombrement et floculation ; thèse de doctorat de l'Université Paris VI.
- 3.Uchikawa, H., D. Sawaki, and S. Hanehara, Influence ok kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. Cement and Concrete Research, 1995. 25(2): p. 353-364.
- 4.PlatelD (2005) Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment; thèse de doctorat de l'université pierre et Marie Curie
5. Yamada, K., s. Ogawa, and S. Hanehara, Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate concentration in aqueous phase. Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 375-383.
- 6 Flatt, R.J., Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions. Thèse de Doctorat-Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999
- 7.Flatt et Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizer, Cement and Concrete Research
8. Uchikawa. H., Hanehara S., Sawaki. D.: Effect of electrostatic and steric repulsive force of organic admixture on the dispersion of cement particles in fresh cement paste. Proceedings in 10th International Congress of Chemistry of Cement, Göteborg, 1997