

# EFFET DE L'ADDITION D'UN POLYCARBOXYLATE SUR LES PROPRIETES D'UN CIMENT.

**Didouche Zahia<sup>1</sup>, Ezziane Karim<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Géomatériaux, Université Hassiba Benbouali chlef, Algérie, ALGERIE, [zahiadidou@yahoo.fr](mailto:zahiadidou@yahoo.fr)

<sup>2</sup>Laboratoire Géomatériaux, Université Hassiba Benbouali chlef, Algérie, ALGERIE, [ezzianek@yahoo.fr](mailto:ezzianek@yahoo.fr)

## Résumé

Le béton d'aujourd'hui nécessite l'utilisation d'un superplastifiants pour l'obtention d'une bonne fluidité tout en gardant le rapport E/C constant. Ceci peut engendrer certaines modifications des propriétés mécaniques du béton et mortier. Un superplastifiants à base de polycarboxylate (PC) a été incorporé à différents dosages dans un mortier normalisé à base de ciment au calcaire. Les résultats ont montré que le polycarboxylate améliore l'ouvrabilité de 150% retarde l'hydratation de heures et demi et augmente les résistances mécaniques de 30%.

**Mots- clés :** ciment, Hydratation, résistance, superplastifiants, mortier.

## 1. Introduction

Les premiers adjuvants dispersifs datent de 1930, mais il a fallu attendre les années 1960 pour voir le développement des formaldéhydes mélamine sulfonés en Allemagne et les dérivés analogues de naphthalène au Japon. Ensuite, les superplastifiants ont commencé à être utilisés plus abondamment et dans des conditions plus contrôlées. Dans la fin du XXe siècle, de nouveaux adjuvants à base de polycarboxylates ont été développés et introduits dans le ciment remplaçant ainsi les adjuvants à base de mélamine et de naphthalène [1]. Ces polymères affectent l'interface entre la surface des particules et la solution interstitielle et influencent les propriétés physiques telles que la viscosité et la limite d'élasticité de la pâte. L'effet de dispersion des superplastifiants est lié à l'adsorption qui dépend de plusieurs facteurs tels que la quantité des C<sub>3</sub>A, le taux d'alcalins dans le clinker, la finesse du ciment ainsi que le type et le dosage de sulfate de calcium utilisé pour régulariser la prise [1,2]. Leur présence dans un mortier de ciment influence également le flux de chaleur et le degré d'hydratation ainsi que la quantité des produits d'hydratation formés [3]. Shin et al. [4], ont déclaré que les polycarboxylates retardent l'hydratation initiale pour une longue durée, lorsque la masse moléculaire augmente. De même Puertas et al. [1] ont remarqué que l'apparition des pics est retardée avec une magnitude qui augmente avec le dosage de 0.5 à 1% de polycarboxylate. Le but de ce travail est de mieux cerner l'intervalle d'efficacité du polycarboxylate en analysant la modification des propriétés calorimétriques et mécaniques d'un ciment adjuvanté par cet adjuvant.

## 2. Etude expérimentale

### 2.1. Matériaux utilisés

Le ciment utilisé dans ce travail est un ciment composé (CEM II/42.5) de finesse=3600 cm<sup>2</sup>/gr, contenant 12% de calcaire dont les caractéristiques sont portées sur le Tableau 1. Ce ciment est utilisé pour confectionner un mortier à base d'un sable normalisé. Un superplastifiant a été utilisé, fournis par l'entreprise GRANITEX, à base de polycarboxylate noté PC. Ce superplastifiant est dilué dans l'eau de gâchage et incorporé dans la composition du mortier avec différents dosages.

**Tableau 1.** Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques du ciment.

Caractéristiques chimiques										
Désignation %	PAF	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO <sub>libre</sub>
	4.49	21.14	5.66	3.27	62.30	0.74	1.58	0.81	0.11	0.7
Caractéristiques minéralogiques										
Désignation %	C <sub>3</sub> S		C <sub>2</sub> S		C <sub>3</sub> A		C <sub>4</sub> AF			
	41.8		33.3		5.1		10.7			
Caractéristiques physiques										
Désignation	Début de prise		Fin de prise		Expansion (mm)		Finesse de Blaine (cm <sup>2</sup> /g)			
	3h5mn		5h45mn		1		3600			

### 2.2. Matériels utilisés

Une table à choc a été choisie pour déterminer l'étalement du mortier destiné à la confection des éprouvettes de compression. Un calorimètre semi-adiabatique appelé aussi calorimètre de langavant a été utilisé pour mesurer la chaleur d'hydratation des mortiers confectionnés. Une presse mécanique avec une précision de 0.2 kN est utilisée pour écraser des éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm. Ces éprouvettes démoulées après 24 heure et conservées sous l'eau jusqu'au jour de l'écrasement.

### 2.3. Confection des mortiers

Tous les mélanges destinés à mesurer l'ouvrabilité, la chaleur d'hydratation et la résistance mécanique sont confectionnés avec un rapport E/C =0.5 et différentes teneurs en superplastifiant. En soustrayant la quantité d'eau contenue dans le superplastifiant de la quantité d'eau de gâchage pour chaque dosage utilisé (Tableau 2).

**Tableau 2 :** Compositions des échantillons de mortier.

Matériau	Ouvrabilité	Chaleur d'hydratation	Résistance mécanique
Ciment (g)	450	360	450
Sable (g)	1350	1080	1350
Dosage en superpla-stifiant (%)	0, 0.6, 1, 1.5%	0, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.5 %	0, 0.6, 1, 1.5%

## 2.4. Déroulement des essais

### 2.4.1. Mesure de l'ouvrabilité

Le moule et le plateau sont préalablement huilés. Le cône est rempli par une quantité de mortier par couches successives, chaque couche est compactée par piquage à l'aide d'une tige. On remonte verticalement le moule sans mouvement latéral et on laisse le mortier s'étaler sur la plaque métallique. En utilisant la manivelle, on applique 15 cycles de chute. On calcule l'étalement selon l'équation (1) :

$$\boxed{\text{étalement} = \frac{D_m - D_0}{D_0} \times 100} \quad (1)$$

$D_m$  : le diamètre moyen du mortier étalé et  $D_0$  : le diamètre de la base du moule tronconique.

### 2.4.2. Mesure de la chaleur d'hydratation

Après la mise en place de la boîte à mortier dans le calorimètre, on introduit les données (masse du ciment, sable, eau, mortier, température ambiante) en utilisant le clavier numérique de la chaîne de mesure. Un logiciel appelé Calor permet d'enregistrer l'échauffement  $\theta$  le long de l'essai, la chaleur d'hydratation  $q$  à l'instant  $t$  est donnée par l'équation (2) :

$$\boxed{q = \frac{C}{m_c} \theta_t + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \cdot \theta \cdot dt} \quad (2)$$

Où :

$C$  : Capacité thermique totale du calorimètre et de l'éprouvette ( $\text{j} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

$\theta_t$  : échauffement de l'échantillon d'essai à l'instant  $t$  ( $^\circ\text{C}$ ).

$m_c$  : masse du ciment, en gramme.

$\alpha$  : coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre exprimé en  $\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ .

$t$  (h) : durée de l'hydratation.

$\mu$  : capacité thermique du calorimètre vide.

Les caractéristiques de l'appareil Languavant sont :

$\alpha = 63.5 + 0.188 \theta \pm 1.2$  ( $\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ), pour  $\theta = 20^\circ\text{C} \rightarrow \alpha = 67.3$  ( $\text{j} \cdot \text{h}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ),  $\mu = 640$  ( $\text{j} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

### 2.4.3. Mesure de la résistance à la compression

Le demi prisme est placé couché au centre des deux plateaux de la presse entre deux plaques métalliques carrées. Après avoir enregistré la valeur de la force de rupture  $Fr$ , on calcule la valeur de la résistance à la compression donnée par la formule (3).

$$\boxed{R_c = \frac{Fr}{b^2}} \quad (3)$$

Où  $b^2$  : section du demi prisme.

### **3. Résultat et discussion**

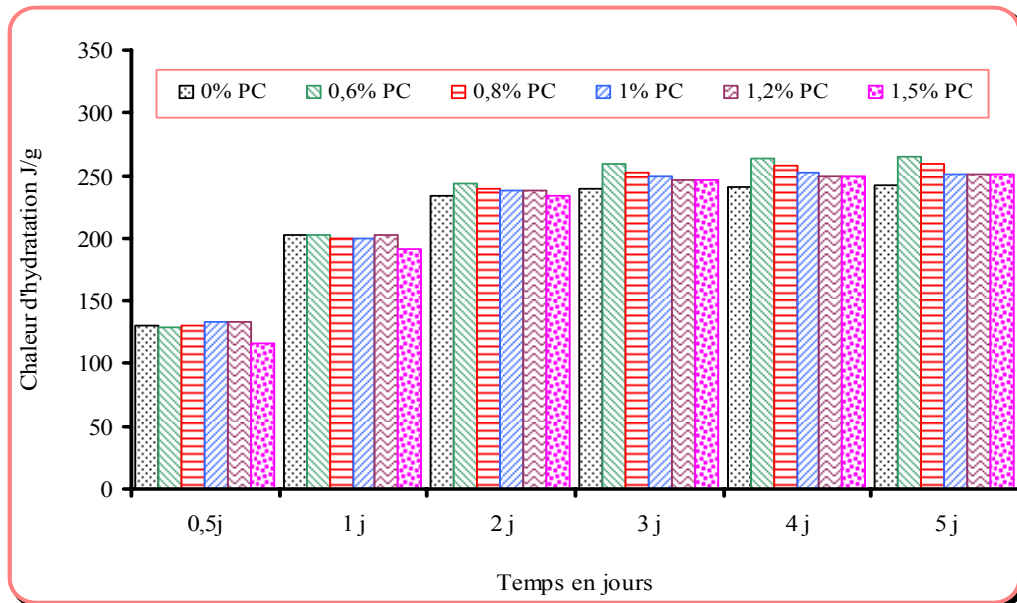
#### **3.1. Ouvrabilité**

Les résultats des essais d'ouvrabilité ont montré que les mortiers adjuvantés par le PC présentent une très grande ouvrabilité qui atteint 146% juste avec un dosage de 0.6% comparé à celle du mortier témoin qui est de 77 %. Pour des dosages supérieurs, l'ouvrabilité reste significative et non mesurable par la table à choc avec un étalement qui dépasse 150%. Ceci indique la compatibilité du polycarboxylate avec ce type de ciment. Ce superplastifiant (PC) confère au mortier une bonne ouvrabilité à tous les dosages utilisés (0,6%; 1 et 1,5%). Son efficacité peut être attribuée à sa nature chimique formée de longues chaînes moléculaires qui permettent de bien recouvrir les particules de ciment et d'assurer une bonne dispersion. Ceci est en conformité avec d'autres résultats [5] qui ont constaté que les superplastifiants constitués de polymère avec des chaînes plus longues ont des possibilités de dispersion plus élevée. Shin et al. [4] ont prouvé que les polycarboxylates retardent la réaction d'hydratation lorsque la longueur de chaîne diminue et la masse moléculaire augmente.

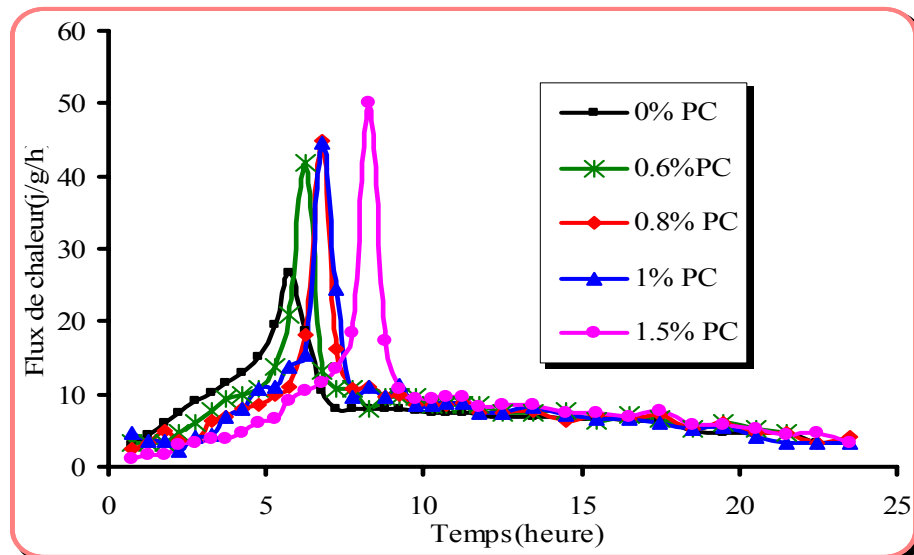
D'après Heikal et al. [6] le superplastifiant à base de polycarboxylate adsorbé sur les surfaces des particules du ciment crée une charge négative sur les grains du ciment causant une répulsion électrostatique ce qui augmente les distances entre les particules et améliore la fluidité de la pâte. Ainsi Puertas et al. [1] ont trouvé qu'un dosage de 0.3% de polycarboxylate réduit la contrainte tangentielle de la pâte de 70%, par conséquent la viscosité de la pâte diminue.

#### **3.2. Chaleur d'hydratation et flux de chaleur**

De la figure 1, il est observé que dès le contact avec l'eau de gâchage, les mortiers adjuvantés par un faible dosage en PC génèrent plus de chaleur. Après 4 heures d'hydratation et jusqu'à 8 heures, un ralentissement de l'hydratation est constaté, accompagné par une diminution de la chaleur dégagée. Au-delà de 24 heures d'hydratation, tous les échantillons adjuvantés produisent une chaleur supérieure à celle de l'échantillon de référence. Après cinq jour d'hydratation, la quantité de chaleur passe respectivement de 242.5 j/g pour le mortier témoin à 265.4, 259.02, 251.09, 250.27, 250.15 j/g pour un dosage de 0.6, 0.8, 1, 1.2 et 1.5 % en PC. La valeur du pic exothermique augmente progressivement de 26.68 J/g/h enregistrée à 5.75 h pour le ciment témoin pour atteindre 50 J/g/h pour un ciment dosé à 1.5% de PC et son apparition est signalée à 8.25h (figure 2). Ce résultat est compatible avec les travaux de plusieurs chercheurs [1]. En plus, Shin et al. [4] ont affirmé que les polycarboxylates retardent l'hydratation initiale du ciment. De même, Zingg et al. [5] ont conclu que le flux de chaleur est plus retardé et que la période dormante est plus prolongée en présence d'un polycarboxylate de densité élevée.



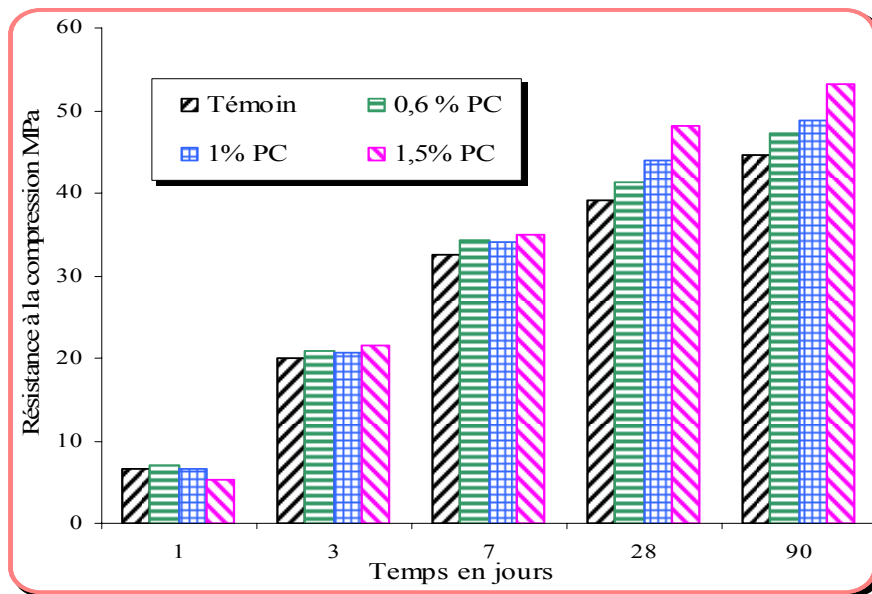
**Figure 1.** Effet du PC sur la chaleur d'hydratation dégagée d'un mortier de ciment composé au calcaire.



**Figure 2.** Influence du dosage en PC sur le flux exothermique d'un mortier de ciment composé au calcaire.

### 3.4. Résistance mécanique

La Figure 3 montre la variation de la résistance à la compression en fonction du dosage en PC. L'incorporation du PC au mortier de ciment améliore l'ouvrabilité de ce dernier tout en augmentant sa résistance à la compression au jeune âge et à long terme. A 90 jours la résistance du mortier passe de 44.7 MPa pour le mortier témoin à 47.3, 48.7 et 53.1 MPa en ajoutant respectivement 0.6, 1 et 1.5 % de PC. Ce qui montre une meilleure compatibilité de ce superplastifiant avec le type de ciment utilisé. Ce résultat est appuyé par les travaux de Puertas et al. [1] qui ont affirmé que l'utilisation de superplastifiant à base de polycarboxylate à des faibles concentrations améliore la résistance à la compression en diminuant la porosité de la pâte. Cette résistance peut atteindre des valeurs supérieures à celles obtenues pour un mortier sans adjuvant.



**Figure 3.** Evolution de la résistance à la compression d'un mortier de ciment au calcaire pour différents dosages en PC.

#### 4. Corrélation des résultats

##### 4.1 Résistances Mécaniques

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la relation entre les résistances d'un mortier adjuvanté et non adjuvanté est linéaire avec des coefficients de corrélation encourageants. Cette relation est donnée par :

$$R_c(\text{SP}) = a (R_c(\text{témoin}) - R_{co}) \quad (4)$$

Avec

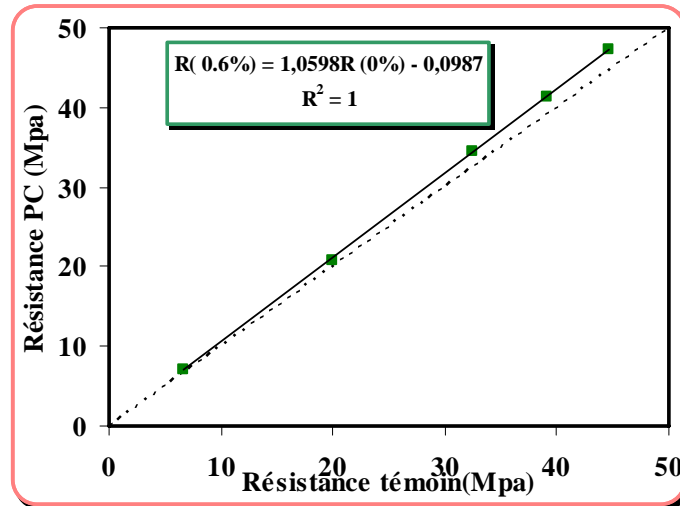
$R_c(\text{témoin})$  : résistance d'un mortier témoin non adjuvanté

$R_c(\text{SP})$  : résistance d'un mortier adjuvanté

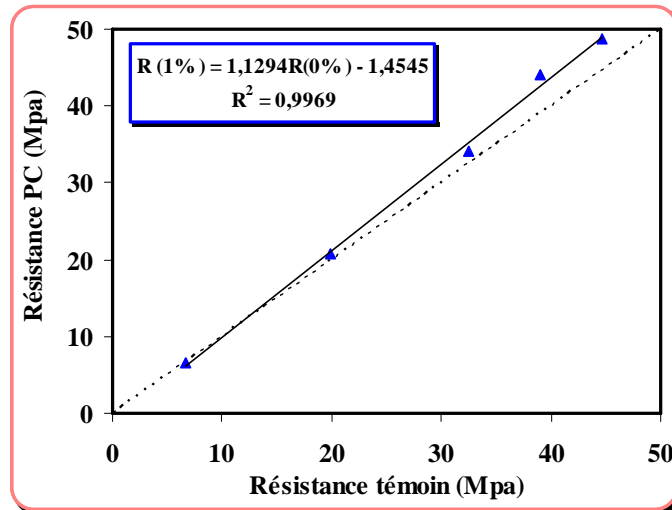
$a$  : coefficient définissant la vitesse d'accroissement des résistances d'un mortier adjuvanté par rapport à un mortier non adjuvanté.

$R_{co}$  : résistance retardée caractérisant le retard enregistré dans le développement des résistances lors de l'utilisation d'un superplastifiant.

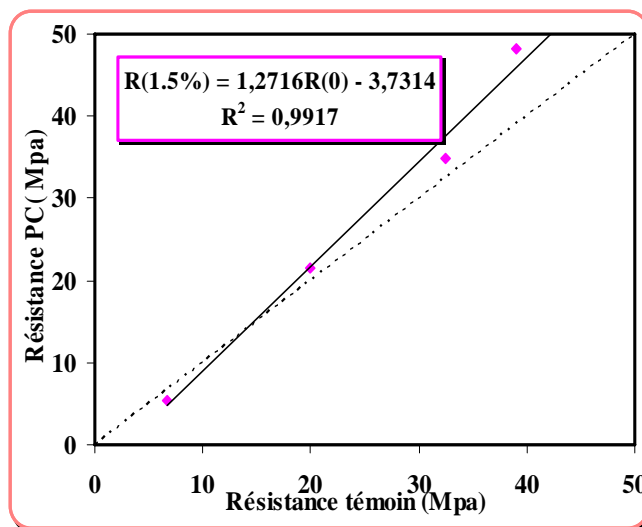
En utilisant le polycarboxylate, le développement de la résistance mécanique des mortiers est proportionnel à celui fourni par le mortier de référence comme l'illustrent les figures 4, 5 et 6. Les résistances trouvées sont supérieures à celles du mortier témoin avec une différence négligeable au jeune âge mais qui s'accroît avec la production des hydrates. La présence de ce superplastifiant favorise l'hydratation du ciment et contribue au développement des résistances mécaniques.



**Figure 4.** Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par 0.6 % PC en fonction de celle du mortier témoin.

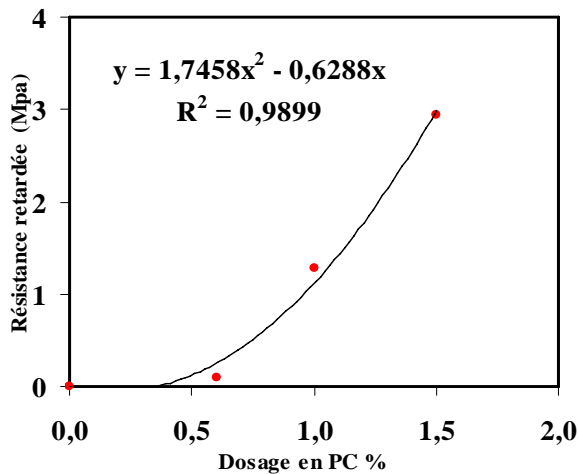


**Figure 5 .** Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par 1 % PC en fonction de celle du mortier témoin.

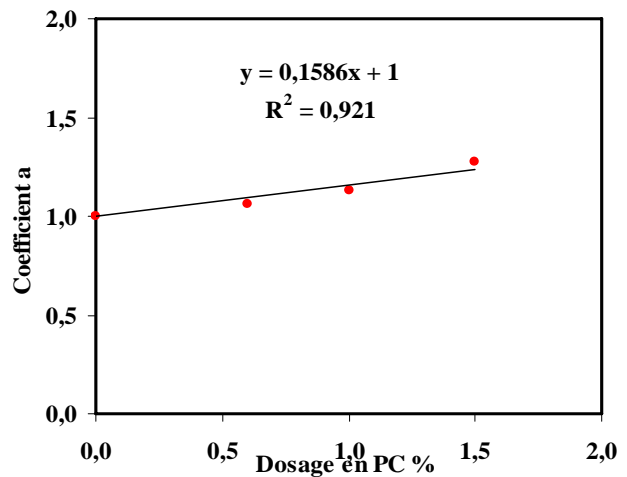


**Figure 6.** Variation de la résistance à la compression d'un mortier adjuvanté par 1.5 % PC en fonction de celle du mortier témoin

La résistance retardée enregistrée pour les échantillons confectionnés avec le polycarboxylate décroît de façon très significative pour les faibles dosages. Même pour un dosage élevé de 1.5%, elle n'atteint que 3 MPa (figure 7). Cependant la vitesse relative de développement des résistances mécaniques pour le mortier adjuvanté varie linéairement en fonction du dosage en PC et prend des valeurs supérieures à l'unité. Ceci montre l'effet bénéfique de ce produit sur l'amélioration des résistances mécaniques. La présence de 0.6, 1 et 1.5% de PC dans le ciment apporte un accroissement des résistances mécaniques respectivement de 6, 13 et 27% supérieur à celui développé par le mortier témoin (figure 8).



**Figure 7.** Variation de la résistance retardée en fonction du dosage en PC



**Figure 8.** Variation du coefficient a en fonction du dosage en PC

## 5. Conclusion

Il est évident que le type et la composition de l'adjuvant, et même son mode d'action, influent fortement sur son efficacité et sur son dosage de saturation [7].

Le polycarboxylate s'avère le plus performant pour améliorer la fluidité du mortier à tous les dosages utilisés dans cette étude. Tous les mortiers adjuvantés par le PC dégagent une chaleur supérieure à celle du mortier témoin à tous les âges.

Ce superplastifiant retarde l'hydratation initiale du ciment, augmente le flux de chaleur et prolonge la période dormante.

En ce qui concerne la résistance à la compression, le superplastifiant à base de polycarboxylate améliore considérablement la résistance à la compression qui peut atteindre des valeurs 30% supérieures à celle du ciment témoin.

## Bibliographie

- [1] Puertas F., Santos H., Palacios M., Martinez-Ramirez S., Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes, *Advances in Cement Research*, vol 17, No. 2, 2005, pp. 77-89.
- [2] Bjornstrom J., Chandra S., Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements, *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, vol 36, 2003, pp. 685-692.
- [3] Knapen E., Gemert Van D., Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers, *cement and concrete research*, vol 39, 2009, pp. 6-13.
- [4] Shin J.Y.; Hong J.S.; Suh J.K.; Young-Seak L., Effects of polycarboxylate-type superplasticizer on fluidity and hydration behavior of cement paste, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 6, 2008, pp. 1553-1561.



- [5] Zingg A., Winnefeld F., Holzer L., Pakusch J., Becker Stefan F. R., Gauckler L., Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts, *Cement and Concrete Composites*,31,2009,pp.153-162.
- [6] Heikal M.; Morsy M.S.; Aiad I., Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes, *Cement and Concrete Research* ,vol 35, 2005, pp.680-687.
- [7] Hallal A., Kadri E.H., Ezziane K., Kadri A., Khelafi H., Combined effect of mineral admixtures with superplasticizers on the fluidity of the blended cement paste, *Construction and Building Materials*, vol 24, 2010,pp. 1418–1423.