

Étude de l'influence de l'ajout initial et d'un ajout retardé
d'adjuvants sur le comportement des matériaux cimentaires

par

Lucie BANC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE DE LA CONSTRUCTION
M. Sc. A

MONTRÉAL, LE 9 JUILLET 2020

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©Tous droits réservés, Lucie Banc, 2020

©Tous droits réservés

Cette licence signifie qu'il est interdit de reproduire, d'enregistrer ou de diffuser en tout ou en partie, le présent document. Le lecteur qui désire imprimer ou conserver sur un autre media une partie importante de ce document, doit obligatoirement en demander l'autorisation à l'auteur.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme Claudiane Ouellet-Plamondon, directrice de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Lucas Hof, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Jean-Sébastien Dubé, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Bruce Labrie, examinateur externe
Ingénieur à Master Builders Solutions Canada Inc.

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 15 JUIN 2020

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à la professeure Claudiane Ouellet-Plamondon, qui m'a permis de mener à bien cette étude. Merci de m'avoir accompagné et fait confiance pendant ces deux années de maîtrise. Merci également à l'ensemble des étudiants de Claudiane qui ont pu m'accompagner, me conseiller et me soutenir.

Plus particulièrement, je souhaite remercier Victor Brial qui a été d'un soutien sans faille. Merci de m'avoir enseigné les méthodes d'analyses de solution poreuse ainsi que la calorimétrie. Merci de m'avoir guidé et secoué quand il le fallait. Merci avant tout de m'avoir supporté et de m'avoir rassuré dans les moments les plus difficiles.

Je remercie également Chandra Sekhar pour son soutien en laboratoire, son sourire et sa bonne humeur au quotidien. Merci de m'avoir conseillé pour mon travail ainsi que pour ma vie personnelle. Je te suis profondément reconnaissante de m'avoir appris l'anglais et d'avoir été aussi patient durant la réalisation de solutions poreuses et de mortiers.

Je tiens aussi à remercier les techniciens de laboratoire de l'école pour leur aide. Particulièrement à Michaël Dubois et à Mauricio Rios pour leur implication, leur disponibilité et leur volonté d'aider les étudiants pour mener à bien leur projet. Leur travail est admirable.

J'adresse également mes remerciements à mes amis qui ont su, de près comme de loin, me soutenir, me pousser à dépasser mes limites et à croire en moi. Merci pour leur confiance et leur amitié sans faille. À Fix, pour avoir trouvé les bons mots et avoir été présent dans les bons comme dans les mauvais moments.

Et finalement, je remercie l'ensemble de ma famille qui m'a toujours encouragé de là à traverser l'Atlantique pour m'apporter leur soutien. Merci de me faire rire et me porter tant de

joie au quotidien. À mes parents qui ont sacrifié sans avouer pour que j'en arrive là. Merci pour leur confiance et leur amour.

Étude de l'influence du temps d'ajout d'adjuvants sur le comportement des matériaux cimentaires

Lucie BANC

RÉSUMÉ

Le béton est le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction pour son faible coût et les disponibilités de ses matières premières qui peuvent être produites localement. L'innovation de ce domaine entraîne une évolution graduelle pour s'adapter à la diversité des besoins développés par les industriels à travers le monde entier. De nombreuses modifications peuvent être apportées au matériau afin d'améliorer ses performances. L'incorporation d'adjuvants est l'une des modifications jouant un rôle majeur sur les capacités de résistance mécanique et de durabilité du béton. Toutefois, ce type d'ajout conduit à obtenir des effets indésirables comme le phénomène de retard dans certaines utilisations. L'hydratation du ciment implique des mécanismes complexes créés par des réactions couplées provenant de différents composants. L'ajout d'adjuvants peut créer des interférences avec les phases minérales relatant des mécanismes pas complètement compris pouvant impacter l'hydratation du ciment. C'est pourquoi des recherches portant sur les dosages et le temps d'ajout sont nécessaires. Dans ce mémoire, les influences de dosage et du temps d'ajout sont étudiés sur des superplastifiants, des agents modificateurs de viscosité, des nanoparticules de C-S-H, des nanoargiles et des accélérateurs. Pour chacun d'entre eux, trois dosages sont incorporés initialement et retardés de dix minutes dans le mélange cimentaire. L'analyse de l'hydratation du ciment, la quantification des éléments de solution poreuse et les caractéristiques mécaniques sont étudiées par calorimétrie, ICP-OES et par essais de compression respectivement. Le moment d'ajout selon différents dosages d'adjuvants est mis en lumière dans cette étude.

Les résultats montrent que l'ajout retardé implique une activité d'hydratation plus grande que l'ajout initial de par la concentration en ions plus élevée menant à une meilleure hydratation du ciment. L'ajout d'inclusions de C-S-H entraîne une légère diminution des résistances en compression avec l'augmentation du dosage alors qu'aucun impact n'est relaté dans les cas d'ajouts retardés. En outre, l'ajout retardé de nanoparticules de C-S-H entraîne une lourde modification dans le retard et l'intensité du flux de chaleur. Les compositions des solutions poreuses de nanoargile et celles d'agent modificateur de viscosité ne semblent pas être affectées par les dosages alors que les résistances en compressions diminuent. On observe également une augmentation de la chaleur totale avec les ajouts retardés de ces adjuvants. D'autre part, l'ajout retardé d'agent modificateur de viscosité et de superplastifiant diminue la résistance en compression à 28 jours ce qui est le cas inverse concernant la nanoargile.

En résumé, les effets du temps d'ajout dépendent du type d'adjuvants et diffèrent des propriétés souhaitées. Par ailleurs, les adjuvants modifient les surfaces des particules de ciment et impactent leur hydratation. Ces phénomènes varient donc selon les adjuvants et les types de ciment. Par conséquent, les résultats et observations de ce mémoire ne sont pas généralisables et impliquent des recherches systématiques sur le moment d'ajout afin d'améliorer l'utilisation d'adjuvants chimiques.

VIII

Mots clés : Matériaux cimentaires, adjuvants, solution poreuse, hydratation du ciment, calorimétrie

Study of time addition influence of admixtures on cementitious materials performances

Lucie BANC

ABSTRACT

Concrete is preferred as material for construction mainly because, it is one of the cheapest material available and can also be produced by using locally available materials. However, the factual acceptance emanates from the fact that it is regularly evolving to fit the diverse and needs of the increasingly developed and industrial contours of the world today. There are several modifications adopted to produce materials of higher capability. One such modification to produce high strength capabilities of concrete is incorporation of admixtures. It mainly increases the mechanical and durability characteristics of concrete. However, these also lead to undesired side effects. One such effect is delaying of hydration. Cement hydration involves complex mechanism with coupled reaction from multi-components. Addition of these admixtures creates interferences with mineral phases reactions which implicates to the mechanisms which remain unclear. These can affect the efficacy of cement hydration. So additional research experiments are required in the field of dosages and additional time of admixtures. In this present investigation, influences of dosages and addition time are studied on different admixtures such as superplasticizer, viscosity modifying admixture, C-S-H seeds, nanoclay and accelerators. For all these, three percentages of admixtures are individually incorporated for initial and delayed addition. Moreover, the present study considered hydration analysis and quantification of elements and mechanical characteristics. For hydration characteristic, we consider calorimetry. For quantification of elements and mechanical characteristic, we consider ICP-OES and compressive strength. Addition time effects following different percentages of admixtures are the primarily studied on this investigation.

Results show that delay addition induces higher hydration activity with higher concentrations of ions compared to initial addition. These lead to a better hydration. With C-S-H seeds, the compressive strength slightly decreases with the increasing in percentages of this admixture while with delayed addition, strength is not impacted. Moreover, we observed a delaying time and intensity of heat flow for delayed addition of C-S-H particles. With addition of viscosity modifying admixture and nanoclay, we have not observed any variations in pore solution composition with the increase in dosages and the total heat flow as well as compressive strength decrease. We observed, an increase in total heat flow for delayed addition for all admixtures. Nevertheless, the compressive strength at 28 days decreases with delayed addition of superplasticizer and viscosity modifying admixture. Interestingly, for nanoclay the compressive strength increases with delayed addition.

In summary, effect of addition time is dependant of admixture type and conclusions differ on characteristic desired. Moreover, admixtures modified cement particles surface with impacting their hydration which may vary among different admixtures and types of cement. Consequently, these results and observations are not generalizable and imply some systematic research in addition time of admixture to improve the use of chemical admixtures.

X

Keywords : Cementitious materials, admixtures, pore solution, cement hydration, calorimetry

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	9
1.1 Le ciment et son hydratation.....	9
1.2 Adjuvants utilisés pour modifier les propriétés des matériaux cimentaires	12
1.2.1 Les superplastifiants.....	12
1.2.2 Les agents modificateurs de viscosité.....	14
1.2.3 Les particules de C-S-H.....	14
1.2.4 Les nanoargiles	16
1.2.5 Les accélérateurs.....	17
1.3 Formulation des mélanges cimentaires.....	18
1.3.1 Importance de l'ouvrabilité.....	18
1.3.2 Rapport eau/ciment	19
1.3.3 Proportion d'adjuvant	20
1.3.4 Moment d'ajout des adjuvants dans un mélange cimentaire	21
1.4 Calorimétrie	22
1.4.1 Principe de la calorimétrie	22
1.4.2 Préparation des échantillons	27
1.5 Solution poreuse.....	27
1.5.1 Préparation de la solution poreuse pour les analyses.....	28
1.5.2 Analyses instantanées sur la solution poreuse	28
1.5.3 Analyse des métaux en solution par ICP-OES	29
1.5.4 Carbone total organique.....	32
1.6 Tests de compression	34
1.7 Résumé de la revue de littérature.....	35
CHAPITRE 2 MATÉRIELS ET MÉTHODES	37
2.1 Matériaux	37
2.1.1 Le ciment	37
2.1.2 Les adjuvants	38
2.1.3 Le sable	42
2.2 Méthodes.....	43
2.2.1 Mesures de calorimétrie.....	43
2.2.2 Préparation des solutions poreuses	45
2.2.3 Analyses instantanées de la solution poreuse	48
2.2.4 Analyses par ICP-OES.....	49
2.2.5 Mesures du carbone total organique	50
2.2.6 Tests en compression	51
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	53
3.1 Calorimétrie	53

3.1.1	Mélange cimentaire sans adjuvant	53
3.1.2	Superplastifiant (SP)	55
3.1.3	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	57
3.1.4	Nanoparticules de C-S-H (X).....	60
3.1.5	Nanoargile (NC).....	63
3.1.6	Accélérateur (A).....	66
3.2	Analyse de solution poreuse	70
3.2.1	Conductivité.....	70
3.2.1.1	Superplastifiant (SP)	70
3.2.1.2	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	71
3.2.1.3	Nanoparticules de C-S-H	72
3.2.1.4	Nanoargile (NC).....	73
3.2.1.5	Accélérateur (A).....	75
3.2.2	pH et concentration en ions OH-	76
3.2.2.1	Superplastifiant (SP)	77
3.2.2.2	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	78
3.2.2.3	Nanoparticules de C-S-H	79
3.2.2.4	Nanoargile (NC).....	80
3.2.2.5	Accélérateur (A).....	82
3.2.3	Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES).....	83
3.2.3.1	Superplastifiant (SP)	83
3.2.3.2	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	88
3.2.3.3	Nanoparticules de C-S-H	94
3.2.3.4	Nanoargile (NC).....	99
3.2.3.5	Synthèse des concentrations d'éléments	104
3.2.4	Mesure du carbone total organic.....	105
3.2.4.1	Superplastifiant (SP)	106
3.2.4.2	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	108
3.2.4.3	Nanoparticules de C-S-H	109
3.4	Résistance en compression des mortiers.....	112
3.4.1	Superplastifiant (SP)	112
3.4.2	Agent modificateur de viscosité (VMA).....	115
3.4.3	Nanoparticules de C-S-H	118
3.4.4	Nanoargile (NC).....	121
3.5	Résumé des résultats	124
CONCLUSION.....		129
RECOMMANDATIONS		133
ANNEXE I RHÉOLOGIE.....		135
3.1	Revue de littérature de rhéologie	135
3.1.1	Bases de la rhéologie	135
3.1.2	Analyse par rhéomètre	137
3.1.3	Test d'affaissement du ciment	139
3.1.4	Méthode de réalisation de tests de rhéologie	142

ANNEXE II TABLEAUX COMPLÉMENTAIRES.....147
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....151

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Rapports ciment/eau employés dans la littérature.....19
Tableau 1.2	Quantités d'adjuvants utilisés dans les formulations de la littérature en pourcentage massique de ciment20
Tableau 2.1	Composition minéralogique du ciment obtenu par des mesures de DRX37
Tableau 2.2	Propriétés des adjuvants liquides.....39
Tableau 2.3	Proportions d'adjuvants étudiées41
Tableau 2.4	Quantités des composants des mélanges de calorimétrie44
Tableau 2.5	Quantités des composants des mélanges pour les solutions poreuses46
Tableau 2.6	Longueurs d'onde utilisées pour les analyses d'ICP-OES50
Tableau 2.7	Rapports eau/ciment utilisés pour les mortiers à affaissement constant.....52
Tableau 3.1	Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant du superplastifiant (SP)56
Tableau 3.2	Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant de l'agent modificateur de viscosité (VMA) avec 0,75% de superplastifiant (SP)59
Tableau 3.3	Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant des nanoparticules de C-S-H (X)62
Tableau 3.4	Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant des nanoargile (NC)65
Tableau 3.5	Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant de l'accélérateur (A).....68
Tableau 3.6	Synthèse des influences d'adjuvants sur les éléments mesurées par ICP-OES105
Tableau 3.7	Résumé des résultats de superplastifiant (SP)124

Tableau 3.8	Résumé des résultats d'agent modificateur de viscosité (VMA) avec 0,75% SP	125
Tableau 3.9	Résumé des résultats de nanoparticules de C-S-H (X).....	126
Tableau 3.10	Résumé des résultats de nanoargile (NC).....	127
Tableau 3.11	Résumé des résultats d'accélérateur (A).....	127

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Ions en solution lors de l'hydratation du ciment	10
Figure 1.2	Étapes de formation de produits d'hydratation du ciment	11
Figure 1.3	Schéma de la structure d'une molécule de PCE.....	13
Figure 1.4	Mécanismes et effets de l'ajout de PCE sur l'hydratation du ciment	13
Figure 1.5	Schéma du processus d'hydratation du ciment sans et avec ajout d'inclusions	15
Figure 1.6	Schéma du flux de chaleur relatant les étapes d'hydratation d'un ciment Portland.....	23
Figure 1.7	Identification des phénomènes d'hydratation par le flux de chaleur	24
Figure 1.8	Quantité d'ettringite formée en couplant des résultats de DRX et de calorimétrie	25
Figure 1.9	Flux de chaleur dégagée lors d'ajout de superplastifiant de type PCE.....	26
Figure 1.10	Flux de chaleur dégagée lors d'ajout de particules de C-S-H	26
Figure 1.11	Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES	30
Figure 1.12	Exemple de graphique sur la quantité de polymère adsorbée en fonction du dosage	33
Figure 1.13	Exemple de graphique mettant en relation le dosage d'adjuvant, le TOC et la quantité de polymère adsorbée.....	34
Figure 2.1	Distribution granulaire du ciment utilisé	38
Figure 2.2	Distributions des intensités obtenues par DLS pour a) le SP, b) le VMA, c) le X et d) le A avec trois réplifications	40
Figure 2.3	Procédé de mélange pour la calorimétrie.....	45
Figure 2.4	Procédé de mélange pour les solutions poreuses	47
Figure 2.5	Répartition de la solution poreuse pour les analyses	48

XVIII

Figure 3.1	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée pour la pâte cimentaire ne contenant aucun adjuvant.....	54
Figure 3.2	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajouts de superplastifiant (SP)	55
Figure 3.3	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout d'agent modificateur de viscosité (VMA)	58
Figure 3.4	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de nanoparticules de C-S-H (X)	61
Figure 3.5	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de nanoargile (NC)	64
Figure 3.6	a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de l'accélérateur (A).....	67
Figure 3.7	Conductivité avec ajout de superplastifiant (SP).....	71
Figure 3.8	Conductivité avec ajout d'agent modificateur de viscosité (VMA) et de 0,75% de SP.....	72
Figure 3.9	Conductivité avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X)	73
Figure 3.10	Conductivité avec ajout de nanoargile (NC)	74
Figure 3.11	Conductivité avec ajout d'accélérateur (A).....	75
Figure 3.12	Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	77
Figure 3.13	Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant 0,75% de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA).....	78
Figure 3.14	Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	80
Figure 3.15	Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	81
Figure 3.16	Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant de l'accélérateur (A).....	82
Figure 3.17	Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	84

Figure 3.18	Concentration en fer des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	85
Figure 3.19	Concentration en silicium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	85
Figure 3.20	Concentration en calcium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	86
Figure 3.21	Concentration en soufre des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	87
Figure 3.22	Concentration en potassium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	87
Figure 3.23	Concentration en sodium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)	88
Figure 3.24	Concentration en fer des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA).....	90
Figure 3.25	Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA).....	90
Figure 3.26	Concentration en silicium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)	91
Figure 3.27	Concentration en sodium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)	92
Figure 3.28	Concentration en potassium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA).....	92
Figure 3.29	Concentration en calcium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)	93
Figure 3.30	Concentration en soufre des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)	94
Figure 3.31	Concentration en fer des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	95
Figure 3.32	Concentration en silicium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	95
Figure 3.33	Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	96

Figure 3.34	Concentration en sodium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	97
Figure 3.35	Concentration en soufre des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	97
Figure 3.36	Concentration en calcium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	98
Figure 3.37	Concentration en potassium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)	99
Figure 3.38	Concentration en fer des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	100
Figure 3.39	Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	101
Figure 3.40	Concentration en silicium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	101
Figure 3.41	Concentration en sodium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	102
Figure 3.42	Concentration en soufre des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	103
Figure 3.43	Concentration en calcium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	103
Figure 3.44	Concentration en potassium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC).....	104
Figure 3.45	Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout de superplastifiant (SP)	106
Figure 3.46	Quantité de polymère adsorbée avec ajout de superplastifiant (SP).....	107
Figure 3.47	Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout de 0,75 de SP et d'agent modificateur de viscosité (VMA).....	108
Figure 3.48	Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout d'adjuvant contenant des nanoparticules de C-S-H (X).....	110
Figure 3.49	Quantité de polymère adsorbée avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X)	111

Figure 3.50	Résultats de compression avec ajout de superplastifiant (SP) à étalement constant	113
Figure 3.51	Résultats de compression avec ajout de 0,75 % de superplastifiant (SP) et d'agent modificateur de viscosité (VMA) à étalement constant.....	116
Figure 3.52	Résultats de compression avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X) à étalement constant.....	119
Figure 3.53	Résultats de compression avec ajout de nanoargile (NC) à étalement constant.....	122

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Accélérateur de prise
AFm	Monosulfoaluminate
AFt	Ettringite/Trisulfoaluminate de calcium
Al	Aluminium (Al_2O_3)
ASTM	American Society for Testing and Materials
C ₂ S	Belite
C ₃ A	Aluminate tricalcite
C ₃ S	Alite
C ₄ AF	Aluminoferrite tétracalcite
Ca	Calcium (Ca^{2+})
C-S-H	Silicate de calcium hydraté/Calcium silicate hydrate
DLS	Diffusion dynamique de la lumière/Dynamic light scattering
DRX	Diffraction des rayons X/X-Ray diffraction
Fe	Oxide de fer (Fe_2O_3)
GU	Usage général/General use
HCl	Acide chlorhydrique
ICP-OES	Spectrométrie à plasma à couplage inductif/Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry
IC	Carbone inorganique/Inorganic carbon
K	Potassium
KCl	Chlorure de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium

XXIV

LOD	Limite de detection/Limit of detection
LOQ	Limite de quantification/Limit of quantification
MFS	Superplastifiant de melamine formaldéhyde sulfonate
MgO	Magnesium
Na	Sodium
NC	Nanoargile/Nano-clay
NFS	Superplastifiant naphthalene formaldéhyde sulfonate
NIST	National Institute of Standards and Technology
OH ⁻	Hydroxyde
OPC	Ciment portland/Ordinary portland cement
PCE	Polycarboxylates d'éther
TC	Carbone total/Total carbon
TOC	Carbone organique total/Total organic carbon
S	Soufre (SO ₃)
SCC	Béton autoplaçant/Self Consolidating-Concrete
SCMs	Ajouts cimentaires/Supplementary cementitious materials
SEM	Microscope électronique à balayage/Scanning electron microscope
Si	Silicium (SiO ₂)
SP	Superplastifiant
VMA	Agent modificateur de viscosité/Viscosity modifying agent
X	Adjuvant à particules de C-S-H

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

K_{μ}	Facteur de calibration pour la viscosité
K_{τ}	Facteur de calibration pour la contrainte de cisaillement
E	Étalement du mini-cône (%)
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement (s^{-1})
Γ	Couple (N.m)
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
τ_0	Seuil d'écoulement (Pa)
μ	Viscosité plastique (Pa.s)
F	Force (N)
S	Surface (m^2)

INTRODUCTION

Le béton est un matériau largement utilisé et recherché pour ses propriétés à l'état frais comme à l'état durci. Sa maniabilité et ses performances mécaniques en font un matériau intéressant pour l'industrie de la construction. Il est le matériau le plus utilisé par le secteur de la construction avec une production annuelle mondiale de 3,5 milliards de tonnes (Wray & Scrivener, 2012). Les enjeux liés à ce matériau sont nombreux. En effet, lorsque le matériau est à l'état frais, il doit être maniable pour le mettre en place. Une fois durci, le béton doit être durable, performant mécaniquement et d'autres propriétés peuvent être recherchées suivant son usage.

De nos jours, de nouveaux composants sont ajoutés aux matériaux cimentaires afin d'améliorer ses propriétés. Des ajouts cimentaires, composés entre autres par la fumée de silice, le laitier de hauts fourneaux, des adjuvants liquides chimiques comme du superplastifiant ou des accélérateurs, sont incorporés aux matrices cimentaires. Parmi eux, l'adjuvant le plus répandu est le superplastifiant. Il est employé pour réduire le rapport eau/ciment d'un mélange améliorant l'ouvrabilité tout en augmentant les performances et la durabilité du matériau (Marchon, Kawashima, Bessaies-Bey, Mantellato, & Ng, 2018). En somme, l'ajout d'adjuvant permet d'améliorer les propriétés du béton tout en augmentant ses performances notamment la résistance en compression pour laquelle il est le plus populaire.

L'hydratation du ciment implique des réactions entre les phases liquide et solide d'une matrice cimentaire. En d'autres termes, des interactions se produisent entre la solution poreuse contenue dans les interstices des grains qui composent le matériau et les surfaces des particules solides des grains eux-mêmes. Lors d'ajout d'adjuvant et d'ajouts cimentaires (SCMs), les mécanismes d'hydratation du ciment sont alors perturbés. D'autre part, l'utilisation de ces produits induit des effets indésirables sur les matériaux comme des effets retardateurs de prises dans le cas d'utilisation de superplastifiant. De par l'ensemble de ces mécanismes, leur influence sur l'hydratation du ciment est un sujet au cœur de nombreuses recherches.

L'innovation des produits cimentaires comme l'impression 3D ou des bétons à ultra haute performance voit le jour grâce à la combinaison d'adjuvants de plusieurs types. Le superplastifiant est utilisé pour améliorer l'ouvrabilité et réduire le rapport eau/ciment permettant d'augmenter la durabilité des matériaux (I. Aiad, Abd El-Aleem, & El-Didamony, 2002; Johann Plank, Zhimin, Keller, Hössle, & Seidl, 2010; Hiroshi Uchikawa, Sawaki, & Hanehara, 1995). L'agent modificateur de viscosité développe la résistance à la ségrégation et au ressuage des matériaux qui la composent tout en assurant une cohésion de pâte (Govin, Bartholin, Schmidt, & Grosseau, 2019; Leemann & Winnefeld, 2007). L'ajout de nanoparticules permet d'accélérer l'hydratation et offre un avantage écologique et économique à l'utilisation d'ajout cimentaire. Les nanoparticules de C-S-H sont les produits principaux d'hydratation du ciment et leur ajout en tant qu'adjuvant améliore la croissance de cristaux densifiant la matrice cimentaire. (Alizadeh, Raki, Makar, Beaudoin, & Moudrakovski, 2009; John, Matschei, & Stephan, 2018). Des nanoparticules d'argile permettent de densifier la microstructure procurant au matériau des propriétés mécaniques, rhéologiques et durables plus intéressantes (Marchon et al., 2018; Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). Les accélérateurs sont également des adjuvants largement répandus afin d'accélérer l'hydratation du ciment et permettre d'avoir une cadence de bétonnage plus élevée (Aggoun, Cheikh-Zouaoui, Chikh, & Duval, 2008; Odler & Abdul-Maula, 1987). Leur mécanisme d'action est complexe et diffère d'un adjuvant à l'autre. Leurs ajouts simultanés impliquent des réactions chimiques complexes affectées par des interactions entre les composants organiques des adjuvants et les surfaces minérales des grains. D'autre part, des effets de compétition naissent entre les différents adjuvants notamment sur leur adsorption aux grains de ciment (Bey, Hot, Baumann, & Roussel, 2014; Govin et al., 2019). La préoccupation première réside à connaître indépendamment l'influence des adjuvants employés avant d'en réaliser des mélanges.

Dans le cadre d'utilisation courante du béton, le moment d'incorporation d'adjuvant s'effectue en même temps que le mélange des autres composants. Cependant, certaines études prouvent que l'instant d'ajout des adjuvants influe sur les propriétés du matériau. En effet, une plus grande efficacité des adjuvants est constatée lorsque l'adjuvant est incorporé dix minutes après le début du mélange (Ismail Aiad, 2003; Fernández-Alttable & Casanova, 2006). Ces pratiques

semblent difficiles à réaliser lors d'utilisation sur chantier, mais peuvent être appliquées dans les opérations automatisées. Ce type d'ajout peut être intéressant pour des utilisations spécifiques comme l'impression 3D de matériau cimentaire qui requiert des propriétés particulières. La connaissance de l'influence du moment d'ajout de ces produits chimiques sur l'hydratation du ciment peut permettre une meilleure utilisation de ces derniers tout en ayant conscience de leurs répercussions.

L'hydratation du ciment et la réaction exothermique qu'elle implique sont suivies avec des essais de calorimétrie. Les analyses de solution poreuses sont utiles pour identifier les échanges d'éléments entre les phases liquide et solide et de comprendre les réactions nuisibles pour le matériau et sa durabilité (Vollpracht, Lothenbach, Snellings, & Haufe, 2016). L'identification des propriétés à l'état frais traduisant l'ouvrabilité (facilité de mise en place de matériaux) est effectuée par des tests de rhéologie. La résistance en compression des matériaux cimentaires est mesurée sur des mortiers par un essai mécanique.

Cette étude vise à mesurer l'influence d'un ajout initial et d'un ajout avec différents types d'adjuvants sur l'hydratation du ciment et sur ses propriétés afin d'en avoir une utilisation optimale. La démarche adoptée pour répondre à cette problématique est synthétisée dans la Figure 0.1. Les objectifs spécifiques de la réalisation d'essais impliquent les éléments suivants :

- instaurer des protocoles pour la préparation des pâtes cimentaires, extraire et filtrer la solution poreuse;
- étudier l'ajout initial et un ajout retardé des adjuvants sur l'hydratation du ciment par des essais de calorimétrie et des analyses de solution poreuse au cours du temps;
- mesurer les changements de l'ouvrabilité des mélanges à l'état frais et leur variation au cours du temps par des essais de rhéologie;
- déterminer les effets des différents adjuvants et leur moment d'ajout sur les propriétés mécaniques par des essais de compression sur des mortiers.

L'utilisation de produits commerciaux implique que les résultats peuvent changer d'un adjuvant à l'autre de même type suivant la composition du produit. Les observations effectuées demandent à être complétées par des essais indiqués en partie recommandation pour obtenir une étude complète de l'influence des adjuvants suivant l'instant d'incorporation.

La fermeture de l'école et des laboratoires le 14 mars 2020 en raison de la pandémie du COVID-19 a rendu impossible la réalisation de certains essais pour compléter le plan expérimental prévu dans le cadre de cette étude. Les essais de rhéologie n'ont pas été portés, car l'impression d'un outil en acier, essentiel pour l'acquisition des mesures, devait être terminée début avril. Les tests planifiés en avril n'ont donc pas pu être réalisés. La revue de littérature ainsi que la méthodologie associée à ces essais ont été déplacées et ajoutées en ANNEXE I. Cette partie expérimentale fera par conséquent, l'objet de futurs projets. Par ailleurs, des essais au microscope électronique à balayage (SEM pour Scanning electron microscope en anglais) étaient en cours. Les mélanges réalisés peu de temps avant la fermeture de l'école nécessitaient une préparation à sept et 28 jours d'hydratation pour l'acquisition d'images pour permettre une comparaison de densification des matrices cimentaires suivant le moment d'incorporation d'adjuvant. Par ailleurs, les préparations de solution poreuse contenant de l'accélérateur ont été préparées et conservées, mais non pas pu être analysées par ICP-OES. Enfin, la réalisation de mortier contenant de l'accélérateur n'a pas pu être réalisée et testée en compression.

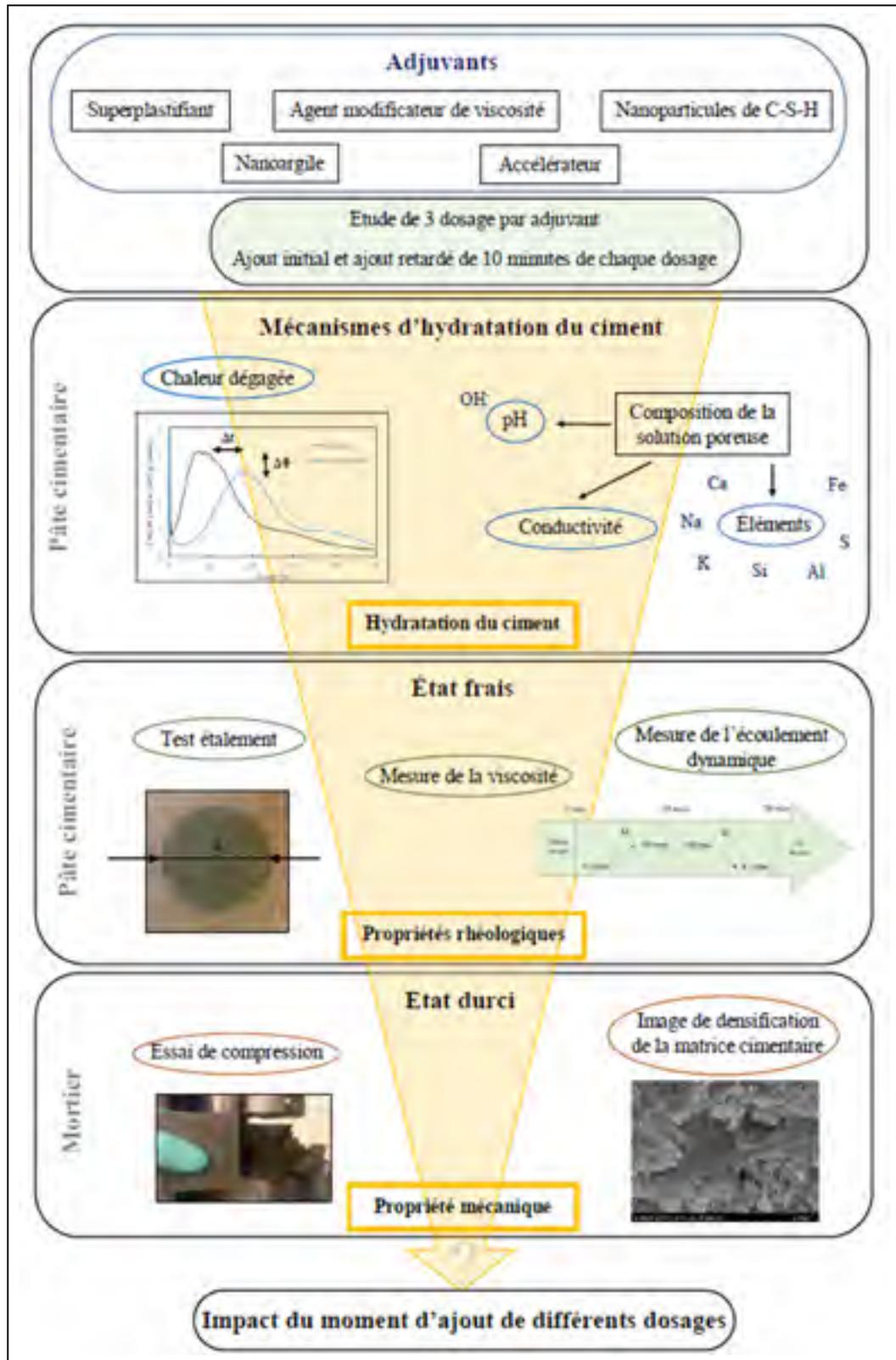


Figure 0.1 Schéma de la méthodologie

Ce mémoire se divise en trois chapitres. Le premier présente la revue de littérature abordant l'hydratation du ciment, les adjuvants pouvant être ajoutés au béton ainsi que leur rôle spécifique. Elle présente les nombreux paramètres à contrôler lors de la réalisation d'un mélange cimentaire. Elle énonce également les méthodes d'analyses d'hydratation du ciment par la calorimétrie et l'analyse de la composition de la solution poreuse. Enfin, les essais de résistances en compression sont présentés.

Le deuxième chapitre se décompose en deux parties. La première porte sur les matériaux utilisés : le ciment, les différents adjuvants (le superplastifiant, l'agent modificateur de viscosité, les cristaux de C-S-H, la nanoargile et l'accélérateur) et le sable. La seconde répertorie les méthodologies des essais effectués. Les procédures de mélange et les choix des quantités mélangées y sont expliqués.

Le troisième chapitre présente et commente les résultats obtenus. L'influence des différents adjuvants est présentée. Les effets des adjuvants suivant le dosage et le moment d'incorporation sur les mécanismes d'hydratation sont étudiés. De même, la manière dont ces deux paramètres affectent les propriétés du matériau durci est observée.

La conclusion résume les résultats importants de cette étude et des recommandations sont portées concernant des améliorations à apporter pour les procédures mises en place et des essais complémentaires pour compléter les analyses effectuées.

L'annexe 1 comporte la revue de littérature et la méthodologie associées à la rhéologie. L'annexe 2 est composée de détails de résultats présentés dans le chapitre 3.

La contribution originale de cette étude réside dans l'analyse de l'influence du dosage et du moment d'ajout sur l'hydratation du ciment, la rhéologie et la résistance en compression sur des matériaux cimentaires. Faire varier le temps d'incorporation des adjuvants de différents types peut révéler des différences dans l'objectif d'améliorer leur utilisation tout en ayant conscience de leur impact sur les propriétés des matériaux. En effet, les études portées jusqu'à

présent concernent uniquement le superplastifiant seulement. Ici, cinq types d'adjuvants sont incorporés à deux moments pour permettre d'étudier les différences de propriétés selon le moment d'ajout. Cet aspect novateur permettra de comprendre l'enjeu lié au moment d'ajout d'un adjuvant et de le prendre en compte comme un paramètre à part entière dans la formulation d'un matériau cimentaire. Par ailleurs, l'utilisation de certains adjuvants utilisés depuis récemment comme les cristaux de C-S-H et les nanoargiles est particulièrement novatrice et permet une étude plus complète de leur action.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Cette revue de littérature présente le rôle des adjuvants incorporés dans un mélange cimentaire et les méthodes employées pour mesurer les propriétés d'une pâte cimentaire à l'état frais comme à l'état durci. Elle aborde également la problématique du temps d'incorporation de l'adjuvant dans le mélange et les modifications de propriétés constatées dans d'autres études. Les caractéristiques qui vont être observées sont la composition de la solution poreuse, la calorimétrie ainsi que la résistance en compression à l'état durci. Des essais de rhéologie étaient prévus sur le plan expérimental, mais la fermeture de l'école a rendu impossible la réalisation de ces tests. La revue de littérature associée est présente en ANNEXE I.

1.1 Le ciment et son hydratation

Le béton est un matériau résultant d'un mélange de ciment, d'eau et de granulats. Il est largement utilisé et convoité pour ses propriétés à l'état frais comme à l'état durci. Il peut prendre n'importe quelle forme souhaitée, atteindre une résistance en compression importante tout en restant à faible coût. Dans un mélange, des matériaux de tailles différentes peuvent être ajoutés comme des granulats, du sable, du ciment, des ajouts cimentaires (SCMs pour Supplementary Cementitious Materials en anglais) etc. (Aïtcin & Flatt, 2016).

Le ciment est un liant hydraulique et sa chimie et les réactions à l'origine de sa prise sont au cœur de nombreuses recherches afin d'analyser et de comprendre les mécanismes qui en découlent. Le ciment Portland est une poudre obtenue à partir de l'argile et du calcaire qui subissent d'importantes modifications pour obtenir une fine poudre réactive. L'origine des roches, leurs compositions et le procédé thermique qu'elles subissent sont à l'origine de variations non significatives sur le ciment produit (Aïtcin & Flatt, 2016). De plus, le type de four utilisé peut lui aussi faire varier la composition chimique du matériau fini. Cependant, elle reste sensiblement la même et le ciment Portland ordinaire est composé de quatre phases telles que l'alite (C_3S), de belite (C_2S), d'aluminium tricalcite (C_3A) et d'aluminoferrite tétracalcique

(C₄AF). Ces phases sont principalement composées des minéraux de silice (SiO₂), de chaux (CaO), d'aluminium (Al₂O₃) et d'oxide de fer (Fe₂O₃). Elles comprennent également de faibles concentrations de magnésium (MgO), de soufre (SO₃) et de sodium (Na). Lorsque ces phases sont au contact de l'eau, elles vont réagir et créer des liens entre les particules présentes dans le mélange. L'hydratation du ciment est un processus de dissolution et de précipitation des quatre phases qui ne se produisent pas simultanément. Les ions contenus dans ces phases vont donc se retrouver en solution autour des grains de ciment comme sur la Figure 1.1 (Caruso, Mantellato, Palacios, & Flatt, 2016).

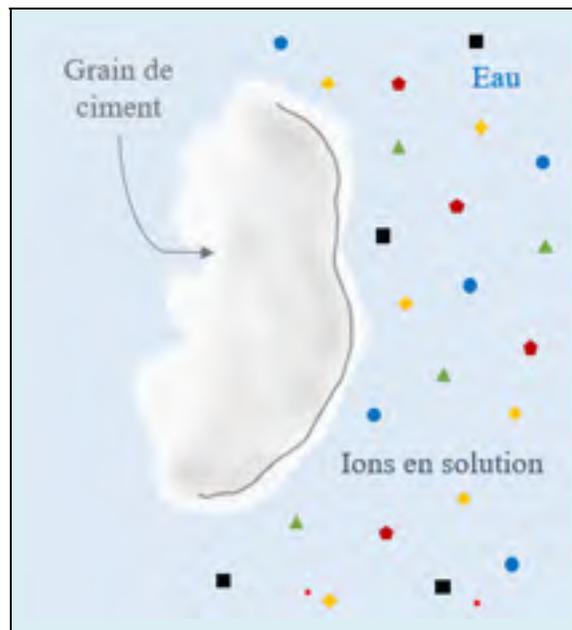


Figure 1.1 Ions en solution lors de l'hydratation du ciment

La section 1.4.1 portant sur le principe de la calorimétrie l'explique plus en détail. Les produits créés lors de la prise du ciment sont principalement des gels de C-S-H qui sont des phases cristallines et de la portlandite (hydroxyde de calcium CH). Les réactions entre les aluminates et les sulfates de calcium conduisent à la formation de trisulfoaluminate de calcium hydraté (AFt) forme d'ettringite et de monosulfate de calcium hydraté (AFm) (Aïtcin & Flatt, 2016; Bullard et al., 2011; Jansen, Goetz-Neunhoeffler, Lothenbach, & Neubauer, 2012). Les

différentes étapes de formation d'hydrates sont répertoriées et numérotées dans l'ordre de leurs évènements.

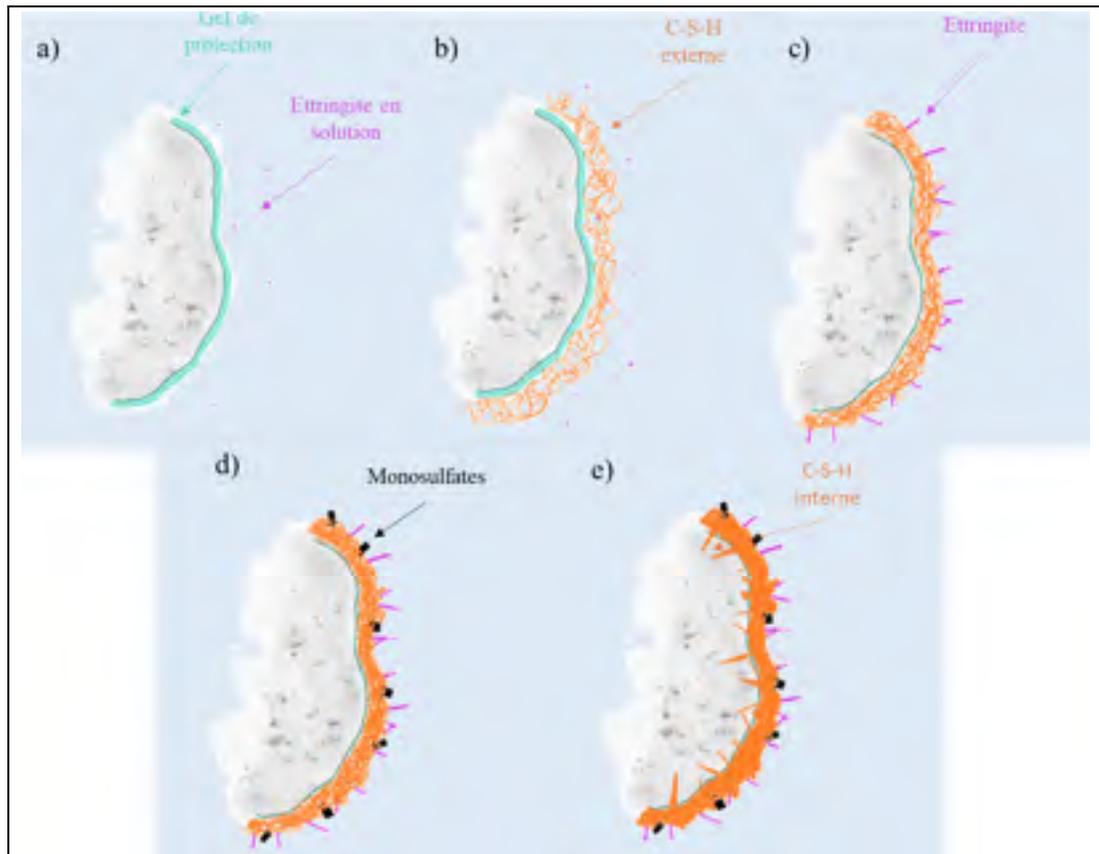


Figure 1.2 Étapes de formation de produits d'hydratation du ciment
Adaptée de Aïtcin et Flatt (2016) Pigeon (1981)

La quantification des minéraux présents dans la solution poreuse est essentielle pour comprendre les mécanismes de formation d'hydrates et indique l'état d'avancement d'hydratation du ciment (Caruso et al., 2016; Vollpracht et al., 2016). Des essais de calorimétrie permettent de suivre l'évolution de l'hydratation du ciment ce qui est davantage expliqué dans la section 1.4.

1.2 Adjuvants utilisés pour modifier les propriétés des matériaux cimentaires

Les adjuvants sont utilisés pour modifier les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais comme à l'état durci. Cette partie décrit les types d'adjuvants qui ont été utilisés dans ce mémoire. Elle ne prétend pas faire la liste de l'ensemble des produits disponibles sur le marché. Ce sont des adjuvants principalement répandus pour des bétons prêts à l'emploi en période hivernale (accélérateur) et des matériaux cimentaires utilisés pour de l'impression 3D (superplastifiant, agent modificateur de viscosité, particules de C-S-H et nanoargile) (Marchon et al., 2018). Ces derniers peuvent être utilisés seuls dans des mélanges, mais sont la plupart du temps employés simultanément pour permettre une stabilité optimale de la pâte.

1.2.1 Les superplastifiants

Les superplastifiants (SPs) peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Les plus connus et les plus utilisés sont les naphthalènes, les mélamines et les polycarboxylates d'éther (PCEs) qui sont tous les trois d'origine synthétique (Aïtcin & Flatt, 2016). Cependant, certains anciens superplastifiants tendent à se faire dépasser par les PCE qui ont été développés dans les années 1980 et sont donc les adjuvants les plus répandus de nos jours (Aïtcin & Flatt, 2016; Hanehara & Yamada, 1999; Puertas, Santos, Palacios, & Martínez-Ramírez, 2005). Leur action consiste à disperser et à éloigner les particules de ciment les unes des autres (Yoshioka, Tazawa, Kawai, & Enohata, 2002). Leur efficacité leur permet d'être présents dans tous les bétons nécessitant une haute résistance ou une grande fluidité du béton.

Les PCEs ont des caractéristiques structurales moléculaires en forme de peigne comme il l'est illustré dans la Figure 1.4 où les chaînes moléculaires du superplastifiant entourent les grains de ciment. Cette forme lui permet d'améliorer la fluidité du béton tout en réduisant la proportion d'eau (le rapport eau/ciment) nécessaire au matériau pour le mettre en œuvre (Marchon, Juilland, Gallucci, Frunz, & Flatt, 2017). Elles sont les molécules les plus résistantes des superplastifiants et évitent la ségrégation présente lors de l'utilisation d'autres polymères de la même famille.

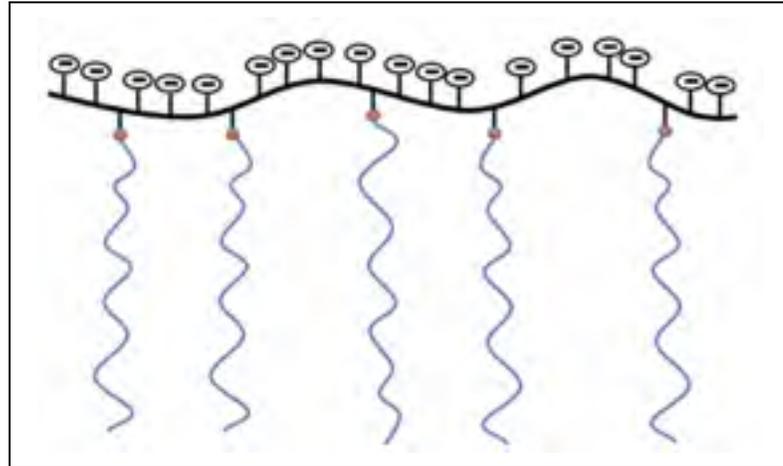


Figure 1.3 Schéma de la structure d'une molécule de PCE
Tirée de Aïtcin et Flatt (2016)

Dans un mélange ne contenant aucun adjuvant, les grains de ciment sont attirés par des forces Van der Waals les uns vers les autres ce qui va créer des « amas ». Afin d'éviter ce phénomène, le SP vient s'adsorber à la surface des grains de ciment avec une charge négative formant une barrière permettant de se repousser les uns des autres comme illustrés sur la Figure 1.4.

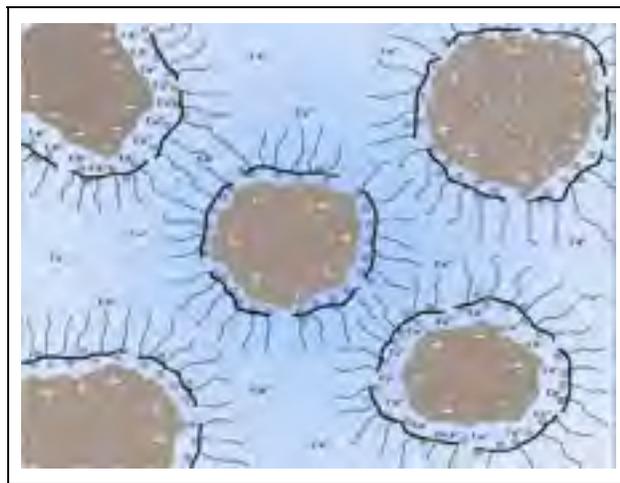


Figure 1.4 Mécanismes et effets de l'ajout
de PCE sur l'hydratation du ciment
Tirée de Kong, Pan, Wang, Zhang, et Xu (2016)

Ce sont les chaînes greffées composant les molécules qui vont écarter les surfaces des grains de ciment à l'aide de la répulsion stérique. De par ce principe, les effets électrostatiques

présents entre les grains s'accroissent ce qui va créer des encombrements stériques répulsifs (Aïtcin & Flatt, 2016; Marchon, 2016). En augmentant la fluidité du mélange, le superplastifiant modifie ses propriétés rhéologiques et diminue à la fois sa viscosité et son seuil d'écoulement (Hot et al., 2014; Marchon et al., 2018; Mikanovic & Jolicoeur, 2008).

1.2.2 Les agents modificateurs de viscosité

L'agent modificateur de viscosité (VMA) est employé pour stabiliser les pâtes cimentaires. Il permet de réduire le rapport eau/ciment, mais aussi d'augmenter le seuil d'écoulement au regard de la viscosité (Benaïcha, Roguiez, Jalbaud, Burtschell, & Alaoui, 2015; Kolawole, Combrinck, & Boshoff, 2019; Leemann & Winnefeld, 2007). Les chaînes de polymères constituant l'adjuvant s'enchevêtrent créant des liaisons Van der Waals entre les particules. Cette création de ponts induit un blocage des molécules d'eau contenues dans le mélange. Elle va également favoriser la formation de gel de C-S-H, produit d'hydratation du ciment, ce qui est à l'origine de l'augmentation de la viscosité. La stabilité de la pâte au repos est donc améliorée et la microstructure est renforcée. En effet, Saric-Coric (2003) a rapporté que pour des mélanges contenant du VMA, la matrice était plus dense et plus compacte ce qui témoigne d'un état avancé sur l'hydratation du ciment dans un mélange homogène (Benaïcha et al., 2015; Grabiec, 2013; Khayat & Ghezal, 2003).

Le VMA est capable d'éviter la ségrégation en maintenant une cohésion entre les différents composants de la pâte cimentaire. Des améliorations concernant la résistance à la ségrégation verticale ont été observées tout en augmentant la résistance à la compression du matériau à l'état durci (Grabiec, 2013). En effet, il va avoir une action sur le maintien de la cohésion des différents composants du mélange ce qui est davantage apprécié pour la mise en place de bétons autoplacants (Benaïcha et al., 2015).

1.2.3 Les particules de C-S-H

Les cristaux de silicate de calcium hydraté (C-S-H) proviennent des produits principaux de l'hydratation du ciment et sont stabilisés dans des solutions de polymère. Dans une pâte

cimentaire sans ajout, la réaction d'hydratation se fait à la surface des grains de ciment seulement. Lors de l'incorporation des cristaux de C-S-H, de nouveaux foyers d'hydratation vont se créer, stimulant la formation des produits d'hydratation dans la solution poreuse se trouvant entre les grains de ciment. Ils vont alors agir comme des «graines actives» facilitant le développement homogène d'hydrates comme il l'est illustré dans la Figure 1.5 (Thomas, Jennings, & Chen, 2009).

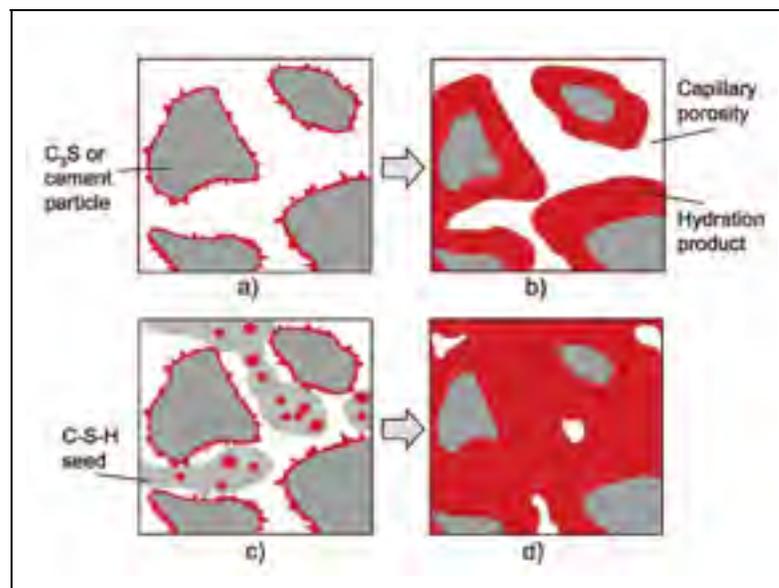


Figure 1.5 Schéma du processus d'hydratation du ciment sans et avec ajout d'inclusions
Tirée de Thomas et al. (2009)

Ces nouveaux sites de nucléation permettent d'augmenter significativement l'hydratation au jeune âge et les quantités d'hydrates formées pendant les premières 24 h (Thomas et al., 2009). Des tests de calorimétrie ont permis d'observer la réduction voire la suppression de la période dormante ainsi que l'apparition avancée du maximum d'hydratation (John et al., 2018; Kanchanason & Plank, 2018).

Certains chercheurs rapportent que l'ajout de C-S-H traduit également une augmentation de l'affaissement suite à des tests de maniabilité sur des bétons. Cependant, les auteurs de ces essais supposent que cela pourrait être de la responsabilité du superplastifiant ajouté

simultanément ou bien des polymères contenus dans l'adjuvant commercial contenant les inclusions de C-S-H (Kanchanason & Plank, 2018; Ouellet-Plamondon, Scherb, Köberl, & Thienel, 2020). L'ajout de cristaux de C-S-H induit une augmentation de la résistance au jeune âge alors qu'aucune conclusion n'est tirée concernant la résistance au « long terme » (John et al., 2018; Kanchanason & Plank, 2018). Les performances de ces inclusions de nano particules de C-S-H sont convoitées afin d'améliorer à la fois l'hydratation du ciment et la résistance au jeune âge pour des mélanges contenant des ajouts cimentaires (Ouellet-Plamondon et al., 2020).

Différents dosages d'inclusions de C-S-H ont été testés permettant d'observer l'accroissement de la résistance en compression. John et al. (2018) estiment que l'augmentation de résistance est optimale pour des ratios d'adjuvant allant de 0,3 à 0,35 par rapport à la quantité de ciment.

1.2.4 Les nanoargiles

Les nanoargiles sont des particules minérales de taille inférieures à celles du ciment. Elles sont employées pour les propriétés rhéologiques qu'elles confèrent aux matériaux cimentaires lors de leur ajout. Ainsi, elles augmentent la viscosité et le seuil d'écoulement ce qui est vivement recherché pour des bétons autoplaçants. Leur utilisation est répandue pour l'impression 3D, car elles sont capables de stabiliser le matériau lorsqu'il est extrudé et stabilise la pâte une fois imprimée (Marchon et al., 2018).

De par leur petite taille, elles se placent alors dans les cavités créées par les grains de ciment offrant davantage de foyers d'hydratation à la matrice cimentaire. L'addition de nano argile peut donc apporter une amélioration concernant l'hydratation du ciment (Quanji, Lomboy, & Wang, 2014). Les surfaces des particules chargées électriquement vont permettre de lier les nano argiles entre elles permettant de stabiliser la microstructure. Elles augmentent donc la capacité à rétablir la microstructure quand le matériau est déformé (Kawashima, Kim, Corr, & Shah, 2012; Quanji et al., 2014). Lorsque des pâtes cimentaires sont réalisées avec des nano argiles, un effet épaississant est observé. Elle est due à la floculation des particules entre elles

et non pas par l'adsorption de celles-ci par les molécules d'eau. Ce phénomène est observé instantanément après son ajout au mélange sans aucune modification de comportement dans le temps. Lorsque 0,3% de nanoargile est ajouté, une augmentation de la viscosité est constatée (Kazemian, Yuan, Cochran, & Khoshnevis, 2017). Cependant, pour des dosages allant de 1 à 3% de masse de ciment, l'ajout peut entraîner une perte de fluidité (Dejaeghere, Sonebi, & De Schutter, 2019; Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018).

1.2.5 Les accélérateurs

Les accélérateurs sont utilisés afin d'accélérer la prise du ciment et la résistance à « court terme » d'un matériau cimentaire. Il existe plusieurs types d'accélérateurs. Ceux à base de chlorures de calcium accélèrent les phases d'hydratation C_3S et C_3A . Ils sont appelés les accélérateurs de prise. Ils sont à éviter en présence d'armatures en acier. D'autre part, certains ne peuvent stimuler que la phase C_3S . Ceux-là contiennent du sucre et stimulent la formation d'ettringite ainsi que la floculation de la structure. Ce sont les accélérateurs de durcissement (Aïtcin & Flatt, 2016; Odler & Abdul-Maula, 1987). Les accélérateurs peuvent être mélangés avec d'autres types d'adjuvants. En effet, lors de son usage compilé avec un superplastifiant ou un entraîneur d'air, aucun effet négatif n'a été constaté (Aïtcin & Flatt, 2016).

Les plus efficaces et les moins coûteux sont les accélérateurs à base de chlorure de calcium. Cependant, ils ont d'importants effets secondaires, car ils corrodent les aciers d'armatures. Son utilisation est par conséquent restreinte et normée. Aujourd'hui, les plus intéressants et les plus convoités sont ceux à base de sels d'aluminium sans alcali, car ils n'ont aucune répercussion concernant la santé et la durabilité des aciers et ne diminuent pas la résistance à long terme (Aïtcin & Flatt, 2016; Marchon et al., 2018; Christian Paglia, 2000).

Les accélérateurs pour le béton projeté sont différents de ceux utilisés pour d'autres utilisations. Ils contiennent des sels d'aluminium et des silicates qui détiennent des mécanismes différents. Lors de la projection de béton, le matériau fluide doit devenir suffisamment visqueux afin d'adhérer à la paroi en moins d'une seconde. Le matériau doit à la fois être

solide, homogène et gagner en résistance rapidement (Aïtcin & Flatt, 2016; Lootens, Lindlar, & Flatt, 2008). Dans ce type d'adjuvants, certains acides sont ajoutés ce qui peut nuire à la résistance en compression à long terme.

1.3 Formulation des mélanges cimentaires

De nombreux paramètres sont à contrôler afin d'obtenir les propriétés à l'état frais souhaitées. Il est essentiel de bien comprendre l'influence de chacun et les enjeux qu'ils impliquent.

1.3.1 Importance de l'ouvrabilité

L'ouvrabilité est un terme général qualifiant les caractéristiques de fluidité d'un béton à être mis en place dépendant principalement de son application finale. C'est pourquoi un essai permettant d'avoir une idée sur ce paramètre est normé et systématiquement réalisé lors d'une livraison de béton sur un chantier connu sous le nom d'essai au cône d'Abrams (ASTM International, 2015b). Une grande ouvrabilité de béton (haute fluidité) est requise pour des mises en place dans des coffrages où les vibrations du matériau ne sont pas réalisables. C'est le cas pour des coffrages comprenant des formes particulières et des éléments lourdement ferrailés par une présence massive d'aciers d'armature. Cette ouvrabilité est également indispensable pour les bétons autoplaçants. En revanche, les bétons à faible ouvrabilité sont nécessaires pour la mise en place d'éléments de chaussée comme des trottoirs (Aïtcin & Flatt, 2016; Bouvet, Ghorbel, & Bennacer, 2010; Marchon et al., 2018). En ce qui concerne les bétons extrudés pour l'impression 3D, leurs propriétés sont atypiques. En effet, le matériau doit être suffisamment liquide pour être acheminé jusqu'à la buse d'extrusion à travers le système de pompage. Dès lors qu'il est déposé sous forme de couches imprimées, il doit être capable de maintenir sa forme ainsi que de supporter son propre poids (Kazemian et al., 2017; Le et al., 2012).

De nombreux facteurs jouent sur l'ouvrabilité tels que le rapport eau/ciment et les adjuvants de différents types notamment ceux présentés dans la section précédente (Aïtcin & Flatt, 2016; Banfill, 2006; R. Flatt, 2004).

1.3.2 Rapport eau/ciment

La proportion de la masse d'eau sur la masse de ciment (e/c) est la caractéristique la plus importante dans un mélange cimentaire (Aïtcin & Flatt, 2016). Elle est directement liée à la distance qui sépare les grains de ciment. En effet, lorsque le rapport e/c diminue, la distance entre les grains en fait de même. En réduisant la distance moyenne entre les particules, les hydrates formés par le ciment vont avoir moins de distance à parcourir pour se rejoindre entre eux. Une fois à l'état durci, le matériau détient moins de vides ce qui lui permet d'être plus résistant. Pour que l'hydratation du ciment soit complète sans eau libre, le rapport doit être de 0,42. En dessous de celui-ci, les grains de ciment non hydratés créent des inclusions dures et rigides qui peuvent contribuer au gain en résistance du matériau. Au-dessus de ce rapport, de l'eau inutile pour l'hydratation du ciment est dans le mélange ce qui lui fait diminuer ses performances dues à l'augmentation de la porosité capillaire. Ce rapport doit être fixé en fonction des paramètres mesurés lors de l'étude. Le Tableau 1.1 reprend quelques formulations établies dans la littérature.

Tableau 1.1 Rapports ciment/eau employés dans la littérature

Auteurs	Eau/ciment	Objets de l'étude
(Bessaies-Bey, Baumann, Schmitz, Radler, & Roussel, 2016)	0,40	Rhéologie et adsorption des polymères
(Caruso et al., 2016)	0,30	Analyse de solution poreuse par ICP
(Kazemian et al., 2017)	0,43	Rhéologie pour l'impression 3D
(Kong et al., 2016)	0,40	Calorimétrie, adsorption de polymère
(Perrot et al., 2012)	0,50 0,27 – 0,34	Haut rapport pour les tests d'adsorption Quatre ratios différents pour la rhéologie
(Yoshioka et al., 2002)	0,26	Adsorption de polymère

1.3.3 Proportion d'adjuvant

La proportion d'adjuvants à incorporer dans un mélange cimentaire est un des premiers critères à définir. Il définit le comportement de la pâte cimentaire à l'état frais et les performances du matériau à l'état durci. Le dosage se détermine en fonction des recommandations du fournisseur d'adjuvant et suivant les propriétés souhaitées. Le Tableau 1.2 répertorie certains dosages employés dans des études précédentes. Les proportions sont massiques par rapport à la quantité de ciment.

Tableau 1.2 Quantités d'adjuvants utilisés dans les formulations de la littérature en pourcentage massique de ciment

Adjuvants	Auteurs	Proportions étudiées
SP	(Benaïcha et al., 2015) (Hanehara & Yamada, 1999) (Bessaies-Bey et al., 2016) (Han & Ferron, 2015) (Fernández-Altable & Casanova, 2006)	0,45 % 0,8 % 0,2 – 1% 0,2 % 0,2 – 1,1 %
VMA	(Benaïcha et al., 2015) (Grabiec, 2013) (Leemann & Winnefeld, 2007) (Kazemian et al., 2017)	0,05 – 0,30 % 0,30 % 0,01 – 0,08 % 0 – 0,11 %
X	(John et al., 2018) (Reichenbach-Klinke & Nicoleau, 2016) (Thomas et al., 2009) (Kazemian et al., 2017)	0,30 – 0,35 % 0,07 – 1,5 % 0 – 4 % 0,8 – 2 %
NC	(Kawashima et al., 2012) (Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018) (Quanji et al., 2014)	0,5 – 1,5 % 1 – 3 % 0,5 – 3 %
A	(Lootens et al., 2008) (C. Paglia, Wombacher, & Böhni, 2001)	0 – 5 % 4,5 – 8 %

1.3.4 Moment d'ajout des adjuvants dans un mélange cimentaire

Le moment d'ajout d'un adjuvant dans un mélange cimentaire est un paramètre important et requiert une attention particulière, car il peut avoir une influence sur son efficacité. La perte d'ouvrabilité est récurrente et résulte de la formation d'hydrates lors du mélange et de la coagulation des particules. Plusieurs méthodes sont employées pour réduire ce phénomène. L'un d'entre eux est l'ajout retardé des adjuvants dans la pâte cimentaire (Ismail Aiad, 2003). L'ajout retardé permet d'éviter les conséquences des réactions chimiques précoces se déroulant lors de l'hydratation du ciment comme l'intercalation ou la co-précipitation des polymères. Ces phénomènes se manifestent à la fin du maximum d'hydratation du ciment pouvant être observé par calorimétrie isotherme. Ce temps est estimé à dix minutes d'après Hot et al. (2014) (Caruso et al., 2016; R. J. Flatt & Houst, 2001; Hot et al., 2014). Lors d'une étude comparative, la différence concernant la formation d'hydrates entre des ajouts initiaux et retardés est notable. Dans le cas d'un ajout initial de polycarboxylates, la dissolution d'une phase d'hydratation du ciment et la formation d'ettringite est perturbée alors que ce n'est pas le cas lorsque l'adjuvant est ajouté 15 minutes après (Caruso et al., 2016). Les temps de prises sont également impactés par le moment d'ajout de superplastifiant. En effet, la prise du ciment est davantage repoussée lors d'un ajout, car l'adjuvant reste dans l'eau de la solution poreuse contenue dans la pâte cimentaire après la prise initiale. Comme il l'est expliqué dans l'article de H. Uchikawa, Hanehara, et Sawaki (1997), l'adjuvant est consommé comme un complexe de calcium et canalise ces ions retardant leur saturation et donc le début de la prise. Ils agissent comme un catalyseur de réaction d'hydratation et augmentent le temps entre la prise initiale et la prise finale (H. Uchikawa et al., 1997).

Dans la littérature, toutes les études sur le temps d'ajout dans un mélange cimentaire sont portées sur des superplastifiants. Elles s'accordent à dire que le temps optimal pour l'ajout d'un adjuvant est entre 10 et 15 minutes après le premier contact du ciment avec l'eau (Ismail Aiad, 2003; I. Aiad et al., 2002; Hsu, Chiu, Chen, & Tseng, 1999). Dans l'étude de Ismail Aiad (2003) portant sur les MFS et NFS, l'auteur affirme que ce temps-là ne dépend ni du type de ciment ni du superplastifiant utilisé.

Dans le cadre d'une étude sur l'ajout retardé, le protocole de mélange doit se faire en deux temps. Une partie de l'eau est ajoutée pour débiter l'hydratation puis le restant est ajouté avec l'adjuvant. Dans le cas de l'étude de Bessaies-Bey et al. (2016), le ciment est mélangé avec 80 % de l'eau de gâchage puis lors de l'ajout de l'adjuvant, les 20 % restants sont ajoutés simultanément. Alors que dans l'étude de Hot et al. (2014), 85 % de l'eau de gâchage est initialement mélangé puis les 15 % restants sont versés en même temps que l'adjuvant. Ce type de mélange en deux temps améliore la résistance en compression avec comme hypothèse d'une hydratation plus efficace. Dans un premier temps, le fait d'avoir moins d'eau rapproche les grains de ciment entre eux. Ensuite, étant donné que la pâte est davantage mélangée, l'hydratation des grains de ciment serait plus complète (I. Aiad et al., 2002).

Il est à noter que la littérature comprend des lacunes concernant l'étude du moment d'ajout d'adjuvants. En effet, l'influence du temps d'ajout n'est pas discutée. Dans un contexte où il est possible de contrôler le temps d'ajout, ce paramètre devient important et nécessaire pour contrôler pleinement l'efficacité d'un adjuvant. Aux vues des études effectuées, les analyses comprenant du superplastifiant et de l'agent modificateur de viscosité favoriseraient l'ajout retardé. C'est-à-dire que l'hydratation du ciment ainsi que les performances mécaniques seraient améliorées. Des résultats similaires pourraient être attendus avec l'utilisation de l'ensemble des adjuvants utilisés dans cette étude.

1.4 Calorimétrie

La calorimétrie isotherme mesure la quantité de chaleur dégagée par un échantillon. Elle permet de détailler les différentes étapes de réaction du ciment et d'analyser l'évolution des phases d'hydratation soit l'alite (C_3S), la belite (C_2S), l'aluminate tricalcite (C_3A) et l'aluminoferrite tétracalcite (C_4AF).

1.4.1 Principe de la calorimétrie

Lors d'un essai de calorimétrie, le flux de chaleur dégagé par l'échantillon est enregistré. Par la suite un graphique est tracé en fonction du temps et cinq étapes d'hydratation se dégagent

comme sur l'exemple en Figure 1.6. La première étape est brève et correspond à la dissolution initiale. Elle est constituée d'un pic intense engendré par la dissolution des ions et à l'hydratation initiale des C_3S et des C_3A qui est fortement exothermique. La seconde étape a une activité thermique faible et est appelée la période dormante. Durant cette phase, les C-S-H ne cessent de se former jusqu'à atteindre une taille critique amorçant leur croissance. Ce changement témoigne du début de l'étape trois qui est la période d'accélération. Le maximum principal correspond à l'hydratation et à la dissolution des C_3S . Les concentrations en silicates et en calcium augmentent jusqu'à plafonner permettant aux hydrates de se former et de grossir. Ainsi, le maximum est un témoin de la précipitation des C-S-H et de la portlandite responsable de l'augmentation en résistance du matériau. La phase trois est couplée avec la phase quatre, car le second pic est lié à la baisse de sulfates entraînant l'hydratation des C_3A . Ce découpage est présenté en Figure 1.7. Enfin, la phase cinq est composée d'un léger pic originaire de la précipitation de l'ettringite et de la dissolution des C_3A . La formation des hydrates C_4AF et C_2S se fait principalement dans cette dernière étape (Aïtcin & Flatt, 2016; Jansen et al., 2012).

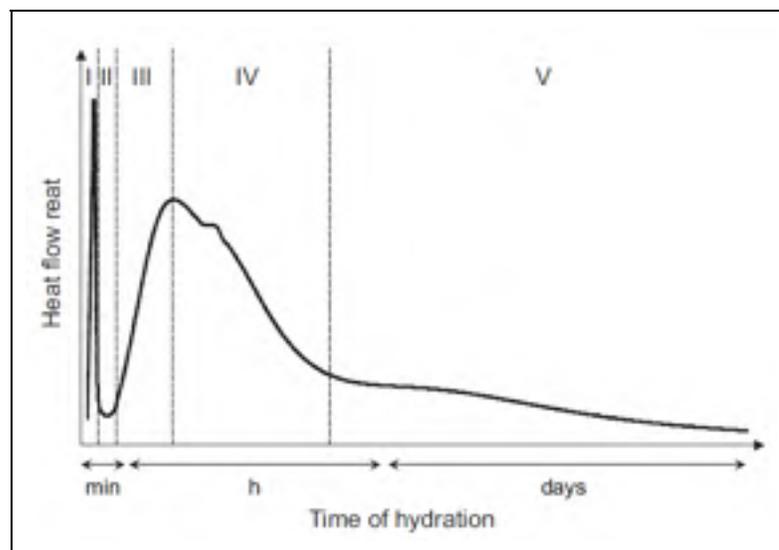


Figure 1.6 Schéma du flux de chaleur relatant les étapes d'hydratation d'un ciment Portland
Tirée de Aïtcin et Flatt (2016)

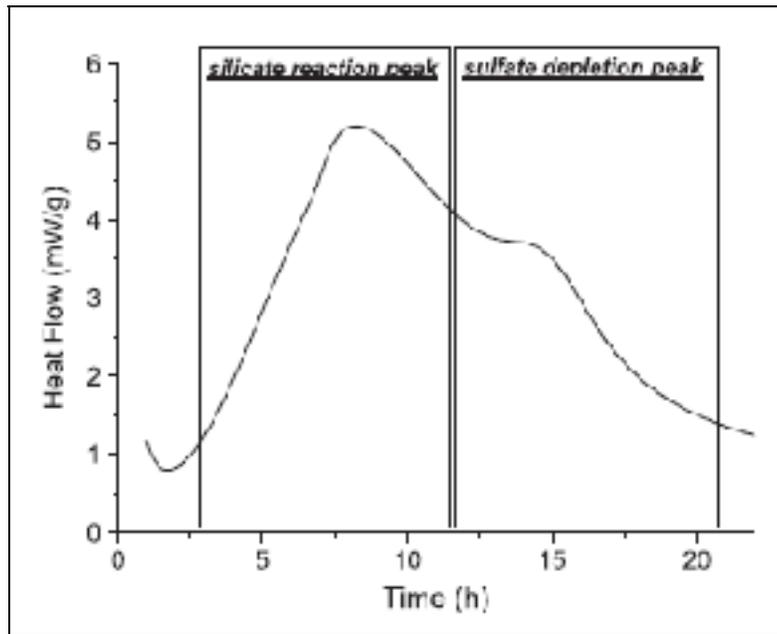


Figure 1.7 Identification des phénomènes d'hydratation par le flux de chaleur
Tirée de Jansen et al. (2012)

Des tests de DRX ont permis d'appliquer une déconvolution sur les phases formées pendant l'analyse par calorimétrie. L'ettringite se forme continuellement lors de la prise du ciment tandis que la concentration en C_3A diminue lors de la phase quatre (Figure 1.8). De la même manière, la réaction des C_3S et des C_2S forme des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de chaux hydratée $Ca(OH)_2$ aussi appelé portlandite (Aïtcin & Flatt, 2016).

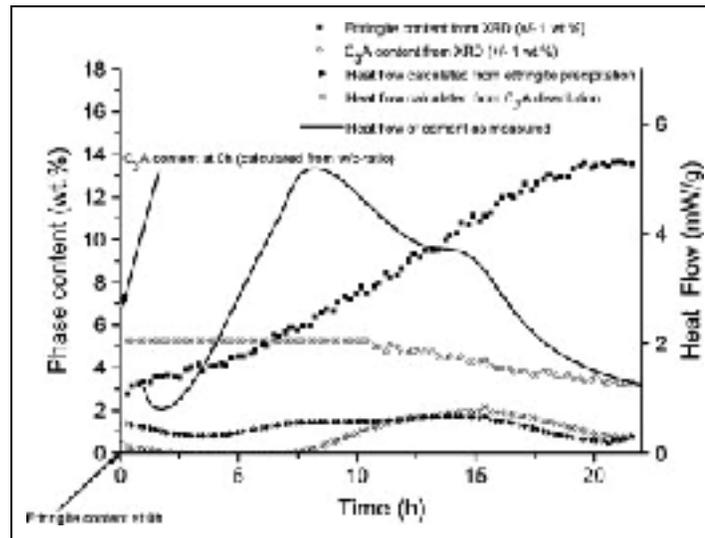


Figure 1.8 Quantité d'ettringite formée en couplant des résultats de DRX et de calorimétrie
Tirée de Jansen et al. (2012)

En considérant le maximum présent en phase trois, la prise initiale et finale peut être déduite en prenant respectivement le début et le sommet du maximum (H. Uchikawa et al., 1997). En présence d'adjuvant retardateur, la période dormante est prolongée. Ils peuvent également modifier la pente de la période d'accélération, le maximum principal ainsi que déplacer le point de diminution de sulfates. Ces phénomènes témoignent des interactions présentes entre les adjuvants et les grains de ciment et des modifications sur l'évolution des phases créées par l'hydratation du ciment. Les superplastifiants de types PCE peuvent changer ces phénomènes et agir comme un retardateur d'hydratation comme montré en Figure 1.9 (Aïtcin & Flatt, 2016; Hiroshi Uchikawa et al., 1995; Zhao et al., 2018). Lorsque l'adjuvant de type PCE est ajouté pendant la période dormante (ajout retardé), le maximum principal est plus grand et aussi décalé (Hiroshi Uchikawa et al., 1995). En revanche, lors de l'ajout de particules de C-S-H, la prise du ciment est accélérée, la période dormante est éliminée et le maximum principal se produit plus tôt comme il l'a été constaté sur la Figure 1.10 (Thomas et al., 2009).

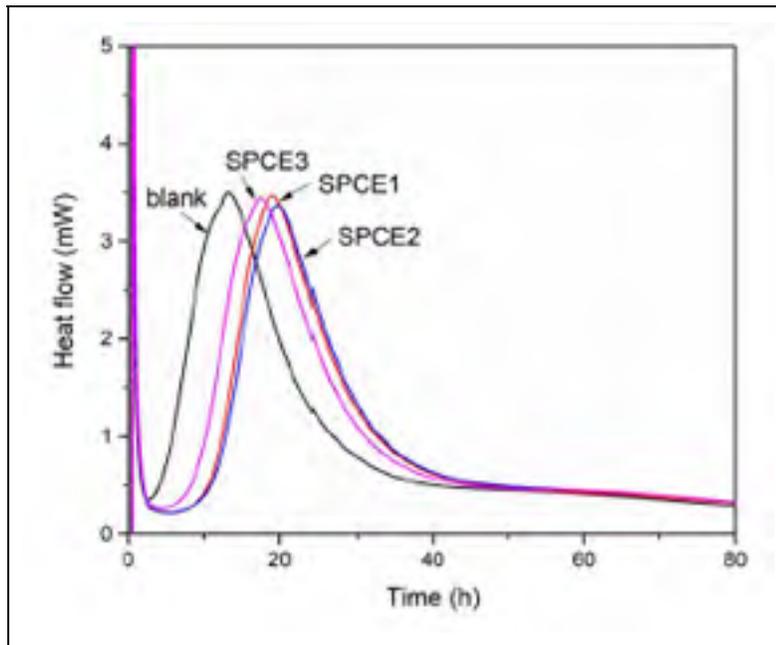


Figure 1.9 Flux de chaleur dégagée lors d'ajout de superplastifiant de type PCE
Tirée de Zhao et al. (2018)

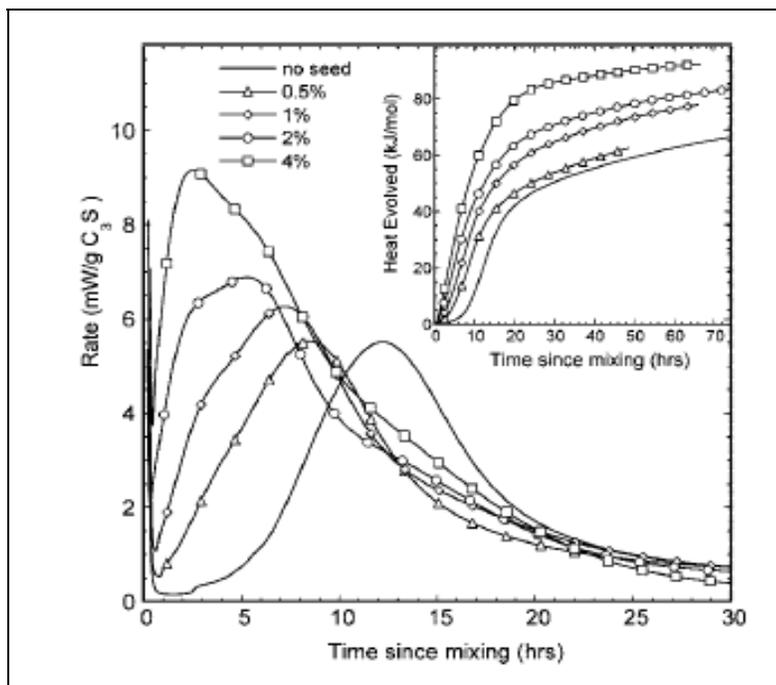


Figure 1.10 Flux de chaleur dégagée lors d'ajout de particules de C-S-H
Tirée de Thomas et al. (2009)

1.4.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons pour des tests de calorimétrie est simple et rapide. La pâte cimentaire doit être incorporée dans des ampoules de verre placées dans le calorimètre pour mesurer la quantité d'énergie dégagée sous forme de chaleur. Les valeurs sont acquises à des pas de temps donnés pour une durée pouvant aller de 72 heures à sept jours. Les quantités de pâte incorporées sont de l'ordre de quelques grammes (Kanchanason & Plank, 2018; Zhao et al., 2018). Le mélange des pâtes cimentaire peut être élaboré à la fois à l'intérieur de l'appareil comme à l'extérieur. Dans le cas où le mélange est effectué à l'extérieur, le premier maximum correspondant à la dissolution des C₃S à forte réaction exothermique (étape 1 de l'hydratation) n'est pas visible.

Tout au long de l'essai, le calorimètre isotherme maintient une température intérieure constante, souvent égale à 22°C, et mesure avec une grande sensibilité la différence d'énergie dégagée par l'ampoule. Pour assurer une température constante avant de lancer l'essai, une ligne de base est établie et la température doit être suffisamment stable pour lancer l'essai. Cette étape peut être longue, mais est essentielle pour une bonne acquisition des données (Jansen et al., 2012; Kanchanason & Plank, 2018; Thomas et al., 2009).

1.5 Solution poreuse

Les analyses de solution poreuse permettent de comprendre les mécanismes de l'hydratation du ciment. Cette dernière est basée sur des principes de dissolutions et de précipitations de phases. En obtenant la composition de la solution poreuse, des indications sur le taux de formation de phases d'hydratation sont données. Des informations concernant la durabilité des bétons peuvent en être déduites (Caruso et al., 2016; Vollpracht et al., 2016). Ces analyses sont intéressantes à effectuer sur des mélanges cimentaires contenant des adjuvants, car elles permettent de connaître leur influence sur l'hydratation du ciment. Ils peuvent notamment agir sur la dissolution des phases anhydres en venant s'adsorber aux grains de ciment.

1.5.1 Préparation de la solution poreuse pour les analyses

La préparation de la solution poreuse pour des méthodes analytiques doit être précautionneusement définie et respectée pour assurer une fiabilité et une reproductibilité des résultats. Si ces manipulations ne sont pas faites rigoureusement, les analyses peuvent mener à des résultats avec de fortes variabilités (Vollpracht et al., 2016).

Pour extraire la solution poreuse de la pâte cimentaire à l'état frais, le matériau doit être centrifugé afin de séparer la phase liquide des particules solides. La vitesse de rotation et le temps de centrifugation dépendent de la consistance de la pâte. Dans la majorité des études, le temps de centrifugation est autour de dix minutes avec une vitesse avoisinant les 5000 rpm (Bessaies-Bey, Baumann, Schmitz, Radler, & Roussel, 2015; Perrot et al., 2012). Après récupération de la solution dans une seringue, elle doit être filtrée pour enlever les impuretés sans pour autant affecter ou enlever les molécules d'adjuvants pouvant être contenues dans la solution. Les filtres couramment utilisés pour éviter d'avoir une influence sur la quantité de polymère indépendamment de la taille de leurs molécules sont en nylon et de passant 0,45 μm (Bessaies-Bey et al., 2015; Caruso et al., 2016; Ferrari, Kaufmann, Winnefeld, & Plank, 2010; Hot et al., 2014; Kong et al., 2016).

1.5.2 Analyses instantanées sur la solution poreuse

Lorsque la solution poreuse est filtrée, des mesures peuvent être effectuées sur l'échantillon non dilué. La conductivité électrique est une mesure rapide qui permet d'avoir des informations sur la réaction d'hydratation du ciment. Elle est due à la libération de calcium dans la solution ce qui augmente lors de la réaction d'hydratation dans les premières dizaines de minutes. Les ions alcalis influencent également cette valeur (Snyder, Feng, Keen, & Mason, 2003). La conductivité peut être directement liée au transport d'ions dans la solution poreuse notamment les ions chlorure responsables de l'endommagement du matériau. Bien qu'elle agisse comme un indicateur de qualité, elle ne peut pas être directement corrélée à la perméabilité du matériau (Shi, 2004). La décroissance de la conductivité est une conséquence directe de la consommation des sulfates et d'ions calcium (Ca^{2+}) et indique une formation d'ettringite dans

la pâte ce qui se produit au-delà de 120 minutes (Aïtcin & Flatt, 2016). Ces avances peuvent être confirmées avec une mesure par ICP-OES de la concentration en ions calcium (I. Aiad et al., 2002; Aïtcin & Flatt, 2016). Lors de l'ajout d'adjuvants dans un mélange, une diminution de conductivité peut mettre en exergue une réaction entre les Ca^{2+} et les polymères incorporés (H. Tan et al., 2017). En revanche, une étude a montré que lorsque des superplastifiants de type PCE sont ajoutés, un retard dans l'augmentation de conductivité au cours du temps est observé. Il provient de la dissolution de certains produits d'hydratation du ciment soit les C_3S et les gels de C-S-H (Aïtcin & Flatt, 2016). Dans le cas d'ajout retardé d'adjuvant, à un même temps d'hydratation du ciment la conductivité est plus faible (I. Aiad et al., 2002).

Une seconde mesure à mener sur des échantillons non dilués est le pH. Elle permet de calculer la concentration en ions hydroxyde (OH^-). Avant que la valeur soit acquise par électrode, elle doit préalablement être calibrée avec des solutions de calibration à base de KOH ayant des pH élevés, supérieur à 12 (Vollpracht et al., 2016). La relation mathématique reliant le pH à la concentration en OH^- est présentée en équation (1.1) où C_{OH^-} est la concentration en ions hydroxyde en mol/l, le pH est la valeur mesurée par électrode et $\log K_w$ vaut environ 14,18 à 20°C et 14,0 à 25°C (Vollpracht et al., 2016).

$$\text{pH} = \log (C_{\text{OH}^-}) + \log K_w \quad (1.1)$$

Pour une période d'hydratation allant de 10 à 120 minutes, la concentration en ions OH^- augmente. Il a été constaté que lorsque le pH d'une solution poreuse diminue, la concentration en ions calcium augmente et inversement (Bonen & Sarkar, 1995; Kang, Hong, & Moon, 2017).

1.5.3 Analyse des métaux en solution par ICP-OES

L'analyse par ICP-OES, spectrométrie à plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry en anglais) permet de quantifier les métaux en solution afin de prédire la durabilité de la pâte cimentaire. Pour la suite de ce rapport, l'abréviation du

terme anglais sera employée, car elle est plus connue sous ce nom-là. C'est une méthode analytique largement répandue et fiable pour l'analyse de solutions poreuses. Elle est la technique la plus puissante pour analyser des traces d'éléments dans des matrices complexes. L'ICP-OES est un instrument de technique analytique de spectroscopie à émission atomique. L'échantillon est atomisé et excité par une lampe à plasma à couplage inductif produit avec de l'argon. La flamme atteint des températures élevées permettant une plus grande efficacité des principes d'atomisation et d'excitation. Elle améliore également la précision des limites de détection qui sont plus faibles (Caruso et al., 2016). Le principe de fonctionnement d'un ICP-OES est présent en Figure 1.11. L'échantillon est en tout premier lieu injecté puis vaporisé par le nébulisateur. Ensuite, il est ionisé dans le plasma par la flamme créée par de l'argon. La lumière émise par la flamme est alors décomposée en différentes longueurs d'onde et analysée par un détecteur qui mesure en intensité (Caruso et al., 2016). Les analyses ont des coûts élevés dus à un besoin permanent d'alimentation en gaz alimentant le nébulisateur et le plasma.

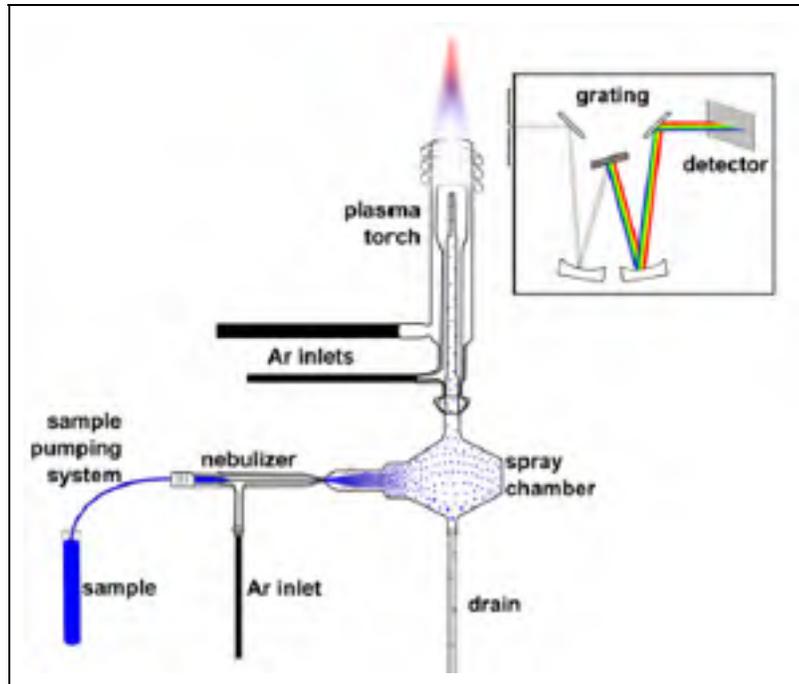


Figure 1.11 Schéma de fonctionnement d'un ICP-OES
Tirée de Caruso et al. (2016)

Deux paramètres sont à prendre en compte lors des mesures. La première est la limite de détection (LOD) qui correspond à la concentration pouvant être détectée et mesurée avec un niveau de confiance élevé. Le second, qui ne doit pas être confondu avec le précédent, est la limite de quantification (LOQ) qui est la concentration de l'échantillon pouvant être quantifié avec un niveau de confiance suffisant. Ces valeurs sont importantes pour les éléments qui sont présents à faibles concentrations comme l'aluminium, le fer, le magnésium et le silicium. Cependant elles ne doivent pas non plus être négligées pour le cas de hautes concentrations comme pour le calcium, le potassium, le sodium et le soufre.

Dans le cas de présence d'adjuvants dans la pâte cimentaire, cette analyse permet de mesurer la formation de nanoparticules pouvant avoir des conséquences importantes sur leurs mécanismes d'action (Caruso et al., 2016; Leemann, Lothenbach, & Thalmann, 2011). Les échantillons doivent être dilués avec un facteur minimal de 10 pour éviter la formation de phases d'hydratation avant des mesures par des méthodes analytiques (Vollpracht et al., 2016). Pour effectuer des analyses, la solution poreuse est diluée et acidifiée pour éviter la précipitation des phases solides induites par la réaction d'hydratation du ciment. Dans les études reportées dans la littérature, les dilutions sont effectuées avec des solutions de HNO_3 ayant des concentrations d'acide pouvant aller de 2% à 6,5% (Caruso et al., 2016; Leemann et al., 2011). L'important est d'obtenir un pH inférieur à un pour pouvoir conserver les échantillons au frigidaire en attendant la période d'analyse. Pour des résultats optimaux, les mesures doivent être effectuées dans les 14 jours suivants leur préparation (Vollpracht et al., 2016). Sachant que l'appareil est capable de mesurer jusqu'à 70 éléments, la partie délicate est de quantifier tant des éléments à faible qu'à haute concentration dans une même solution. C'est pourquoi les échantillons sont souvent dilués avec deux facteurs différents comme Caruso et al. (2016) l'a fait dans son étude en prenant comme facteur 1:10 et 1:200. Celles-ci permettent d'obtenir des LOI et des LOQ plus faibles ainsi qu'une fiabilité tant dans les mesures faites sur des éléments à hautes concentrations que pour ceux à faibles concentrations.

Comme annoncé précédemment, cette méthode permet de quantifier la formation de nano particules solides notamment des nano hydrates et des aluminates dans la phase aqueuse. Ces

phases sont importantes, car elles jouent un rôle fondamental dans l'hydratation du ciment au jeune âge. Cependant, les analyses d'ICP sont souvent couplées à des études thermodynamiques pour pouvoir déterminer la nature et l'impact réel des adjuvants sur les réactions d'hydratation (Caruso et al., 2016). Pour des pâtes cimentaires, les mesures en ions OH^- , Na, K, Ca et S sont les minimums requis pour pouvoir avoir une idée du phénomène d'hydratation. Lors de la réaction de prise, une augmentation des concentrations en ions Ca, Na et K est observée tandis que la concentration en sulfate (SO_4) diminue (Bonnen & Sarkar, 1995; Vollpracht et al., 2016).

1.5.4 Carbone total organique

L'analyse du carbone total organique (plus connu par l'abréviation TOC pour total organic carbon en anglais) se réalise en deux étapes. L'appareil mesure en premier lieu la quantité de carbone inorganique (plus connu par IC pour inorganic carbon en anglais) puis dans un second temps le carbone total (TC pour total carbon en anglais) contenu dans l'échantillon. Le TOC est calculé en soustrayant la valeur de IC à celle de TC (Bessaies-Bey et al., 2016; Hot et al., 2014; Perrot et al., 2012). Des solutions de calibration doivent préalablement être préparées pour calibrer l'appareil. Le TOC doit être mesuré sur une pâte cimentaire ne contenant pas d'adjuvant afin de connaître la valeur induite par le ciment et les agents de mouture incorporés lors de sa fabrication (H. Tan et al., 2017).

Une fois la préparation des solutions poreuses comme présentée dans la sous-partie 1.3, la solution poreuse extraite est filtrée, acidifiée et diluée souvent avec un facteur de 10 (Bessaies-Bey et al., 2016; Bey et al., 2014; Ferrari et al., 2010). Pour assurer une acquisition juste et fiable, souvent cinq mesures de TOC sont faites. Les deux premières ne sont pas retenues et seules les trois suivantes sont utilisées pour faire la moyenne et obtenir la valeur de TOC de l'échantillon (Baltrus & LaCount, 2001; Ferrari et al., 2010). La quantité de polymère adsorbée aux grains de ciment est calculée avec la formule de l'équation (1.2) tirée de l'étude de H. Tan et al. (2017). La masse de ciment et le volume d'eau ajoutés au mélange sont compris dans le calcul, car leurs quantités ont une influence sur la mesure du TOC (Yoon & Kim, 2018).

$$\text{Quantité adsorbée} = V \times (C_0 - C) / m \quad (1.2)$$

Où V est le volume d'eau ajouté dans le mélange (mL), C_0 la concentration de polymère ajoutée au mélange (g/L), C la concentration de polymère contenue dans la solution poreuse mesurée par le TOC (g/L) et m la masse de ciment ajouté au mélange (g).

À l'issue de ces calculs, deux types de graphiques peuvent être tracés. Le premier est la quantité de superplastifiant adsorbée en fonction de son dosage comme sur la Figure 1.12. Il est également intéressant de tracer la valeur du TOC en fonction de la valeur adsorbée (Figure 1.13).

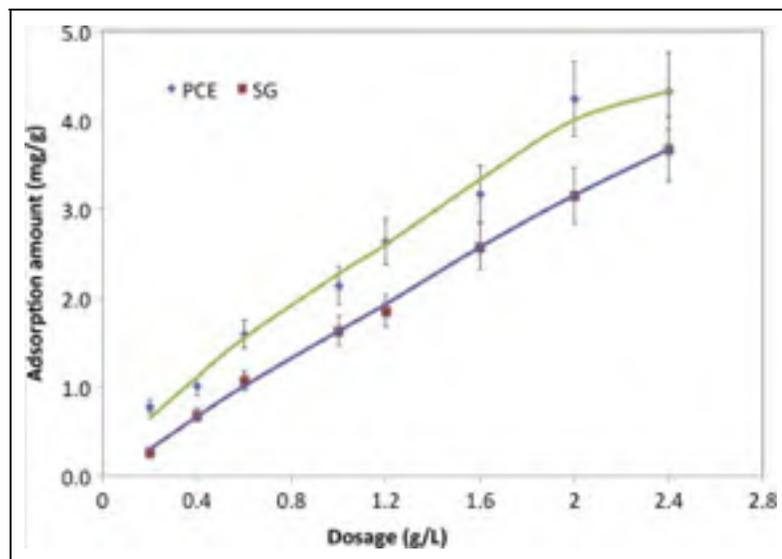


Figure 1.12 Exemple de graphique sur la quantité de polymère adsorbée en fonction du dosage
Tirée de H. Tan et al. (2017)

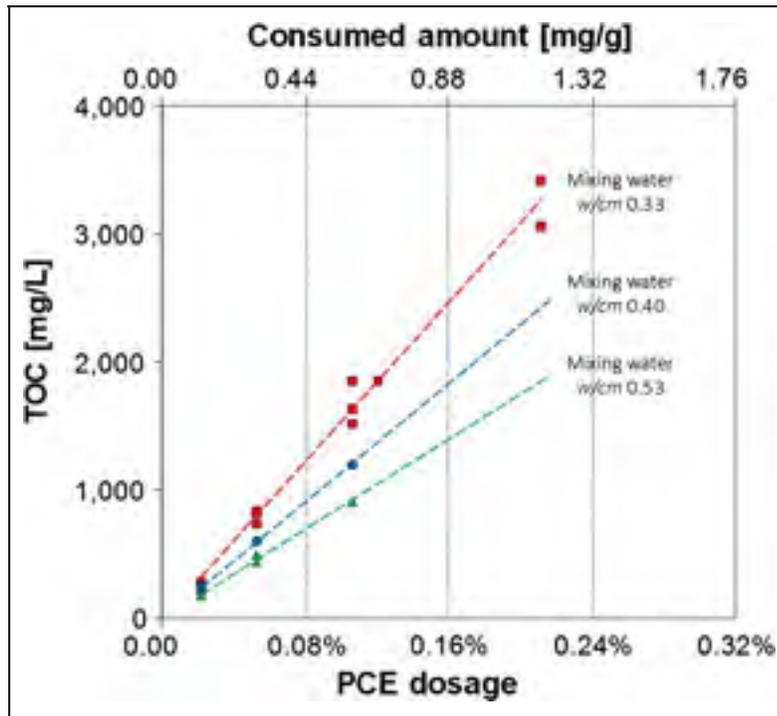


Figure 1.13 Exemple de graphique mettant en relation le dosage d'adjuvant, le TOC et la quantité de polymère adsorbée
Tirée de Yoon et Kim (2018)

1.6 Tests de compression

Les études sur des pâtes cimentaires peuvent souvent être étendues avec des tests sur des mortiers notamment par des essais de compression. Lors d'une étude sur l'influence des superplastifiants sur l'hydratation du ciment, des similarités ont été trouvées entre les résultats. Des corrélations peuvent être établies entre les tests de compression sur les mortiers et les analyses précédemment présentées effectuées sur des pâtes cimentaires (Leemann et al., 2011). La mise en place du matériau à l'état frais est normée par l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Elle définit la procédure de mélange (ASTM C305-14), l'essai d'étalement à effectuer sur les mortiers à l'état frais (ASTM C1437-15), la mesure de la masse volumique (ASTM C185) ainsi que les procédures à suivre pour les essais de compression (ASTM C109/109M-16A) (ASTM International, 2014, 2015a, 2016). Pour mettre en place la pâte dans les moules pour les essais de compression, elle doit avoir la même ouvrabilité, quels que soient les ajouts et les quantités des composants mélangés. Ce paramètre est primordial pour assurer

une homogénéité des cubes dans leur mise en place notamment en termes de compactage (Ambroise, Maximilien, & Pera, 1994).

1.7 Résumé de la revue de littérature

Cette revue de littérature présente les enjeux des ajouts d'adjuvants dans des matériaux cimentaires pour modifier leurs propriétés tant à l'état frais qu'à l'état durci. Pour mesurer et comprendre leur action, des mesures sur la solution poreuse et de la calorimétrie permettent d'analyser et d'identifier leur influence sur l'hydratation du ciment. Des essais mécaniques tels que la rhéologie auraient permis d'identifier leur efficacité sur l'ouvrabilité et les modifications engendrées sur les propriétés à l'état frais. Enfin, pour connaître l'influence des adjuvants sur la chimie du ciment, la rhéologie de la pâte à l'état frais et sur la pâte à l'état durci, des essais sur des matériaux cimentaires sont nécessaires.

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude sont présentés dans cette section du chapitre. Ils comprennent le ciment, le sable ainsi que les adjuvants à savoir le superplastifiant, l'agent modificateur de viscosité, les inclusions de C-S-H, les nanoargiles et l'accélérateur.

2.1.1 Le ciment

Le ciment utilisé est un ciment Portland de type à usage général (GU) provenant de Ciment Québec. Sa composition minéralogique a été obtenue par DRX et est reportée dans le Tableau 2.1. La granulométrie des particules de ciment est tracée en Figure 2.1.

Tableau 2.1 Composition minéralogique du ciment obtenu par des mesures de DRX

Phases du ciment	% (m/m)
C ₃ S	64,25
C ₂ S	8,55
C ₄ AF	8,29
Anhydrite	4,19
Calcite	3,20
C ₃ A cubique	2,86
C ₃ A orthorhombique	2,29
Bassanite	2,14
Périclase	1,74
Chaux libre	0,99
Arcanite	0,82
Portlandite	0,46
Quartz	0,13
Gypse	0,08

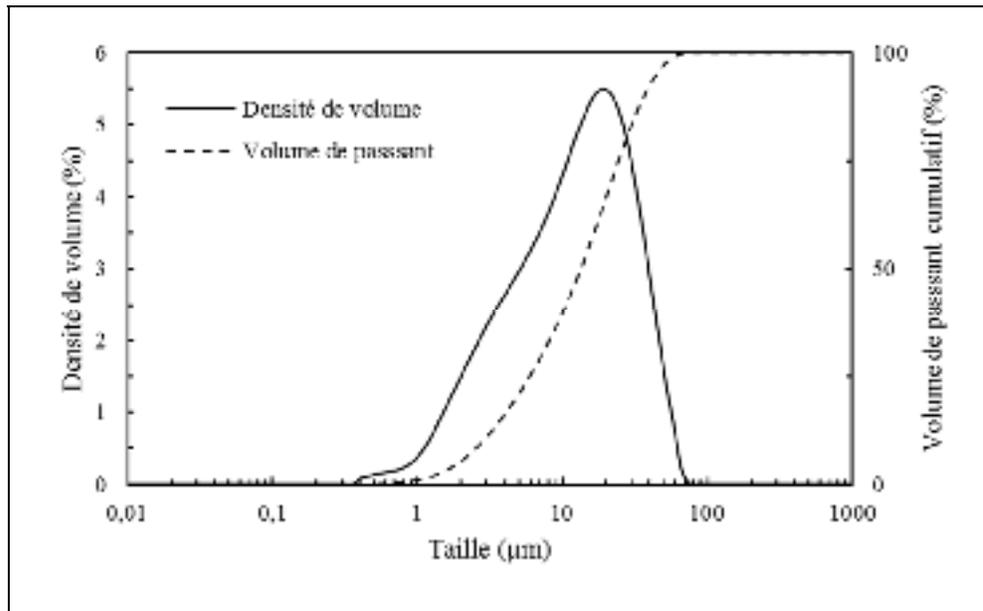


Figure 2.1 Distribution granulaire du ciment utilisé

2.1.2 Les adjuvants

Les compositions chimiques des formulations d'adjuvants utilisés en construction sont tenues sous secrets professionnels d'entreprises, souvent multinationales. Il est donc difficile d'obtenir la liste des produits chimiques purs. C'est pourquoi l'étude a été effectuée avec des adjuvants commerciaux dont les compositions complètes sont inconnues.

Le superplastifiant employé est de type polycarboxylate (SP) du fournisseur BASF commercialisé sous le nom de MasterGlenium^{MD} 7500. Il est utilisé pour améliorer la fluidité du mélange et il a la capacité d'augmenter la résistance en compression au jeune âge. Le pourcentage de solide de l'adjuvant ainsi que la taille des molécules contenues dans le polymère se trouve respectivement dans le Tableau 2.2 et la Figure 2.2. Ces deux informations sont répertoriées pour chacun des adjuvants liquides de cette étude.

L'agent modificateur de viscosité provient de BASF également et est appelé MasterMatrix^{MD} VMA 362. Il est incorporé pour stabiliser les pâtes cimentaires tout au long de leur mise en place. Ils permettent d'éviter la ségrégation des particules de tailles différentes ce qui est

notamment le cas lorsque des quantités extrêmes d'adjuvants sont incorporées dans les matériaux cimentaires (Leemann & Winnefeld, 2007). C'est pourquoi les mélanges de VMA contiennent tous la plus haute quantité de SP étudiée pour contrer les effets de ressuage et de ségrégation.

L'adjuvant contenant les particules de C-S-H est le Master X-Seed 55^{MD} du fournisseur d'adjuvant BASF. Les inclusions de C-S-H (X) améliorent l'hydratation du ciment et de la matrice dans laquelle se trouvent les particules. Elle rend également le mélange plus fluide et développe la résistance des matériaux au jeune âge, mais aussi au long terme.

L'accélérateur (A) est le MasterSet[®] FP 20 de BASF, composé de nitrate de calcium sans chlorure. C'est un accélérateur de prise qui augmente les résistances en compression du matériau une fois durci. Il a également une action réductrice d'eau ce qui améliore sa maniabilité lorsqu'il est encore frais.

Les pourcentages de solide des quatre adjuvants liquides présentés précédemment ont été déterminés selon la norme ASTM C494-C494M-17 (ASTM International, 2017a). La procédure consiste à extraire l'eau contenue dans l'adjuvant en le chauffant à 105°C pendant une période de temps donnée. Elle permet d'ajuster la quantité d'eau à ajouter à un mélange en tenant compte de celle contenue dans l'adjuvant liquide. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.2 ainsi que leur masse volumique tirée de leurs fiches techniques.

Tableau 2.2 Propriétés des adjuvants liquides

Adjuvants	Pourcentage de résidu solide après séchage (%)	Densité
SP	23,8	1,05
VMA	1,1	1,002
X	29,4	1,12
A	47,7	1,35

La taille des molécules présentes dans chaque adjuvant liquide a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DLS pour Dynamic Light Scattering en anglais) et les analyses obtenues sont reportées dans la Figure 2.2. Pour ces analyses, de l'adjuvant liquide a été dilué dans de l'eau distillée sans facteur de dilution précis puis analysé depuis un Zetasizer Nano S90 de Malvern. Cet appareil ne permet pas de régler l'angle de réception de la lumière en fonction de l'émission. Cette configuration permet un angle unique de 90° alors que les articles portant sur ce type d'analyse reportent un angle de 173° (Bessaies-Bey et al., 2016; Hot et al., 2014). La distribution d'intensité en fonction de la taille des particules a été relevée cinq fois de manière indépendante en ne considérant que les trois dernières pour tracer les graphiques. Cela permet d'assurer une bonne fiabilité des données obtenues. Il est clairement identifiable que dans le cas du SP, la molécule est homogène alors que dans le cas du VMA et du X, deux tailles de molécules sont facilement identifiables. Pour l'adjuvant accélérateur, la répartition dimensionnelle des molécules est plus complexe.

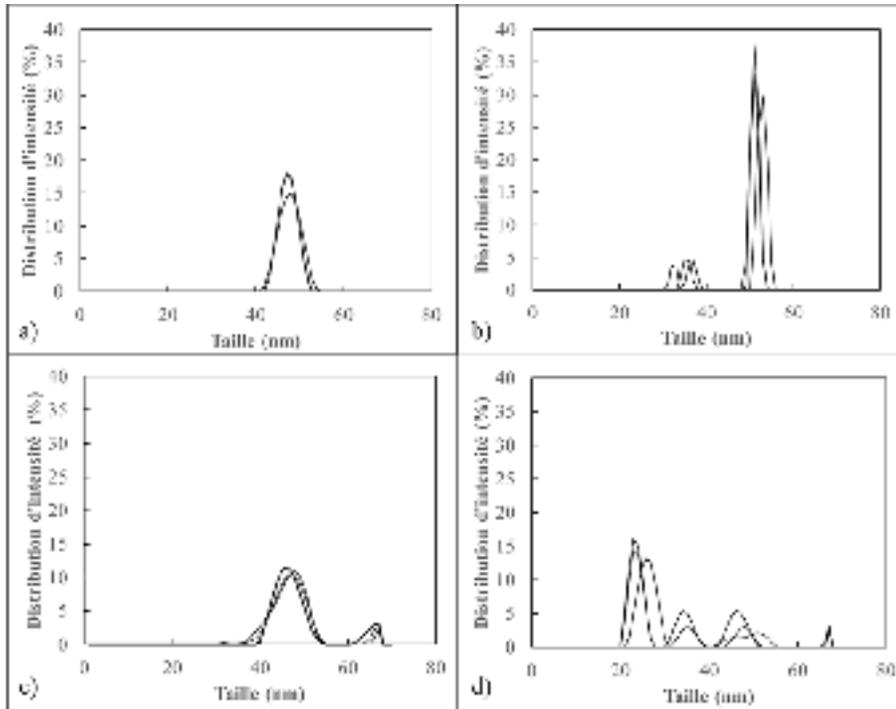


Figure 2.2 Distributions des intensités obtenues par DLS pour a) le SP, b) le VMA, c) le X et d) le A avec trois répliques

Les nanoargiles (NC) sont utilisées en qualité de stabilisateur de pâte. Elles proviennent de BYK et sont commercialisées sous le nom de Laponite. Contrairement aux autres adjuvants, celui-ci est sous forme de poudre. Ce sont des particules de laponite sous forme de couches synthétiques constituées d'acide salicylique, sel de lithium, sodium et magnésium (Neumann & Sansom, 1970). Cela permet à la nanoargile de se comporter comme un gel lorsqu'elle est mélangée à de l'eau. Sa surface spécifique est de 370 m²/g, sa masse volumique apparente de 1 kg/cm³ et sa densité est de 2,53 g/cm³.

Les rapports d'adjuvants utilisés dans le cadre de cette étude ont été déterminés en fonction des recommandations du fabricant d'adjuvant (Tableau 2.3). La valeur basse ainsi que la valeur haute de la fourchette donnée ont été choisies ainsi qu'une valeur au centre pour étudier le comportement des pâtes cimentaires, quelle que soit la concentration d'adjuvant. Pour ce qui est de la nanoargile, aucune recommandation n'était établie sachant que sa principale utilisation n'est pas dans des matériaux cimentaires. Les proportions ont été déterminées aux vues des études présentes dans la littérature. Les rapports d'adjuvants sont présents dans le tableau suivant.

Tableau 2.3 Proportions d'adjuvants étudiées

Adjuvants	Recommandations du fabricant (mL/100 kg)	Équivalence des recommandations (% m_{adjuvants secs}/m_{ciment})	Proportions étudiées (% m_{adjuvants secs}/m_{ciment})	Proportions étudiées (mL/100 kg)
SP	130 – 975	0,25 – 1,11 %	0,25 / 0,50 / 0,75	131 / 263 / 394
VMA	130 - 910	0,023 – 0,052 %	0,02 / 0,035 / 0,05	227 / 587 / 947
X	260 - 980	0,61 – 1,38 %	0,6 / 1,0 / 1,3	255 / 708 / 921
NC	-	-	1,0 / 2,0 / 3,0	40 / 79- / 119
A	325 - 1950	1,24 – 4,465 %	1,25 / 3,00 / 4,50	328 / 1048 / 1965

2.1.3 Le sable

Le sable utilisé dans cette étude est du sable local appelé sable Ottawa. Il est conforme à la norme ASTM C778-17 sur la standardisation des sables standard dont la répartition granulaire est principalement répartie entre 600 μm et 150 μm (ASTM International, 2017b). Sa densité relative est de 1,65 et la taille maximale nominale des grains est de 1,25 millimètre.

2.2 Méthodes

Dans cette section, les méthodologies mises au point pour la réalisation des essais de calorimétrie, des analyses de solution poreuse et des tests de résistance en compression des mortiers sont présentées. La méthode définie pour la réalisation des essais de rhéologie est développée en ANNEXE I.

2.2.1 Mesures de calorimétrie

L'acquisition des données de calorimétrie est effectuée avec le TAM Air calorimètre isotherme de TA Instrument. Les mélanges de pâtes cimentaires sont réalisés à l'extérieur de la machine et disposés dans l'appareil 15 minutes après le premier contact entre l'eau et le ciment. Cette préparation permet de mélanger des plus grandes quantités et de manière plus rigoureuse pour obtenir une pâte homogène. Les proportions des composants incorporés pour ces essais sont répertoriées dans le Tableau 2.4. Les quantités mélangées ont été calculées pour avoir suffisamment de pâtes à incorporer dans l'ampoule du calorimètre, estimée aux alentours de sept grammes. Cette masse doit avoir une capacité calorifique égale à l'ampoule de référence remplie de sable Ottawa comprise entre 9,728 et 14,592 J/K.

Tableau 2.4 Quantités des composants des mélanges de calorimétrie

Adjuvant	Proportion d'adjuvant (g/g)	Ciment (g)	Eau (g)	Adjuvant liquide (g)
SP	0,25	20	7,84	0,21
	0,50	20	7,68	0,42
	0,75	20	7,52	0,63
VMA	0,02 0,75 SP	20	7,16	0,36 0,63
	0,035 0,75 SP	20	6,89	0,64 0,63
	0,05 0,75 SP	20	6,62	0,91 0,63
X	0,6	20	7,71	0,41
	1,0	20	7,52	0,68
	1,3	20	7,38	0,88
NC	1,0	20	8,00	0,20
	2,0	20	8,00	0,40
	3,0	20	8,00	0,60
A	1,25	20	7,73	0,52
	3,00	20	7,34	1,26
	4,50	20	7,01	1,89

Comme pour les préparations de solutions poreuses, un protocole de mélange est adopté pour les ajouts instantanés d'adjuvants et les ajouts retardés présentés en Figure 2.3. Le chronomètre est lancé dès le premier contact entre le ciment et l'eau. Dans le cas de l'ajout initial, tous les composants sont ajoutés simultanément puis sont agités pendant 1 minute et 30 secondes à une vitesse de 2000 tr/min pour obtenir un mélange homogène. Ensuite, le tube mélangeur est fermé puis lorsque le chronomètre affiche dix minutes, une seconde phase de mélange similaire à la première est lancée. En ce qui concerne l'ajout retardé, le ciment et 80% de l'eau de gâchage sont mélangés pour la première phase d'homogénéisation. Dix minutes plus tard, l'adjuvant et le reste de l'eau sont incorporés puis homogénéisés avec la seconde phase de mélange. Cette dernière permet à l'ajout initial d'obtenir le même historique de pâte et une hydratation similaire que l'ajout retardé.

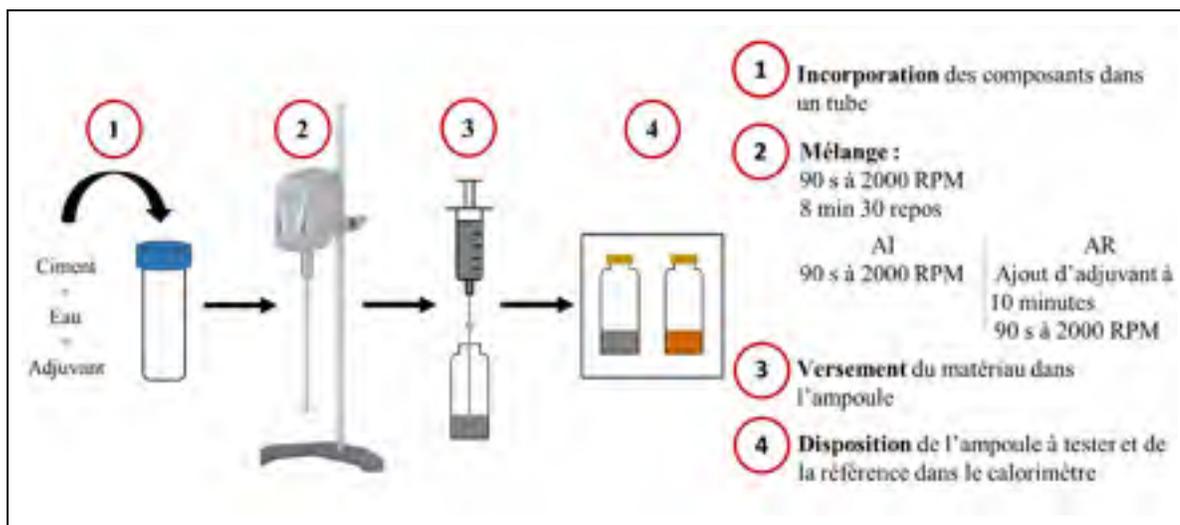


Figure 2.3 Procédé de mélange pour la calorimétrie

Une fois le protocole de mélange réalisé, la pâte est versée dans une seringue pour faciliter l'insertion du matériau dans l'ampoule. Une masse de sept grammes est incorporée puis l'ampoule est scellée avant de la mettre dans le calorimètre. L'acquisition est instantanément lancée et l'enregistrement du flux de chaleur est relevé pendant sept jours.

2.2.2 Préparation des solutions poreuses

L'ensemble des pâtes cimentaires et des mortiers est effectué avec de l'eau déminéralisée pour éviter des phénomènes chimiques complexes induisant des résultats non cohérents. Les mélanges cimentaires pour les solutions poreuses sont tous effectués avec un rapport eau/ciment de 0,40. Pour n'assurer aucune contamination venant de l'eau, il est préférable de n'utiliser que de l'eau nano filtrée pour l'ensemble des études en laboratoire sur des adjuvants. L'eau contenue dans les adjuvants liquides est comprise dans l'eau de gâchage pour obtenir une quantité d'eau totale contenue dans la pâte constante. Les quantités pour chaque mélange sont répertoriées dans le Tableau 2.5. La quantité d'eau indiquée est la totalité de l'eau de gâchage. Dans le cas d'un ajout retardé, la quantité d'eau au début du mélange est de 80% de l'eau totale. Les 20 % restants sont ajoutés avec l'adjuvant, dix minutes après l'ajout. Les quantités des matériaux ajoutés au mélange sont moins importantes pour l'adjuvant accélérateur, car trois points dans le temps ont été effectués contre six pour les autres.

Tableau 2.5 Quantités des composants des mélanges pour les solutions poreuses

Adjuvant	Proportion d'adjuvant (% g/g)	Ciment (g)	Eau (g)	Adjuvant (g)
SP	0,25	800	313,6	8,4
	0,50	800	307,2	16,8
	0,75	800	300,8	25,2
VMA	0,02 0,75 SP	800	286,4	14,5 25,2
	0,035 0,75 SP	800	275,6	25,5 25,2
	0,05 0,75 SP	800	264,8	36,4 25,2
X	0,6	800	308,5	16,3
	1,0	800	300,8	27,2
	1,3	800	295,0	35,4
NC	1,0	800	320,0	8,0
	2,0	800	320,0	16,0
	3,0	800	320,0	24,0
A	1,25	400	154,5	10,5
	3,00	400	117,5	25,2
	4,50	400	112,2	37,7

Pour préparer les mélanges cimentaires, un processus de mélange est adopté pour l'ajout initial d'adjuvant et un autre pour l'ajout retardé, comme présenté sur la Figure 2.4. L'ajout initial est également appelé par ajout instantané pour le reste de ce mémoire. Ils ont été basés sur des études portant sur les ajouts simultanés et retardés d'adjuvant, mais aussi d'études portant sur l'impact des adjuvants lors de leur ajout dans un mélange cimentaire (Bessaies-Bey et al., 2016; Caruso et al., 2016; Fernández-Alttable & Casanova, 2006).

Dans le premier cas, l'adjuvant est mélangé à l'eau puis le ciment est versé dans le bol mélangeur pendant 30 secondes avec une vitesse de rotation de 100 tr/min avec un mélangeur VELP. Puis la pâte est mélangée pendant une minute à 2000 tr/min. S'en suit un repos de la pâte pour une minute en grattant les amas de pâte non mixés sur les bords du bol. Enfin, la pâte

est à nouveau mélangée pour 1 minute et 30 secondes. Une fois le mélange terminé, le matériau est versé dans des tubes de centrifugation de 50 mL. Pour ce qui est des mélanges d'ajouts retardés, le ciment est versé dans l'eau avec une vitesse du bras mélangeur de 100 tr/min pendant une durée de 30 secondes. Puis la vitesse de rotation est augmentée à 2000 tr/min pour une durée d'une minute. La pâte est ensuite grattée puis laissée au repos jusqu'à atteindre dix minutes au chronomètre lancé lors du premier contact entre l'eau et le ciment. L'adjuvant est incorporé au mélange qui va de nouveau être agité à 2000 tr/min pour 1 minute et 30 secondes. L'échantillonnage se fait de la même manière que pour l'adjuvant initial. Toute la pâte du mélange est versée dans les tubes en attendant leur moment de centrifugation et d'analyse. La première mesure est réalisée cinq minutes après l'ajout de l'adjuvant.

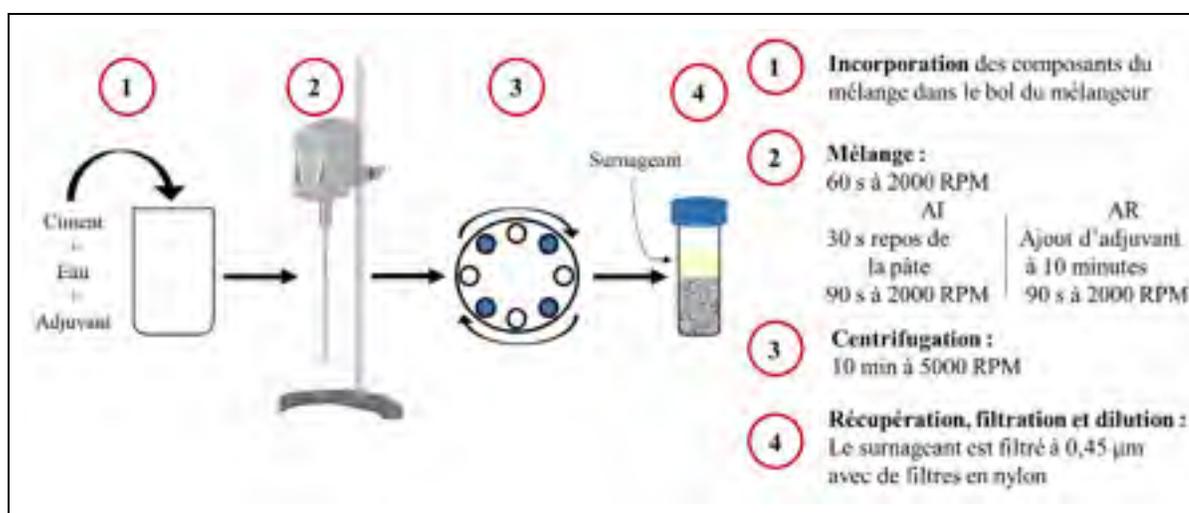


Figure 2.4 Procédé de mélange pour les solutions poreuses

Six points de mesure dans le temps sont effectués pour chacun des mélanges soit à 5, 15, 30, 45, 60 et 90 minutes après l'ajout d'adjuvant dans le mélange. Ce temps est comptabilisé à partir du moment où la centrifugeuse est lancée. Afin de suffisamment séparer la phase liquide des grains solides, la pâte est centrifugée à 5000 rpm pendant dix minutes. Lorsque la phase de séparation est terminée, les tubes sont immédiatement récupérés et le surnageant est récupéré dans une seringue de 15 mL. Il est ensuite filtré avec des filtres en nylon de 0,45 µm. La solution poreuse est ensuite divisée en trois parties pour les déterminer sa composition comme illustrée sur la Figure 2.5. Ces analyses sont expliquées dans les parties suivantes.

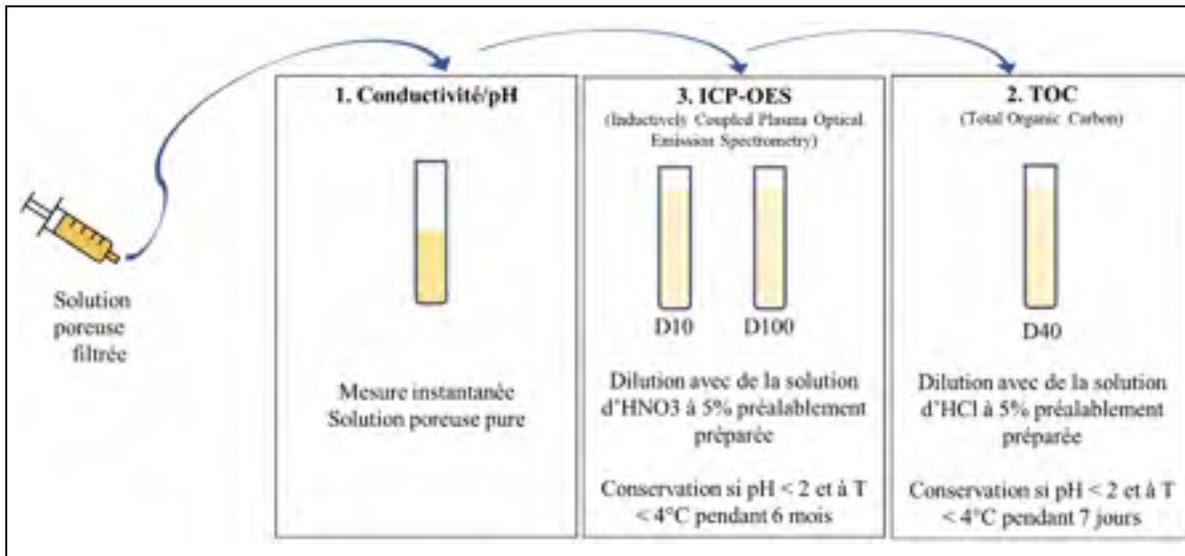


Figure 2.5 Répartition de la solution poreuse pour les analyses

2.2.3 Analyses instantanées de la solution poreuse

Les mesures instantanées sur la solution poreuse non diluée sont la conductivité et le pH. La sonde de conductivité est préalablement calibrée avec une solution de calibration de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ préalablement préparée en mélangeant du chlorure de potassium (KCl) à de l'eau distillée.

Le pH est mesuré avec une électrode calibrée avant la fabrication des mélanges afin d'obtenir des valeurs fiables. Une sonde adaptée pour les pH élevés est utilisée. Concernant la calibration de la sonde pH, trois solutions sont utilisées. Une solution tampon normalisée avec un pH de 12,00 est utilisée pour le premier point, puis deux autres solutions avec des pH de 13,02 et 14,05 ont été réalisées en ajoutant un quantité d'hydroxyde de potassium (KOH) à de l'eau distillée évaluée à l'aide du logiciel GEMS-PSI. L'exactitude du pH des solutions de calibration a ensuite été contrôlée par titration avec une solution de HCl. Dans la littérature, les solutions de calibration fraîchement préparées sont recommandées (Vollpracht et al., 2016).

Sachant que ces deux analyses sont effectuées avec des sondes différentes sur la même solution, la conductivité est effectuée en premier pour polluer le moins possible la seconde

mesure. Elles sont acquises sur la phase liquide de la pâte cimentaire après avoir prélevé les quantités nécessaires pour les dilutions d'ICP-OES et de TOC. Un volume minimum de cinq millilitres de surnageant est requis pour effectuer ces deux acquisitions.

2.2.4 Analyses par ICP-OES

Après filtration du surnageant, un millilitre de solution pure est prélevé pour faire les analyses à l'ICP-OES. Il est dilué avec un facteur de 1:10 pour permettre de mesurer les éléments présents en faible quantité dans la solution comme l'aluminium et le silicium. Ensuite, un millilitre de cette solution est prélevé pour obtenir une solution diluée de 1:100 afin d'acquérir des valeurs sur les éléments ayant de fortes concentrations. Toutes les dilutions pour ce type d'analyses sont effectuées avec solution acidifiée contenant 5% d'acide nitrique (HNO_3). Elle permet d'abaisser le pH du liquide en dessous de 1 permettant ainsi de le conserver au réfrigérateur le temps des analyses. Dans cette étude, tous les échantillons sont conservés à une température de 4°C et les analyses ont été effectuées en deux jours consécutifs. L'appareil utilisé pour faire les analyses de spectrométrie à plasma à couplage inductif est le 5110 ICP-OES d'Agilent. Des solutions de calibrations préalablement préparées permettent de calibrer l'appareil pour tous les éléments à mesurer. Tous les 12 échantillons, une solution de calibration est choisie aléatoirement pour permettre de vérifier si la calibration n'a pas bougé au fil des mesures. Plusieurs longueurs d'onde ont été mesurées pour chaque élément, mais pour les analyses des résultats seules certaines d'entre elles sont retenues. Ce choix est porté sur des études analysant les solutions poreuses des pâtes cimentaires ainsi que sur la pertinence et la fiabilité des valeurs (Tableau 2.6). Les limites de quantification associées aux longueurs d'ondes mesurées sont présentes au Tableau-A II-1

Tableau 2.6 Longueurs d'onde utilisées pour les analyses d'ICP-OES

Éléments	Longueurs d'onde (nm)
Al	396,152
Ca	422,673
Fe	238,204
K	766,491
Na	589,592
S	181,972
Si	251,611

2.2.5 Mesures du carbone total organique

Pour préparer les échantillons pour l'analyse de TOC (pour total organic carbon en anglais), 2 mL de surnageant sont prélevés puis dilués avec un facteur de 1:25. La solution de dilution contient un ratio de 5% d'acide chlorhydrique (HCl) afin d'acidifier l'échantillon pour pouvoir le conserver jusqu'à l'analyse. Les échantillons ont été conservés au congélateur à une température de -3°C puis ont été analysés par l'appareil analytique. Les solutions sont sorties 12 h avant les tests pour leur permettre d'être à température ambiante. L'ensemble des solutions d'un mélange ont été mesurées dans la même journée. L'appareil utilisé pour déterminer la concentration en carbone total est le TOC-Vsh de Shimadzu. Pour le calibrer, il suffit de préparer une solution de calibration à base de biphtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) et l'appareil fait ses propres dilutions pour effectuer sa courbe de calibration. Dans cette étude, une solution de 750 mg/L de concentration en carbone total a été préparée et à partir de cette dernière, cinq dilutions ont été réalisées par l'appareil. Concernant les analyses des solutions, une quantité est versée dans les fioles d'analyses puis trois gouttes d'acide phosphorique concentré à 20% sont incorporées. Une fois le mélange des deux liquides effectués, l'échantillon est dégazé en injectant de l'azote dans la solution pendant 45 secondes pour permettre d'enlever tout le carbone inorganique. Enfin, le tuyau reliant l'échantillon à l'appareil est plongé dans la solution et trois valeurs sont acquises pour pouvoir en faire la moyenne et obtenir la valeur finale de TOC. Enfin, il est nécessaire de déterminer la quantité

de TOC contenue dans une solution extraite d'une pâte cimentaire sans adjuvant (référence) afin d'en déduire l'influence des adjuvants sur cette valeur.

Une fois que la valeur de TOC apportée par l'adjuvant seulement est déterminée, le calcul de la quantité de polymère adsorbée dans le cas d'ajout de superplastifiant est effectué. La quantité adsorbée est obtenue en soustrayant la valeur de TOC mesurée sur les solutions poreuses de mélanges cimentaires à la quantité de TOC ajoutée avec l'adjuvant. Cette dernière valeur est déterminée en diluant du superplastifiant dans de l'eau distillée avec des facteurs de dilution différents pour effectuer une courbe de calibration.

L'équation (1.2) utilisée dans l'étude de Govin et al. (2019) portée sur les superplastifiants, permet de calculer la quantité de polymère adsorbée aux grains de ciment. Ces calculs ont été effectués sur les données de cette étude, mais les résultats ne sont pas pertinents pour être présentés.

2.2.6 Tests en compression

Afin d'assurer une conformité pour les résultats de compression des échantillons de mortiers, la procédure de mélange de la norme ASTM C305 est adoptée. Pour chaque mesure, trois cubes de 50 millimètres de côté sont mis en place. Concernant la disposition du matériau dans les moules, il est primordial qu'il ait toujours la même consistance pour assurer une cohérence des données. Pour assurer une ouvrabilité similaire pour tous les mélanges, le matériau doit avoir une valeur d'étalement de 110 ± 5 (ASTM International, 2016). Pour y parvenir, quelle que soit la proportion d'adjuvant ajouté, la quantité d'eau diffère selon les mélanges pour maintenir l'étalement requis constant (Ambroise et al., 1994; Kanchanason & Plank, 2018).

Cependant une attention particulière a été portée quant à ce choix, car le rapport eau/ciment qui est maintenu constant le plus possible pour les proportions d'un adjuvant pour pouvoir les comparer. Pour chacun des mélanges, ce rapport est constant entre l'ajout initial et l'ajout

retardé. Les rapports eau/ciment choisis sont rapportés dans le Tableau 2.7. Pour les quantités de sable et de ciment, elles ont été choisies en accord avec la norme ASTM C109/C109M.

Tableau 2.7 Rapports eau/ciment utilisés pour les mortiers à étalement constant de 110 ± 5

Identification du mélange	Rapport eau/ciment
REF	0,485
SP 1	0,45
SP 2	0,44
SP 3	0,43
SPVMA 1	0,46
SPVMA 2	0,47
SPVMA 3	0,48
X 1	0,55
X 2	
X 3	
NC 1	0,55
NC 2	
NC 3	

Les cubes sont démoulés à un jour puis conservés en chambre humide à température de 20°C et d'humidité à 97,5% jusqu'au jour de leur test. Des essais de compression sont effectués à 1, 3, 7 et 28 jours pour pouvoir observer leurs montées en résistance au jeune âge. Ils sont comprimés à l'aide d'une presse hydraulique avec une vitesse de charge de 1 kN par seconde.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats d'analyse de l'influence d'ajout instantané d'adjuvant puis dix minutes après le premier contact eau/ciment sont reportés et argumentés dans ce chapitre. En premier lieu les essais de calorimétrie sont présentés pour analyser l'hydratation du ciment. Puis les analyses de solution poreuse sont commentées afin de suivre l'évolution de la conductivité et de la présence d'ions mesurées par ICP. Enfin, les résultats de résistance en compression sont présentés et discutés. Les résultats sont présentés par méthode d'analyse par adjuvants. Le résumé des résultats est à la fin du chapitre.

3.1 Calorimétrie

La calorimétrie isotherme est un essai permettant d'avoir des informations de base concernant l'hydratation du ciment en mesurant le flux de chaleur produit par la pâte. Il est évident que les adjuvants ont une influence notable sur les phases créées par l'hydratation du ciment.

3.1.1 Mélange cimentaire sans adjuvant

Une pâte cimentaire de référence est préparée avec un rapport eau/ciment de 0,40. Les résultats de flux de chaleur dégagée par l'échantillon au cours de l'essai sont présents en Figure 3.1. Pour l'ensemble des pâtes cimentaires, les mélanges sont effectués à l'extérieur des ampoules et introduits dans le calorimètre 17 minutes, en moyenne, après le premier contact entre l'eau et le ciment. Ce protocole implique que l'acquisition du maximum lié à la dissolution des ions se produisant durant les premières minutes ne soit pas enregistrée. La fin de ce maximum et le début de la période de dormance sont donc estimés au début de l'acquisition du flux de chaleur (au zéro de l'axe des abscisses).

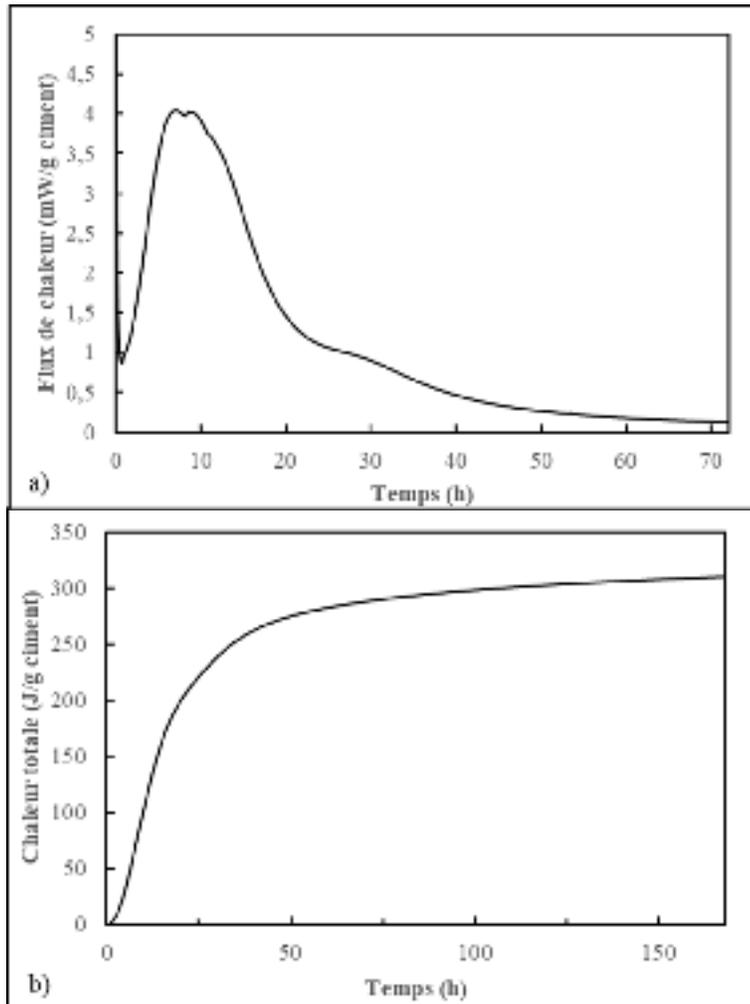


Figure 3.1 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée pour la pâte cimentaire ne contenant aucun adjuvant

Le mélange de référence ne contenant aucun adjuvant indique une période dormante associée à une production de chaleur faible jusqu'à 90 minutes (1,5 h). Ensuite, une importante augmentation de flux de chaleur est relevée jusqu'à atteindre un maximum après sept heures d'hydratation du ciment. Ce phénomène est principalement dû à l'hydratation de l'alite se transformant en C-S-H (Bullard et al., 2011). Un second maximum se distingue comme un décrochement autour des 9,8 heures suivant l'hydratation ce qui peut se référer à la consommation des sulfates de calcium et de la réaction des phases de C₃A. Par la suite, le flux de chaleur décroît lentement pendant la phase cinq de l'hydratation pour atteindre une valeur faible et stable à partir de 65 heures.

3.1.2 Superplastifiant (SP)

En plus de l'amélioration de l'ouvrabilité des matériaux cimentaires, les superplastifiants ont une influence sur l'hydratation du ciment qui n'est pas négligeable. Les courbes de calorimétrie pour des pâtes cimentaires avec différents dosages de SP (0,25%, 0,50% et 0,75% par masse de ciment) par ajout initial et retardé sont présentées en Figure 3.2. Pour simplifier l'analyse des résultats, les données importantes sont répertoriées dans le Tableau 3.1.

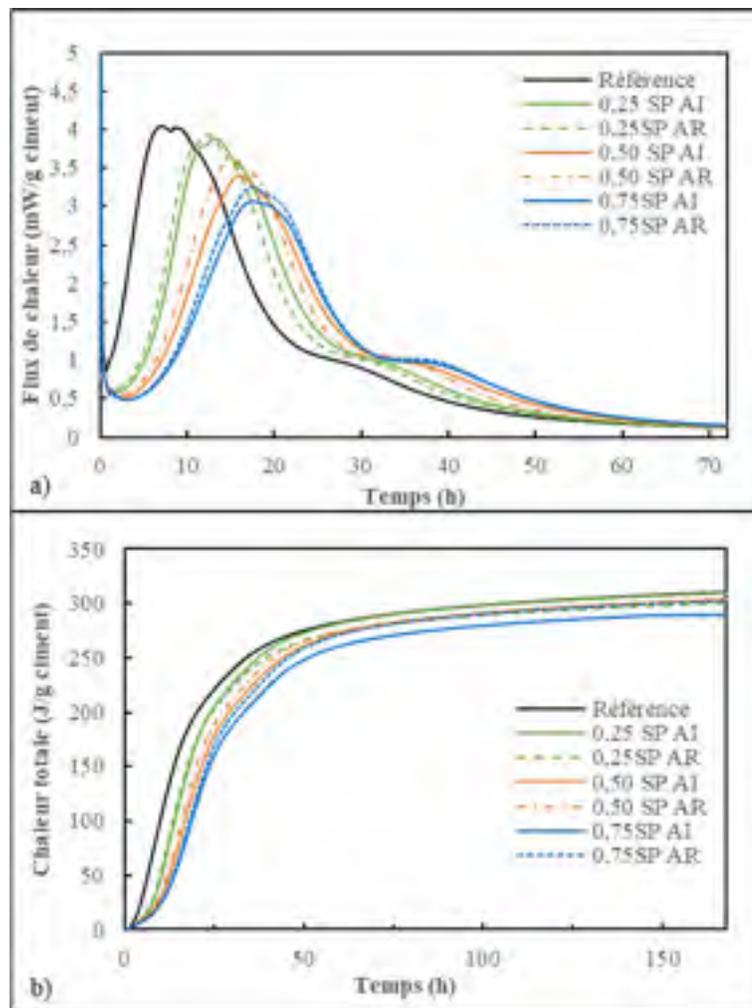


Figure 3.2 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajouts de superplastifiant (SP)

Tableau 3.1 Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant du superplastifiant (SP)

	Durée de la période dormante (h)	Flux de chaleur maximum (mW/g)	Temps du maximum flux de chaleur (h)	Chaleur totale dégagée après sept jours (J/g)
Référence	1,5	4,04	7,0	310,5
0,25 SP AI	3,5	3,88	12,0	309,7
0,25 SP AR	3,2	3,93	12,5	300,3
0,50 SP AI	5,0	3,40	16,2	303,8
0,50 SP AR	4,7	3,63	15,2	302,7
0,75 SP AI	7,0	3,07	17,1	289,4
0,75 SP AR	6,5	3,25	17,5	302,4

Pour l'ensemble des courbes, l'ajout de SP retarde l'hydratation du ciment par rapport à une pâte cimentaire ne contenant aucun adjuvant. En général, l'ajout de SP de type PCE affecterait particulièrement l'hydratation des phases d'alite ce qui entraîne un retard dans l'hydratation du ciment (Winnefeld, Becker, Pakusch, & Gotz, 2007). Dans le cas où le SP est initialement ajouté au mélange, plus le dosage est important, plus la période de dormance est longue et constatée à 3,5 h, 5 h et 7 h avec l'ajout de 0,25%, 0,50% et 0,75% respectivement. Ces observations relatent clairement l'augmentation de la phase dormante lors de l'augmentation du pourcentage de SP dans le mélange cimentaire. Le premier maximum de flux de chaleur et la chaleur totale correspondante diminuent avec le pourcentage de SP ce qui est principalement originaire de l'adsorption des molécules de SP aux grains de ciment ce qui peut entraîner un retard dans les échanges entre l'eau et les éléments présents à la surface des grains de ciment (Kong et al., 2016; J Plank & Winter, 2008). De plus, les maximums principaux apparaissant durant la phase trois et quatre (introduites en section 1.4.1) semblent plus larges avec des dosages en SP que la pâte cimentaire de référence ce qui accroît également avec le pourcentage d'adjuvant. De même, le temps entre la réaction des C_3S (phase trois) et celle des C_3A (phase 4) augmente avec le pourcentage de SP contenue dans la pâte. L'origine de cette observation peut être liée avec la consommation de sulfate de calcium qui est prolongé avec l'ajout de SP (Juenger, Winnefeld, Provis, & Ideker, 2011). Il est également important de souligner qu'avec l'augmentation du pourcentage de SP, le flux de chaleur durant la période dormante décroît

sans pour autant atteindre le zéro. Cela signifie que les réactions relatives à l'hydratation continuent à se produire, mais à une intensité de plus en plus faible suivant le pourcentage de SP ajouté (Marchon, 2016). Lorsque de superplastifiant est ajouté dix minutes après le premier contact entre l'eau et le ciment, le maximum apparaît plus tôt que dans le cas d'ajout instantané des pourcentages de SP respectifs. Concernant la courbe de la chaleur totale dégagée, les mélanges dans les cas d'ajouts retardés ont des augmentations d'énergie plus rapides que les ajouts instantanés de superplastifiant. Cependant, après 75 heures la chaleur totale dégagée par les échantillons contenant 0,25% et 0,50% de SP (ajout initial et retardé) est comparable. Cela peut être expliqué par le fait que lorsque l'ajout est instantanément ajouté, les molécules de SP interagissent avec les particules de ciment. Ces liens naissant caractérisés par une couche protectrice à la surface des grains de ciment préviennent la formation des principales phases dues à son hydratation au jeune âge (Chandra & Flodin, 1987). Des résultats similaires ont été relatés dans plusieurs études antérieures (Marchon et al., 2017; H. Uchikawa et al., 1997; Zhao et al., 2018).

3.1.3 Agent modificateur de viscosité (VMA)

La ségrégation et le ressuage font partie des préoccupations majeures concernant les matériaux cimentaires ce qui est davantage le cas lors d'ajout de SP. Afin d'améliorer ces désagréments, des adjuvants modificateurs de viscosité sont ajoutés aux mélanges ce qui entraîne une amélioration des deux problématiques présentées plus tôt. La Figure 3.3 présente le flux de chaleur et la chaleur totale dégagée en fonction du temps par des pâtes cimentaires contenant du 0,00%, 0,02%, 0,035% et 0,05% de VMA et 0,75% de SP comparés avec la pâte de référence.

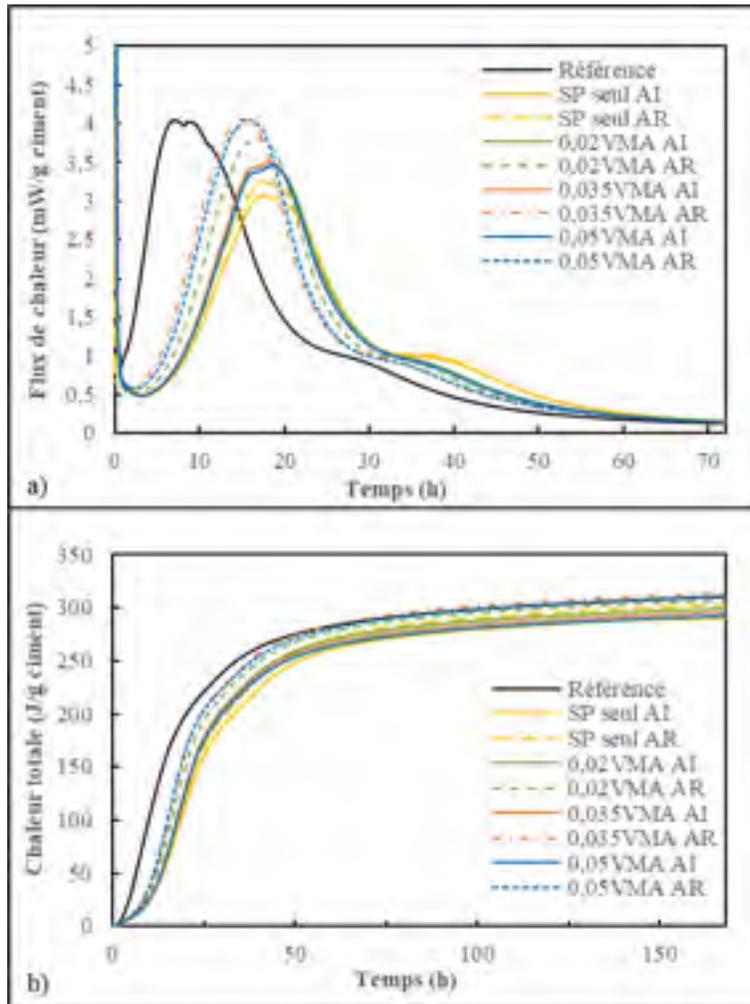


Figure 3.3 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout d'agent modificateur de viscosité (VMA)

Lorsque le ciment est mélangé avec de l'eau à un rapport e/c de 0,40, le maximum principal d'hydratation apparaît avant celui pour des mélanges contenant des adjuvants (SP et VMA). Comme le montre la figure, le superplastifiant seul retarde drastiquement l'hydratation du ciment. Les valeurs caractéristiques de l'hydratation de chacun des mélanges sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant de l'agent modificateur de viscosité (VMA) avec 0,75% de superplastifiant (SP)

	Durée de la période dormante (h)	Flux de chaleur maximum (mW/g)	Temps du maximum flux de chaleur (h)	Chaleur totale dégagée après sept jours (J/g)
Référence	1,5	4,04	7,0	310,7
0,00 VMA AI	7,0	3,07	17,1	289,4
0,00 VMA AR	6,5	3,25	17,5	302,4
0,02 VMA AI	4,0	4,15	16,5	299,1
0,02 VMA AR	3,7	3,80	15,8	306,8
0,035 VMA AI	4,0	3,50	16,2	295,4
0,035 VMA AR	2,8	4,05	14,1	313,9
0,05 VMA AI	4,0	3,45	16,5	292,3
0,05 VMA AR	3,1	4,06	14,2	310,8

En comparaison avec de la pâte ne contenant que du SP, la réaction est accélérée lorsque du VMA est ajouté. Cette observation est d'autant plus remarquable que le pourcentage de VMA est important. La pâte contenant 0,75% de SP indique une période dormante avec un faible flux de chaleur jusqu'à 6,5 heures d'hydratation. Lorsque du VMA est ajouté, le maximum principal du flux de chaleur augmente et se produit plus rapidement lors de l'hydratation du ciment que pour le mélange ne contenant que du SP. Ce phénomène peut être lié au ralentissement de la précipitation de la portlandite avec l'ajout de VMA dans la pâte. En effet, il peut empêcher la dissolution des phases anhydres lors de l'hydratation du ciment et la formation et l'expansion des hydrates du ciment (Saric-Coric, Khayat, & Tagnit-Hamou, 2003). Lorsque le VMA est ajouté en retard, une augmentation significative dans le flux de chaleur est remarquée, d'autant plus lorsque le pourcentage de VMA augmente. Le mécanisme de formation de portlandite pourrait être altéré lors de l'ajout de cet adjuvant. En effet, le VMA serait à l'origine de la croissance anormale des cristaux de portlandite contre les parois internes de l'air entrappé dans la matrice cimentaire. Ce pourrait être l'origine d'une exposition élevée aux lessivages des ions de calcium dans le cas d'ajout retardé (Figueiredo, Çopuroğlu, & Schlangen, 2019). D'autre part, quelques recherches mentionnent que la chaleur additionnelle dégagée avec l'ajout de VMA dans les mélanges est causée par l'hydratation des C₃S et la

formation d'ettringite (Taylor, 1997). La Figure 3.3 expose la chaleur totale générée par les différents pourcentages de VMA avec 0,75% de SP toutes deux incorporés suivant les deux modes d'ajout d'adjuvant. Une nette augmentation de la chaleur totale est observée pour les mélanges comprenant du VMA lorsqu'elles sont comparées à la pâte avec 0,75% de SP seulement. Il est également notable que dans les cas d'ajouts retardés, davantage de chaleur soit dégagée par ces échantillons que lors d'ajout initial tout au long des sept premiers jours d'hydratation. Lors de la fin de l'essai (sept jours), la chaleur totale générée par certains ajouts retardés dépasse celle produite par la pâte de ciment de référence. Ceci traduit l'augmentation et l'amélioration de l'hydratation au jeune âge.

3.1.4 Nanoparticules de C-S-H (X)

L'ajout de nanoparticules est récent pour son influence sur l'accélération de l'hydratation du ciment qui confère des avantages économiques et écologiques tout autant que les ajouts cimentaires (SCMs) réduisent le processus d'hydratation des matériaux cimentaires (John et al., 2018). L'ajout des cristaux de C-S-H, produit d'hydratation du ciment, dans une matrice cimentaire améliore les réactions de nucléations et la croissance des phases cristallines au cours de l'hydratation. De la même manière, il réduit significativement la période dormante (Alizadeh et al., 2009; Thomas et al., 2009).

La Figure 3.4 montre l'impact des différents pourcentages d'adjuvant contenant des C-S-H (0,6%, 1,0% et 1,3% en pourcentage de masse de ciment) par rapport au mélange cimentaire de référence.

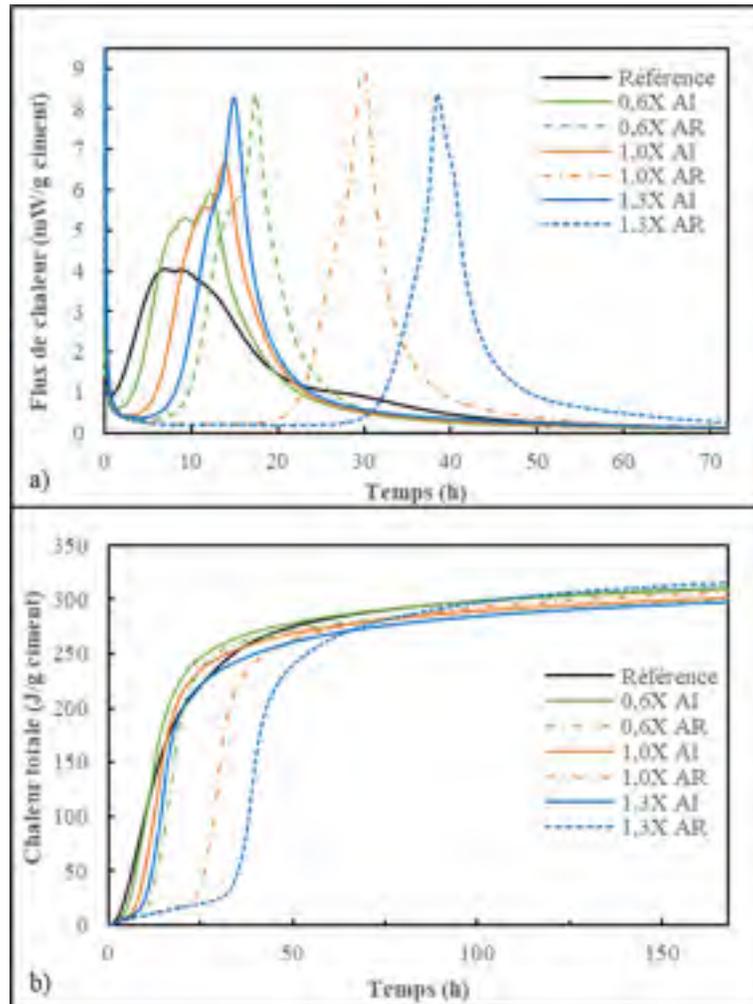


Figure 3.4 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de nanoparticules de C-S-H (X)

Les particules de C-S-H ont un effet sur la largeur du maximum du flux de chaleur et augmentent le maximum du flux de chaleur. L'augmentation d'intensité de ce maximum ainsi que sa réduction dans le temps fait référence à la formation d'AFm (forme d'ettringite). Lors d'ajout de différents pourcentages d'adjuvant contenant des C-S-H, le déplacement du maximum du flux de chaleur est observé comme il l'est rapporté dans le Tableau 3.3. Ceci peut principalement être dû à la décroissance du rapport Ca/Si des solutions poreuses également observée dans l'étude menée par G Land et D Stephan (2015).

Tableau 3.3 Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

	Durée de la période dormante (h)	Flux de chaleur maximum (mW/g)	Temps du maximum flux de chaleur (h)	Chaleur totale dégagée après sept jours (J/g)
Référence	1,5	4,04	7,0	310,5
0,6 X AI	1,9	5,93	9,2	310,1
0,6 X AR	4,5	8,37	11,4	300,6
1,0 X AI	6,0	6,69	15,0	301,6
1,0 X AR	7,8	9,00	17,3	306,9
1,3 X AI	20,8	8,28	30,0	297,6
1,3 X AR	28,6	8,37	38,5	315,5

Le retard d'hydratation engendré par l'addition de cet adjuvant peut être dû à la stabilisation des phases présentes au jeune âge de l'hydratation ou au ralentissement des réactions de nucléation qui peut créer une couche autour de l'alite (John et al., 2018). L'hydratation des C₃S dépend majoritairement de sa propre dissolution et de la nucléation des C-S-H. De nombreuses recherches affirment que l'ajout de cristaux de C-S-H améliore l'hydratation (John et al., 2018; Kanchanason & Plank, 2018; Singh, Zhu, Howind, & Sharma, 2017). Toutefois, il est à noter que ces études sont menées avec des cristaux de C-S-H purs synthétisés sous forme de poudre ainsi qu'avec des ciments et des ajouts cimentaires constituant des caractéristiques de mélanges différentes de celles employées dans cette présente étude. Dans leur cas, la réaction se produit plus tôt que la pâte cimentaire de référence et le maximum principal du flux de chaleur est plus intense. Cependant, les résultats obtenus avec l'adjuvant commercial contenant des cristaux de C-S-H présentent un retard significatif dans le flux de chaleur total comparé au mélange de référence. Pour l'ensemble des mélanges contenant des cristaux de C-S-H, l'intensité du maximum est incontestablement plus importante que la pâte cimentaire ne contenant aucun adjuvant. Cet effet peut être lié avec la composition de l'adjuvant utilisé pouvant contenir des ions (Na, Ca, S, etc.), responsable du retard de l'hydratation du ciment (John et al., 2018). De plus, l'adjuvant commercial contenant du superplastifiant comme dispersant de molécules de cristaux de C-S-H peut avoir une influence notable sur le retard de l'hydratation. Dans le cas d'ajout initial de particules de C-S-H, le

prolongement de la période dormante comparé à la pâte de référence est de 0,4 heure lors d'ajout de 0,6 % d'inclusions de C-S-H et de trois heures lorsque 1,0% de nanoparticules de C-S-H est ajouté. Pour l'ajout de 1,3% d'adjuvant, la fin de cette période est davantage retardée de 4,5 heures comparé à la pâte de référence. Ces résultats affirment clairement que les nanoparticules de C-S-H prolongent de manière prononcée la durée de la période dormante. En ce qui concerne les ajouts retardés, l'allongement de la période dormante est d'autant plus notable que le flux de chaleur dégagé lors de cette phase est bas. De la même manière, l'augmentation de l'intensité maximale du flux de chaleur apparaît clairement et la pente associée à la période d'accélération d'hydratation est raide. Ces impacts peuvent être dus à l'impact du rapport calcium silicium qui est une caractéristique déterminante pour le processus d'hydratation du ciment. Un fort rapport Ca/Si améliore l'hydratation des grains de ciment alors que l'inverse peut avoir des conséquences nuisibles sur les réactions de l'alite (Gerrit Land & Dietmar Stephan, 2015).

3.1.5 Nanoargile (NC)

Les matériaux cimentaires sont largement utilisés pour leur résistance en compression et la durabilité des structures qu'ils forment. De nouvelles générations de bétons voient le jour, caractérisées par leur capacité à se mettre en place sous leur propre poids, et ce, sans aucune vibration comme pour les cas d'éléments lourdement ferrailé ou des sections étroites. Néanmoins, l'utilisation de ce type de béton génère d'importantes pressions sur les coffrages ce qui constitue un problème majeur dans l'industrie du béton (Kawashima et al., 2012). C'est pourquoi ce type d'ajout réduit significativement la pression induite par le béton sur les coffrages (Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). La Figure 3.5 rapporte les résultats des tests de calorimétrie isotherme des pâtes de ciment contenant différents pourcentages de nanoargile (1%, 2% et 3% par masse de ciment) pour des ajouts simultanés et retardés de dix minutes.

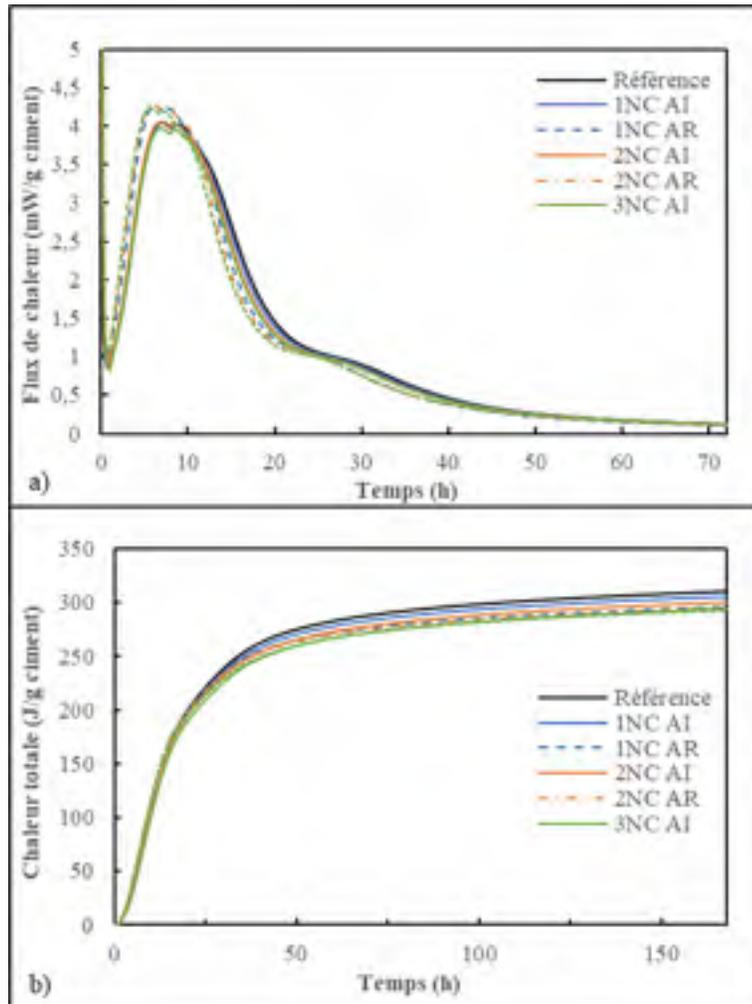


Figure 3.5 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de nanoargile (NC)

Comme dit précédemment, la fabrication des mélanges a été effectuée à l'extérieur du calorimètre ce qui empêche l'acquisition du premier maximum. Celui-ci, attribué à la dissolution initiale des phases et à la formation de l'ettringite au cours des premières minutes d'hydratation du ciment, n'est donc pas enregistré. Les valeurs caractéristiques des courbes de calorimétrie sont répertoriées dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant des nanoargile (NC)

	Durée de la période dormante (h)	Flux de chaleur maximum (mW/g)	Temps du maximum flux de chaleur (h)	Chaleur totale dégagée après sept jours (J/g)
Référence	1,5	4,04	7,0	310,5
1 NC AI	1,0	4,04	7,0	305,7
1 NC AR	1,0	4,26	6,2	296,1
2 NC AI	1,0	4,05	7,0	300,3
2 NC AR	1,0	4,29	6,0	295,5
3 NC AI	1,2	3,97	7,0	294,1
3 NC AR	1,0	4,23	5,7	292,9

Lorsque la nanoargile est ajoutée initialement, les flux de chaleur pour l'ajout de 0%, 1% et 2% de NC se superposent avec une légère différence lors d'ajout de 3% de NC. Les résultats ont alors des tendances similaires à la pâte de référence décrite à la section 3.1.1. Cependant, dans le cas d'ajout retardé de NC, les échantillons ont un flux de chaleur plus important lors des 12 premières heures d'hydratation.

L'augmentation de ce flux de chaleur dans le cas d'ajout retardé peut être expliquée par les effets de nucléation créés par l'ajout de nanomatériaux ce qui améliore l'hydratation du ciment. Lors de ce moment d'ajout, le flux de chaleur indique clairement une augmentation dans le maximum d'hydratation alors que le temps pour l'atteindre diminue. Ce phénomène traduit une réaction plus intense des phases d'aluminates. De plus, les surfaces des particules de nanoargile peuvent favoriser la croissance des phases hydratées et contribuer à l'absorption des ions grâce à leur structure chargée électriquement et à leur large surface. Les réactions d'hydratations restent semblables, l'ajout de nanoargile a un effet accélérateur dans le cas d'ajout retardé (Quanji et al., 2014; Wang, Wang, Tanesi, & Ardani, 2014). En outre, des baisses de productions de chaleur sont constatées dans le flux de chaleur lors d'ajout de 3% de NC dans les deux modes d'ajout. Cela peut être dû à une présence trop importante de particules de nanoargile dans la pâte cimentaire pouvant mener à un ralentissement de la production de chaleur générée par le matériau. La saturation en nano matériau peut être l'origine et la cause

du regroupement de particules pouvant considérablement réduire la quantité de sites de nucléation (Quanji et al., 2014). Cette analyse résultant du graphique regroupant les flux de chaleur dégagés par les pâtes témoigne d'une baisse de chaleur totale produite après sept jours d'hydratation (Figure 3.5). Néanmoins, cette observation peut également être valable pour l'ajout retardé de NC (1%, 2% et 3%), ainsi que pour l'ajout initial de 3% de NC. Ces mélanges-là ont une chaleur totale dégagée comparable et sont légèrement plus faibles que la pâte de référence et l'ajout initial de 1%, et 2% de NC après sept jours d'hydratation. Cette analyse peut être expliquée à l'agglomération de particules ce qui confirme les observations de certains chercheurs à ce sujet. Ils affirment que l'ajout de NC à saturation s'élèverait à un pourcentage au-dessus de 1% par masse de ciment (Hosseini et al., 2014; Kuo, Huang, & Lin, 2006; N. A. Tregger, Pakula, & Shah, 2010).

3.1.6 Accélérateur (A)

La préoccupation concernant les accélérateurs à base de chlorures ne cesse d'augmenter. En effet, ils ont des effets dévastateurs sur la corrosion des armatures d'acier dans les matériaux cimentaires. Ces répercussions ont entraîné l'émergence d'adjuvant sans chlorure comme celui utilisé dans cette étude. Des essais de calorimétrie ont été menés sur des pâtes cimentaires contenant 1,25%, 3,00% et 4,50% d'accélérateur par masse de ciment. Les deux modes d'ajout (initial et retardé) pour chaque dosage ont été comparés à une pâte cimentaire de référence ne contenant aucun adjuvant (Figure 3.6). Les valeurs pertinentes d'hydratations de ces pâtes cimentaires sont reportées dans le Tableau 3.5.

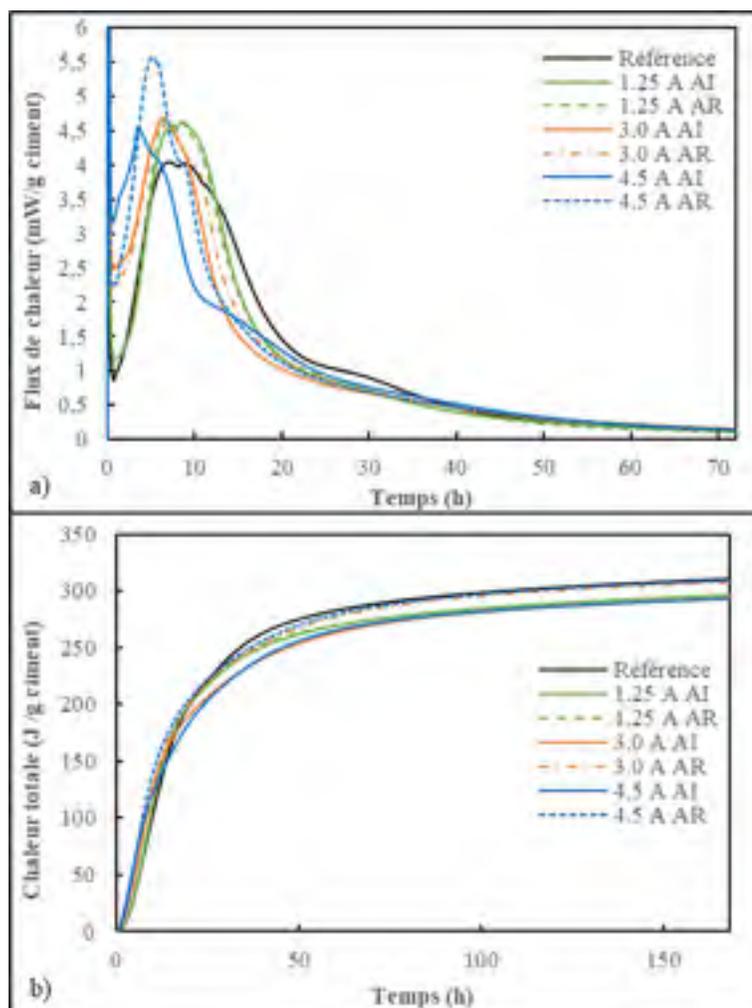


Figure 3.6 a) Flux de chaleur et b) chaleur totale dégagée dans le cas d'ajout de l'accélérateur (A)

Tableau 3.5 Valeurs de calorimétrie pour des pâtes cimentaires contenant de l'accélérateur (A)

	Durée de la période dormante (h)	Flux de chaleur maximum (mW/g)	Temps du maximum flux de chaleur (h)	Chaleur totale dégagée après sept jours (J/g)
Référence	1,5	4,04	7,0	310,5
1,25 A AI	1,4	4,52	7,0	296,4
1,25 A AR	1,4	4,67	6,9	293,6
3,00 A AI	1,3	4,69	6,2	293,2
3,00 A AR	1,2	4,59	6,1	307,7
4,50 A AI	1,1	4,55	3,5	293,3
4,50 A AR	1,2	5,58	5,0	309,5

Lorsqu'un pourcentage d'accélérateur est ajouté au mélange, la réaction est accélérée lorsqu'elle est comparée à la pâte de référence (section 3.1.1). Cette analyse est d'autant plus valable pour les pâtes contenant un dosage plus important d'accélérateur, car la période dormante est raccourcie traduisant l'effet accélérateur de l'adjuvant. Lors d'ajout de 1,25%, 3,00% et 4,50%, la fin de cette période est déterminée à 1,4 h, 1,3 h et 1,1 h respectivement. D'autre part, la phase dormante qui est attribuée à un flux de chaleur faible avant la prise du ciment est modifiée avec l'ajout d'accélérateur. Pour l'ajout de 1,25%, la quantité de chaleur dégagée n'est pas modifiée par rapport à la pâte de référence. Cependant, lors d'ajout initial de 3,00% et de 4,50%, les flux de chaleur durant la période dormante sont de 2,5 et 3,2 mW/g de ciment.

Par ailleurs, les pentes des pâtes contenant de l'accélérateur apparaissant après la période dormante sont plus raides lorsqu'elles sont mises en relation avec la courbe de référence. Ce phénomène est typique des pâtes cimentaires contenant un accélérateur de type accélérateur de prise comme celui de cette étude basée de nitrate de calcium (Aggoun et al., 2008). D'autre part, le maximum principal du flux de chaleur est modifié et se produit plus rapidement lors de l'hydratation du ciment. Lors d'ajout retardé de 1,25%, 3,00% et 4,50%, l'intensité du maximum augmente de 11,3%, 16,2% et 38,5% respectivement lorsqu'ils sont comparés au mélange de référence. Cette augmentation peut résulter d'une formation anormale de

portlandite à l'intérieur de la matrice cimentaire, pouvant entraîner davantage le matériau au lessivage (Figueiredo et al., 2019). Cet effet peut être attribué à l'effet accélérateur de prise des nitrates de calcium en augmentant le flux de chaleur dégagée (Aggoun et al., 2008).

Lorsque 1,25% et 3,00% d'adjuvant sont ajoutés dix minutes après le premier contact entre le ciment et l'eau, les flux de chaleur associés ont sensiblement le même comportement que lors d'ajout initial. Cependant, les chaleurs dégagées par les échantillons d'ajout retardé de 3,00% et 4,50% après sept jours d'hydratation sont équivalentes à l'échantillon de référence ce qui n'est pas pour le reste des pâtes cimentaires. En effet, elles affichent toutes une baisse sensiblement proche de 5,5% par rapport à la chaleur dégagée de référence.

Les deux pâtes cimentaires contenant 4,50% d'accélérateur en ajout initial comme en ajout retardé ne suivent pas la tendance que semblaient prendre les deux premiers dosages. Ces résultats témoignent d'un comportement dépendant du pourcentage d'adjuvant. L'effet accélérateur est d'autant plus amplifié avec un dosage important d'adjuvant. En effet les maximums principaux de ces deux mélanges contenant 4,50% d'accélérateur se produisent plus tôt et sont plus intenses que ceux contenant des pourcentages plus faibles, voire inexistantes d'adjuvant, comme présenté dans les paragraphes précédents. De plus, l'intensité du maximum associé se produisant à 15 h pour l'ajout initial de 4,50% d'accélérateur est plus élevée que les mélanges contenant un plus faible dosage. Cet effet peut être attribué à augmentation de la formation de belite lorsque les effets accélérateurs de ce type d'adjuvant sont observés. C'est pourquoi l'efficacité des nitrates de calcium contenus dans cet accélérateur dépend du type de ciment utilisé (et de la quantité de C_2S contenue) pouvant faire varier ses actions (Aggoun et al., 2008; Justnes & Nygaard, 1996).

Pour terminer, il aurait été intéressant de porter des essais de compression sur des mortiers avec des dosages de cet accélérateur pour observer l'évolution de résistance au jeune âge et à terme. Par manque de temps, ces essais n'ont pas pu être effectués.

3.2 Analyse de solution poreuse

Les analyses de solution poreuse contenue dans une matrice cimentaire sont des mesures permettant d'obtenir des informations sur l'hydratation du ciment. Des indications sur les propriétés à long terme peuvent en être déduites notamment la durabilité. En présence d'adjuvants dans les pâtes cimentaires, les mécanismes d'hydratation et de développement des hydrates sont bouleversés. La composition du surnageant permet de déterminer leur influence. La détermination des éléments présents dans la solution poreuse (Al, Si, Fe, Ca, Na, K, S) ainsi que la conductivité et la mesure en pH a été réalisée sur des mélanges contenant différents adjuvants. De par ces essais, il est possible de les identifier et d'appuyer les résultats trouvés par calorimétrie (3.2).

3.2.1 Conductivité

La conductivité est une valeur pouvant donner une indication concernant les concentrations en calcium et en sulfate. Cette dernière est intéressante, car elle contrôle la longueur de la phase dormante de l'hydratation du ciment et par conséquent le commencement de la réaction de prise du matériau.

3.2.1.1 Superplastifiant (SP)

Selon la Figure 3.7, les valeurs de conductivité pour des mélanges contenant du SP sont plus faibles que le mélange référence.

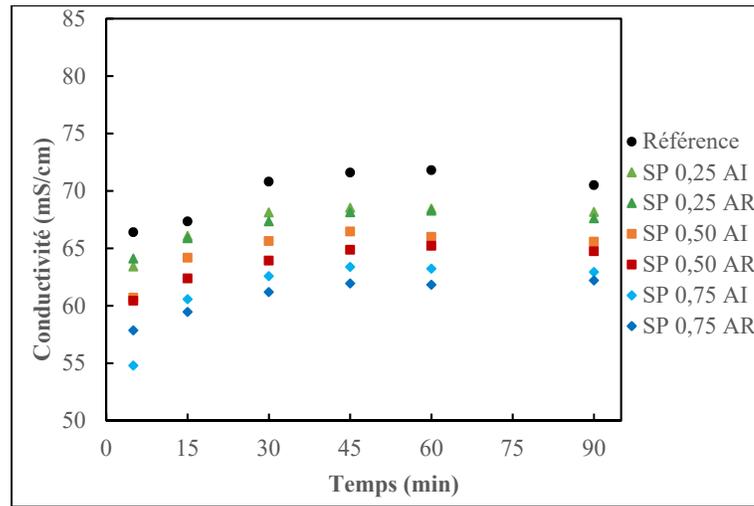


Figure 3.7 Conductivité avec ajout de superplastifiant (SP)

Dans le cas du mélange ne contenant aucun adjuvant, la conductivité augmente jusqu'à 60 minutes pour finalement décroître. En ce qui concerne les mélanges avec du SP, les valeurs ont tendance à se stabiliser à partir de 45 minutes. Des différences entre l'ajout initial et l'ajout retardé sont également visibles. Les mélanges en ajout initial ont tendance à avoir une conductivité plus faible que les mélanges avec un ajout retardé d'adjuvant. Les variations sont moindres, mais il est remarqué que plus la concentration en adjuvant est importante, plus la conductivité est faible. Ces résultats corroborent avec ceux trouvés par H. Tan et al. (2017) et relatés par Aïtcin et Flatt (2016). La conductivité étant liée à la concentration en calcium, l'ajout de superplastifiant diminuerait la quantité de calcium en solution ce qui pourrait être expliqué par l'effet de combinaison entre les groupes carboxyles des PCEs et le calcium en solution (H. Tan et al., 2017). La stabilisation de la conductivité à partir de 45 minutes pourrait être due au fait que le SP retarde l'augmentation de la conductivité et accroît la durée de la phase dormante, retardant la prise du ciment (Aïtcin & Flatt, 2016).

3.2.1.2 Agent modificateur de viscosité (VMA)

Concernant les mélanges avec le VMA, les observations sont semblables à celles faites avec le SP concernant la baisse de conductivité Figure 3.8.

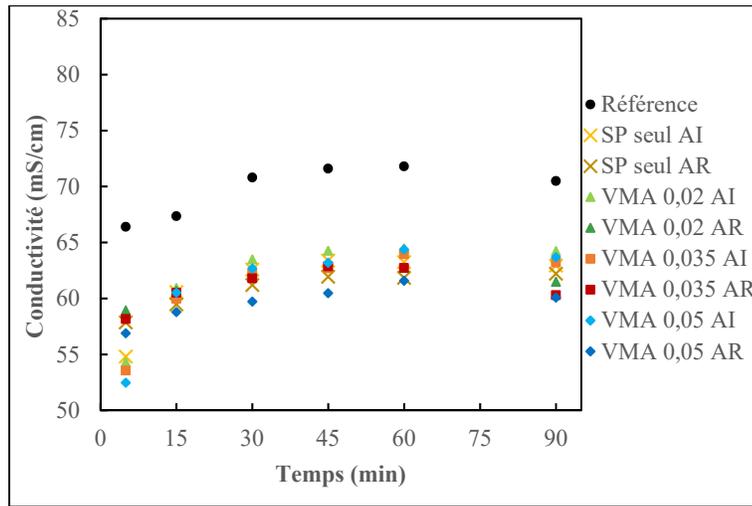


Figure 3.8 Conductivité avec ajout d'agent modificateur de viscosité (VMA) et de 0,75% de SP

Cependant, aucune distinction majeure ne se dégage entre l'ensemble des différents pourcentages d'adjuvants. Étant donné que tous les mélanges contenant du VMA ont été réalisés avec 0,75% de SP, il est possible que les conséquences de baisse de conductivité ne soient liées qu'à l'influence du SP. Le VMA n'aurait donc pas d'influence sur la conductivité. Il serait donc nécessaire de faire des mesures complémentaires pour vérifier cette hypothèse.

3.2.1.3 Nanoparticules de C-S-H

Contrairement aux deux adjuvants précédents, dans le cas d'ajout de nanoparticules de C-S-H, la conductivité augmente par rapport au mélange de référence comme il l'est notable sur la Figure 3.9.

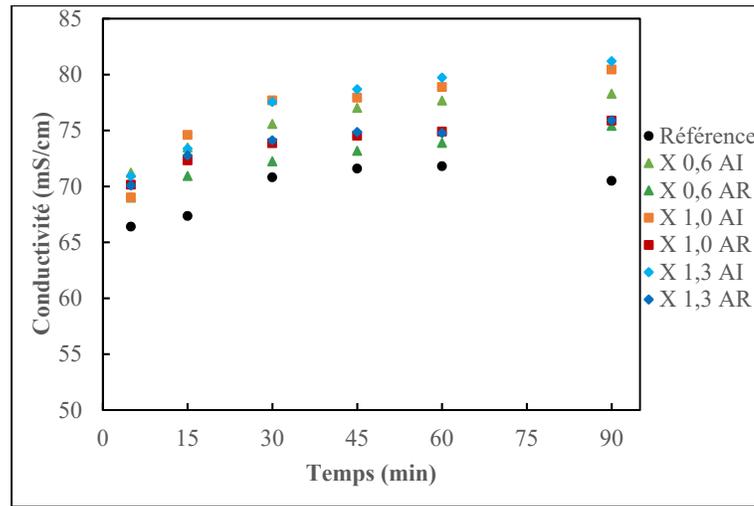


Figure 3.9 Conductivité avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X)

Les différences sont significatives entre l'ajout initial et l'ajout retardé, mais elles ne se distinguent pas entre les différentes concentrations d'adjuvant. On peut également observer que pour les mélanges ayant des ajouts instantanés ont tendance à augmenter davantage leur conductivité que l'ajout retardé. De plus, l'ensemble des courbes ne cessent d'augmenter jusqu'à l'enregistrement du dernier point à 90 minutes. On peut supposer que l'ajout de particules de C-S-H augmente la quantité de calcium comme il l'est explicitement indiqué dans son nom ce qui peut être à l'origine de l'augmentation de conductivité. La phase dormante est par conséquent plus longue entraînant un retard dans la prise du ciment comme constaté dans la section des résultats de calorimétrie (Aïtcin & Flatt, 2016).

3.2.1.4 Nanoargile (NC)

La conductivité relevée sur les solutions poreuses contenant des nanoargiles est reportée en Figure 3.10.

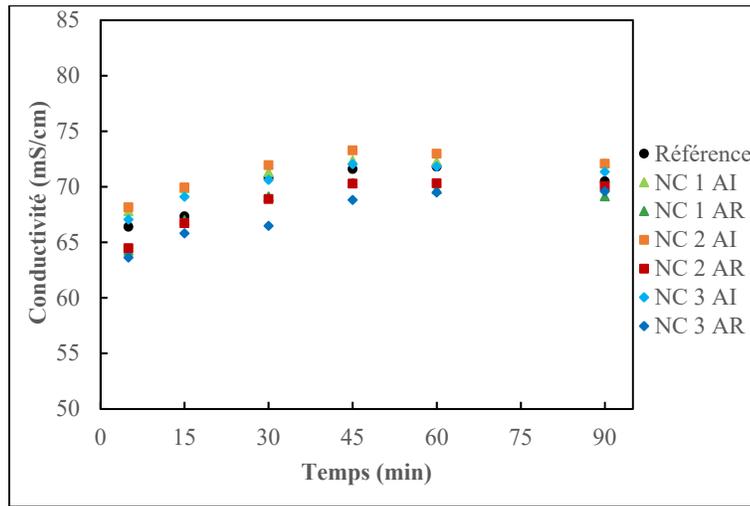


Figure 3.10 Conductivité avec ajout de nanoargile (NC)

Des tendances se dégagent des valeurs bien que les différences soient peu significatives. Il est à remarquer que pour toutes les concentrations d'adjuvants, l'ajout initial génère davantage de conductivité que la référence alors que l'ajout retardé la fait baisser. On peut également remarquer que dans le cas de l'ajout instantané, l'évolution de la conductivité au cours du temps est similaire à la référence, à savoir une augmentation pour atteindre une valeur maximale à 45 minutes pour ensuite diminuer. Ce qui est moins le cas concernant les ajouts retardés, car la diminution est faible, voire inexistante, à partir de 45 minutes.

Ces résultats pourraient s'expliquer par le fait qu'ajouter des particules de nanoargile dès le début du mélange augmenterait les concentrations de calcium et de sulfates sans pour autant changer la durée de la phase dormante, car le moment de décroissance de conductivité reste inchangé. Ces hypothèses restent à être confirmées lors des analyses d'ICP-OES. En revanche, concernant l'ajout retardé, le calcium et les sulfates seraient moins présents en solution. Le moment d'ajout aurait visiblement un impact sur la longueur du temps de prise ainsi que sur la dissolution des phases d'hydratation du ciment.

3.2.1.5 Accélérateur (A)

La Figure 3.11 présente les résultats de conductivité lorsque 1,25, 3,00 et 4,50 % d'accélérateur sont incorporés à un mélange cimentaire dans les deux modes d'ajout. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues de la solution poreuse ne contenant pas d'adjuvant.

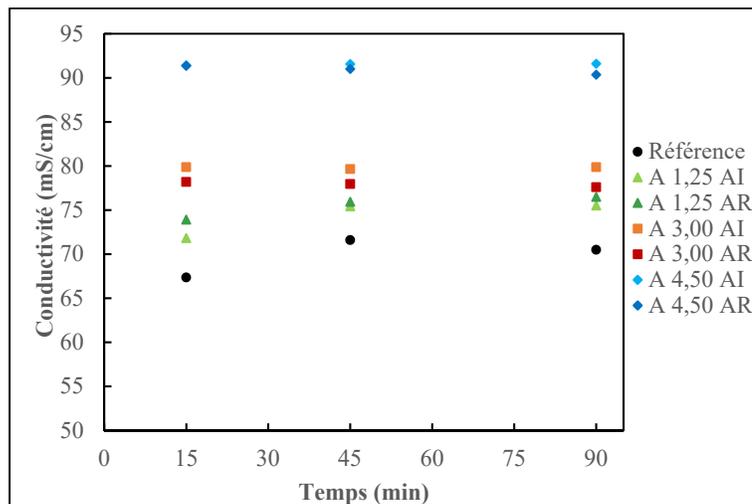


Figure 3.11 Conductivité avec ajout d'accélérateur (A)

Lorsque la concentration en adjuvant est forte, plus la conductivité l'est aussi. En revanche, aucune distinction de tendance n'est observable, car pour le rapport le plus faible (1,25%), l'ajout initial présente des valeurs plus faibles que l'ajout retardé ce qui n'est pas le cas pour les deux autres dosages. L'ajout initial et retardé produit le même effet sur la conductivité. Cependant, sachant que l'adjuvant contient des sulfates, ils peuvent être en partie responsables de l'augmentation de conductivité (Aïtcin & Flatt, 2016).

De par l'ensemble des mesures de conductivité, il est possible de remarquer que lorsque l'adjuvant est ajouté en début de mélange, la conductivité est plus importante que s'il est ajouté dix minutes après le début du mélange. C'est également l'observation de I. Aiad et al. (2002) dans son étude sur l'ajout retardé d'un superplastifiant. En faisant varier le temps de retard de une à 13 minutes, il observe une diminution de conductivité par mesure directe et une baisse de concentration en calcium par mesure d'ICP (I. Aiad et al., 2002). Cette valeur nous informe

également sur la longueur de la phase dormante (présente avant la prise du ciment). En effet lorsque la conductivité atteint son maximum, elle indique une saturation de calcium ainsi que de sulfates. Lorsqu'elle diminue, ces ions sont consommés témoignant de la formation d'ettringite, produit d'hydratation du ciment et responsable de sa prise (Aïtcin & Flatt, 2016).

3.2.2 pH et concentration en ions OH-

Les attaques aux ions sulfates aux chlorides et la carbonatation des aciers sont des phénomènes pouvant entraîner de sévères dommages sur les matériaux cimentaires en altérant les propriétés des structures béton. L'un des principaux indicateurs de durabilité des bétons est le pH. Pour un béton classique, le pH est compris entre 11 et 13. Cependant, au cours de sa durée de vie, cet indicateur peut baisser avec les facteurs environnementaux. Certains paramètres extérieurs comme le CO₂ peuvent également réduire la valeur de pH du matériau. Un béton ayant un pH élevé détient une résistance à la corrosion plus élevée ce qui améliore la protection des armatures et la durabilité (Ramachandran, George, Vishwakarma, & Kamachi Mudali, 2017). Par ailleurs, les composants ajoutés peuvent également modifier ces propriétés comme les agrégats, les adjuvants et les ajouts cimentaires (SCMs). Cette étude comprend des pâtes cimentaires contenant du superplastifiant, de l'agent modificateur, des inclusions de C-S-H et des nanoargiles ajoutés indépendamment. L'objectif est de déterminer leur influence sur la valeur de pH de la solution poreuse au jeune âge.

Après la phase de mélange décrite en Figure 2.4, la solution filtrée à 0,45 µm non diluée est utilisée pour la mesure de pH après avoir été mesurée en conductivité. Pour tous les mélanges, les valeurs de pH sont relevées à 5, 15, 30, 45, 60 et 90 minutes après incorporation de l'adjuvant dans le mélange. La concentration en ion hydroxydes est calculée avec l'équation (3.1) pour des valeurs de pH comprises entre 11 et 14.

$$OH^{-} = 10^{-(14-pH)} \quad (3.1)$$

3.2.2.1 Superplastifiant (SP)

Afin de réduire la quantité d'eau et de maintenir un étalement suffisant pour mettre en place le matériau, du superplastifiant est ajouté au béton. Lors de cette étude, les effets d'un superplastifiant de type polycarboxylates sur le pH sont analysés. La Figure 3.12 rapporte la variation d'ions hydroxydes avec l'ajout de 0,25%, 0,50% et 0,75% de SP comparé à la référence. Ces concentrations d'ions OH^- sont obtenues à partir des valeurs de pH présent en Tableau-A II-2.

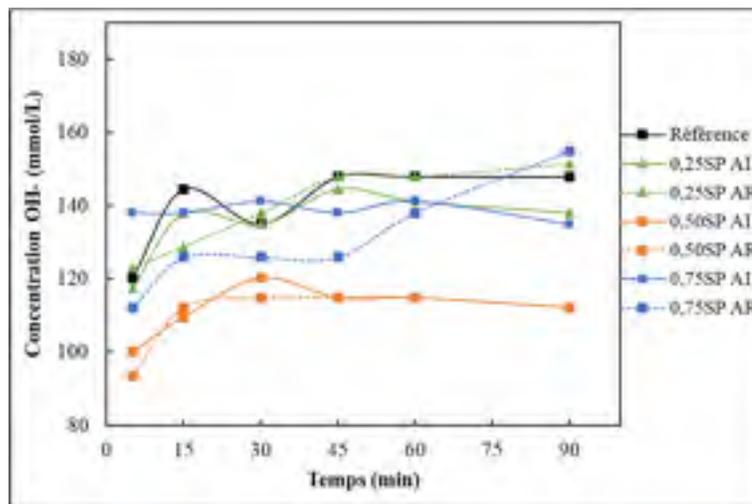


Figure 3.12 Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

Les concentrations en ions hydroxydes pour la solution poreuse sont comprises entre 120 et 148 mmol/L et augmentent au cours du temps provenant des valeurs de pH comprises entre 13,0 et 13,2. Les solutions contenant du SP ont une concentration plus faible que la pâte ne contenant pas d'adjuvant. Cependant, aucune tendance ne se dégage lorsque le pourcentage d'adjuvant varie. La plus faible valeur concerne les mélanges contenant 0,50% de SP pour l'ajout initial ainsi que l'ajout retardé. Cette observation peut être attribuée à l'existence d'une valeur optimale de SP à ajouter à ce type de mélange cimentaire. Par ailleurs, cette baisse de valeur de pH peut être due à l'ajout d'adjuvant ayant un pH plus faible estimée aux alentours de 4,6 (Kang et al., 2017).

L'ensemble des valeurs de pH sont comprises entre 13,0 et 13,2. Ces résultats peuvent provenir d'un équilibre de charge de solution poreuse provenant de hautes concentrations en sulfate et en alkali. Conformément à Vollpracht et al. (2016), les hautes concentrations de OH^- se situent dans la limite haute de l'évaluation statistique reportée à ce sujet.

3.2.2.2 Agent modificateur de viscosité (VMA)

L'une des principales préoccupations concernant les matériaux cimentaires porte sur le ressuage qui peut être accentué en présence de superplastifiant. Afin d'améliorer la stabilité du matériau, du VMA peut être ajouté au mélange. Différents dosages de VMA (0,02%, 0,035% et 0,05%) sont étudiés avec un dosage constant de superplastifiant (0,75%). Leur influence sur le pH est analysée et comparée à une pâte de référence ne contenant aucun adjuvant et à des mélanges contenant du SP seulement en ajout initial et retardé. La Figure 3.13 montre la variation de concentration en ions hydroxyde des solutions poreuses provenant des pâtes cimentaires contenant du VMA calculée à partir des valeurs de pH comprises entre 13,0 et 13,2 présentes en Tableau-A II-3.

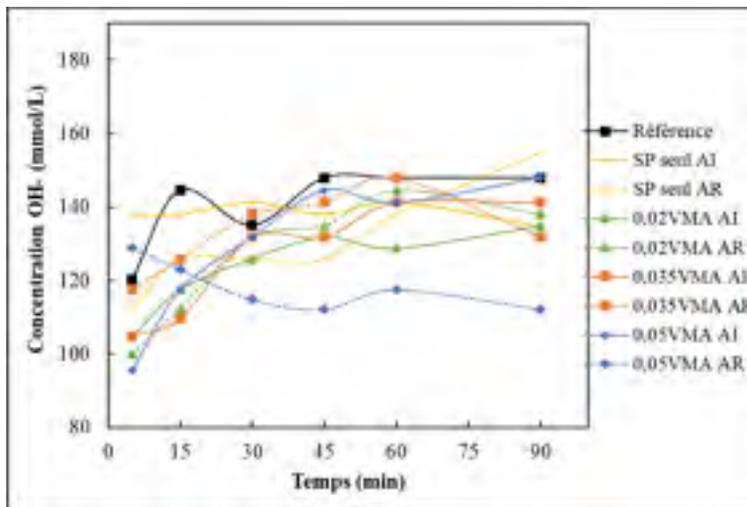


Figure 3.13 Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant 0,75% de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

Les valeurs de concentrations pour les mélanges contenant 0,75% de SP sont de 138 à 141 mmol/L suivant le moment de prise de mesure. Avec l'ajout de VMA dans les pâtes cimentaires, les valeurs de pH résultantes sont plus faibles lorsqu'elles sont comparées avec le mélange de référence. L'ajout initial de 0,02% et 0,05% de VMA entraîne une concentration d'ions hydroxyde de 105 à 95 mmol/L à 5 minutes après insertion d'adjuvant. Par conséquent, la concentration diminue lorsque la concentration de VMA accroît. En outre, pour l'ajout initial de VMA, la concentration en OH^- augmente au cours du temps pour atteindre son maximum à 90 minutes, dernier point de mesure de cette étude. Pour l'ajout de 0,05% de VMQ, la valeur associée est de 148 mmol/L ce qui équivaut à la valeur du mélange de référence. Aucune tendance ne peut se dissocier des données d'ajout initial et retardé. Toutefois, les deux modes d'ajout semblent avoir des valeurs maximales à 90 minutes (ajout retardé 0,05%VMA exclus). Ces avances sont cohérentes, car tout au long de la durée de vie d'un matériau cimentaire, le pH augmente s'il n'est pas exposé à des facteurs extérieurs pouvant le détériorer (Vollpracht et al., 2016).

3.2.2.3 Nanoparticules de C-S-H

Améliorer la porosité et la durabilité des matériaux cimentaires est une préoccupation majeure dans le domaine. La durabilité dépend majoritairement de la porosité de celui-ci. C'est pourquoi l'ajout de nanoparticules de C-S-H apporte une amélioration et réduit les vides dans le matériau (Thomas et al., 2009). La Figure 3.14 présente la variation d'ions OH^- pour des solutions poreuses de mélanges contenant 0,6%, 1,0% et 1,3% d'inclusions de C-S-H ajoutés initialement et retardé dans la pâte. Ces valeurs sont calculées à partir des mesures de pH effectuées sur les solutions poreuses reportées dans le Tableau-A II-4. L'ensemble de ces valeurs est compris entre 12,9 et 13,3.

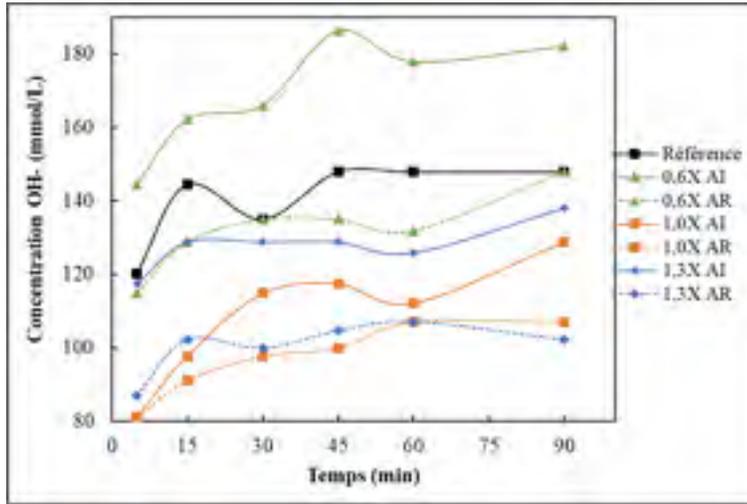


Figure 3.14 Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

L'ajout initial de 0,6% de nanoparticules de C-S-H augmente les concentrations d'hydroxyde jusqu'à atteindre 186 mmol/L. En revanche, avec les ajouts des pourcentages plus élevés, toutes les valeurs sont plus faibles que celles de la solution poreuse de référence. Il est à noter que les valeurs de concentration d' OH^- augmentent avec le temps. Dans le cas d'ajout retardé, les valeurs de concentration calculées sont systématiquement en dessous de celles de l'ajout initial du dosage ajouté respectif. Cet effet met clairement en évidence que l'adjuvant met plus de temps pour l'hydratation. Par ailleurs, lorsque 1,0% de nanoparticules de C-S-H est incorporé dans les deux modes d'ajout, les valeurs à cinq minutes sont les valeurs enregistrées les plus faibles à hauteur de 81 mmol/L. De plus, les résultats d'ajout retardé de 1,0% et 1,3% d'inclusions de C-S-H sont significativement plus faibles comparés à l'ajout de 0,6%. Ces analyses pourraient témoigner d'un dosage optimal de l'adjuvant.

3.2.2.4 Nanoargile (NC)

Les nanomatériaux sont de plus en plus répandus et introduits dans les matériaux cimentaires afin d'améliorer l'homogénéité du béton en lui procurant une matrice compacte (Dejaeghere et al., 2019; Norhasri, Hamidah, & Fadzil, 2017). La Figure 3.15 présente la concentration en ions OH^- de solutions poreuses extraites de pâtes cimentaires contenant de la

nanoargile calculée à partir des mesures de pH rapportées dans le Tableau-A II-5. Les ajouts de 1%, 2% et 3% sont étudiés dans les deux modes d'ajouts et comparés à la référence reportée sur cette même figure.

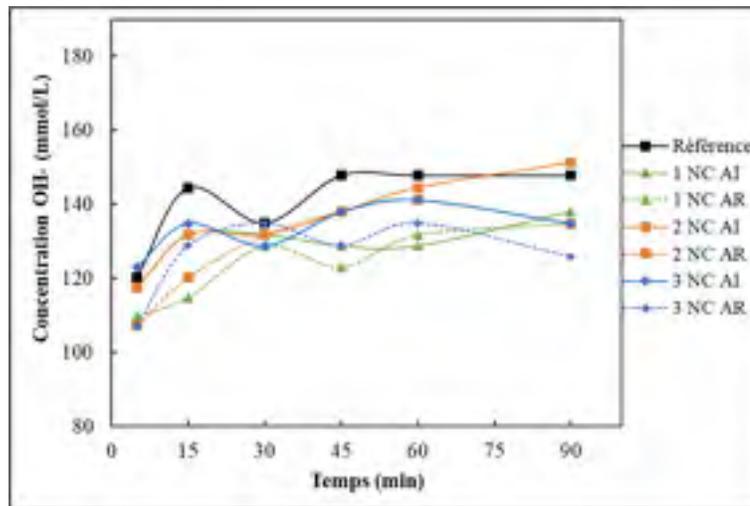


Figure 3.15 Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

L'ajout initial de nanoargile implique une légère baisse en concentration OH^- . L'ajout de faibles quantités d'argile dans les pâtes cimentaires peut être à l'origine de cette observation. Lorsque 3% de NC est ajouté simultanément aux autres composants du mélange, les valeurs de OH^- sont comprises entre 97 et 135 mmol/L. D'autre part la concentration d'hydroxyde augmente avec le temps ce qui a précédemment été reporté (Vollpracht et al., 2016). Cependant, peu d'effet est constaté lors d'ajout de NC dans les pâtes cimentaires ce qui peut être dû à la faible quantité ajoutée. Concernant l'ajout retardé de NC, des baisses de concentration en ion OH^- à cinq minutes sont constatées lorsqu'elles sont comparées à l'ajout initial et la référence. Néanmoins, après cinq minutes les changements de concentration sont insignifiants. Par conséquent, cet adjuvant influence très peu les valeurs de pH (comprises entre 13,0 et 13,2) et par conséquent, les concentrations en ions hydroxyde.

3.2.2.5 Accélérateur (A)

Accélérer la prise du ciment est convoité pour de nombreux emplois du béton et implique l'ajout d'adjuvant modifiant les réactions d'hydratation. La Figure 3.16 présente les résultats de concentration en OH^- obtenus de pâtes cimentaires avec des dosages de 1,25%, 3,00% et 4,50% d'accélérateur ajoutés simultanément et dix minutes après le premier contact entre les composants du mélange. Ces valeurs ont été calculées à partir des valeurs de pH comprises entre 12,3 et 13,2 présentes dans le Tableau-A II-6.

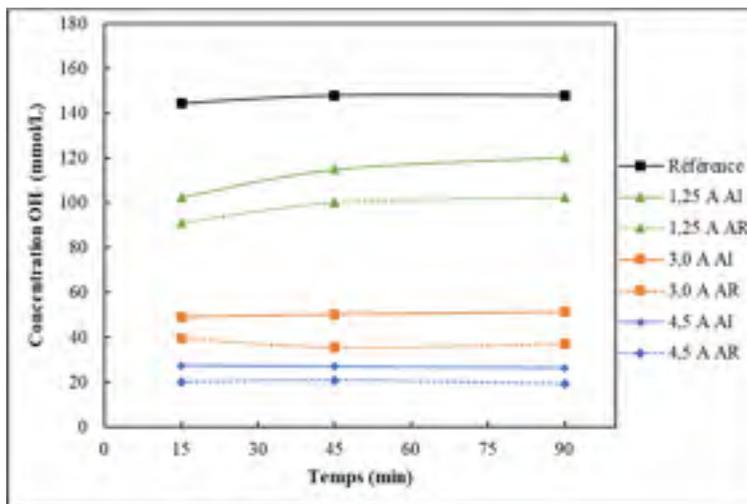


Figure 3.16 Concentrations hydroxyde dans des solutions poreuses contenant de l'accélérateur (A)

Contrairement aux précédents résultats de concentration d'hydroxyde, les valeurs ont été relevées à 15, 45 et 90 minutes seulement. Lors d'ajout d'accélérateur, la concentration en hydroxyde baisse drastiquement ce qui peut être expliqué par l'acidité de l'adjuvant qui est estimée entre 3,5 et 6,5 par le fabricant d'adjuvant. En effet, les concentrations en hydroxyde sont de 145, 102, 49 et 28 mmol/L lors d'ajout de 0,0, 1,25, 3,00 et 4,50% d'accélérateur ajouté initialement au mélange. Par ailleurs, la différence est d'autant plus notable lorsque le même pourcentage d'adjuvant est ajouté dix minutes après le premier contact eau-ciment. Lors d'ajout de faibles pourcentages d'accélérateur comme 1,25%, les valeurs augmentent au cours du temps alors que lorsque 3,00% en ajout retardé et 4,50% d'accélérateur sont ajoutés, les

concentrations sont stables. En dernière analyse, le pH de la solution poreuse contenant le dosage le plus important en ajout retardé (4,5 %) est de 12,3 ce qui est nettement plus faible que le ciment de référence ne contenant pas d'adjuvant. Cette valeur bien qu'elle soit faible est cohérente avec les résultats de pâte cimentaire standard (Vollpracht et al., 2016).

3.2.3 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'hydratation du ciment comporte des mécanismes complexes impliquant des dissolution et précipitation de phases responsables du durcissement des matériaux qu'il compose. L'analyse de la solution poreuse contenue dans les matrices cimentaires permet d'obtenir des informations sur la nature et l'évolution de ces phases. En effet, les éléments présents en solution sont responsables et dirigent la formation des hydrates résultant de l'hydratation du ciment. La quantification des éléments est réalisable par des analyses d'ICP-OES, outil puissant pour connaître la composition des solutions poreuses provenant des matrices cimentaires ainsi que prédire les propriétés du béton notamment sur sa durabilité (Aïtcin & Flatt, 2016; Caruso et al., 2016; Lothenbach & Winnefeld, 2006). Les effets du superplastifiant, de l'agent modificateur de viscosité, des cristaux de C-S-H et les nanoargiles sont présentés dans cette section. Les concentrations en aluminium, fer, silicium, calcium, soufre, potassium et sodium sont quantifiés à 5, 15, 30, 45, 60 et 90 minutes après incorporation d'un adjuvant.

3.2.3.1 Superplastifiant (SP)

Afin d'améliorer la durabilité et la résistance en compression, les adjuvants sont incorporés aux matrices cimentaires. Ils permettent entre autres d'augmenter la fluidité et d'améliorer l'hydratation du ciment ce qui est le cas des superplastifiants (I. Aiad et al., 2002; Hiroshi Uchikawa et al., 1995). Pour l'analyse par ICP, des pâtes cimentaires contenant 0,25, 0,50 et 0,75% de SP ont été réalisées avec un rapport eau/ciment constant de 0,40.

Les concentrations en aluminium, fer et silicium sont présentées en Figure 3.17, Figure 3.18 et Figure 3.19 respectivement. L'ajout de superplastifiant augmente significativement les concentrations de ces trois éléments contenus dans la solution poreuse. De plus, cet

accroissement dépend du temps d'ajout, car dans le cas d'ajout retardé, les concentrations sont plus importantes. Ce phénomène peut être dû aux nanoparticules ajoutées par l'adjuvant et passant au travers du filtre de $0,45\ \mu\text{m}$ qui est davantage constaté dans le cas d'ajout de SP dix minutes après incorporation du ciment dans l'eau. Ces nanoparticules peuvent aider les formations des C-S-H et de nano-ettringite qui peuvent elles-mêmes être ralenties à la surface de ciment à cause de l'adsorption des polymères. Ces nanoparticules, incapables de s'agglomérer ou de précipiter à la surface des grains de ciment, restent contenues dans la solution poreuse. Par conséquent, les variations de concentration de ces éléments lors d'ajout initial et retardé de SP traduisent une perturbation des dissolutions initiales de phases. Ces changements peuvent affecter principalement les C_3A et la nucléation des hydrates (Caruso et al., 2016; Dalas et al., 2015).

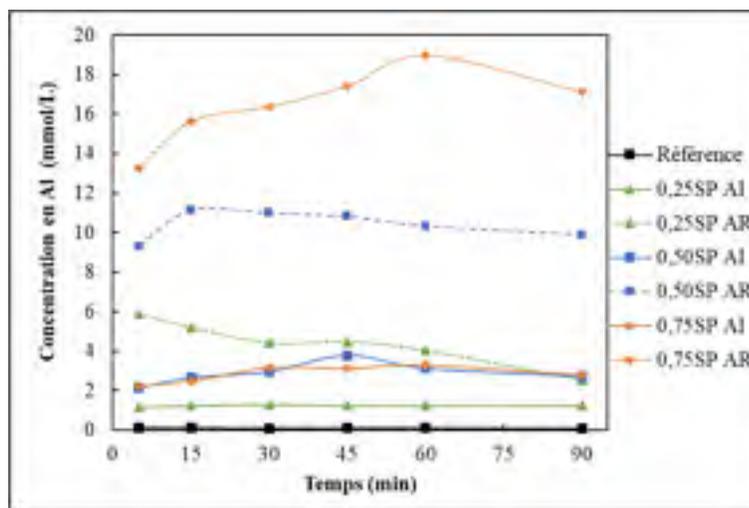


Figure 3.17 Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

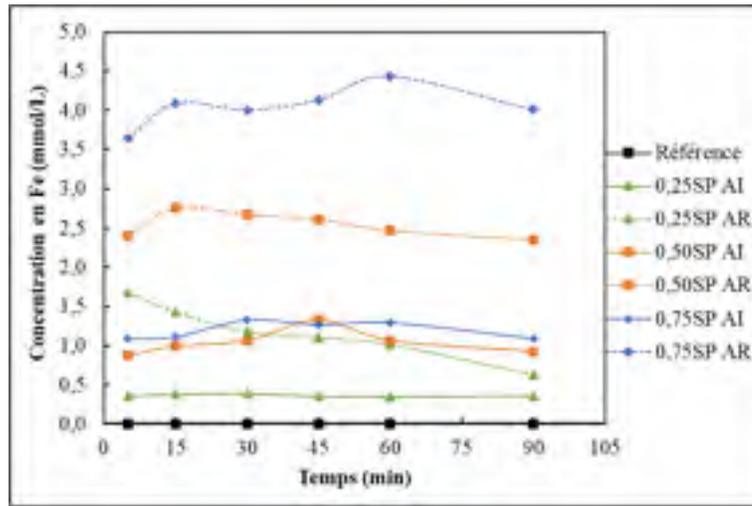


Figure 3.18 Concentration en fer des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

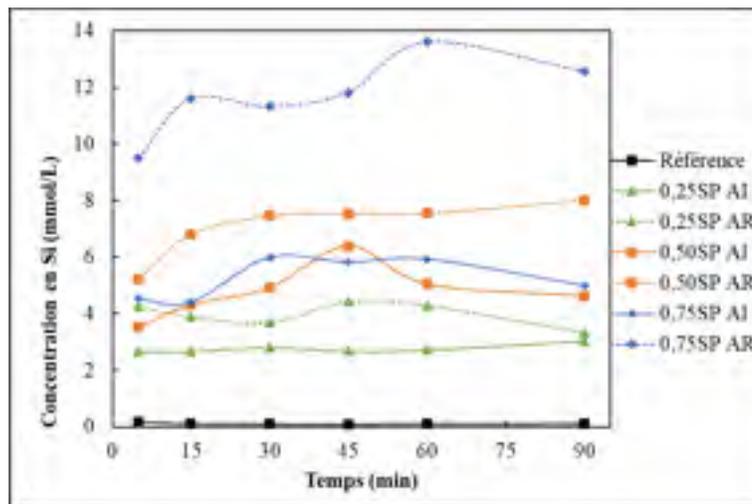


Figure 3.19 Concentration en silicium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

La Figure 3.20 présente les concentrations en calcium des solutions poreuses contenant du superplastifiant. Les concentrations en calcium augmentent avec le dosage de SP ce qui est davantage constaté avec l'ajout retardé. Cet effet peut être expliqué par l'adsorption de calcium sur les particules de SP. Lors de l'hydratation du ciment, du calcium est dégagé dans la solution poreuse et peut réagir avec les grains de ciment. En ajoutant du SP, les molécules de calcium présentes à la surface des grains de ciment peuvent réagir avec les groupes carboxyles des

polymères. Ces éléments peuvent par conséquent, contribuer à l'adsorption des polymères sur les grains de ciment (I. Aiad et al., 2002). L'augmentation de concentration avec ajout retardé peut être attribuée à l'adsorption du calcium contenu dans la solution poreuse aux polymères. Cette adsorption peut créer des liens entre les molécules de SP et les agréger. Ces regroupements de molécules peuvent affecter la capacité des SP à s'adsorber aux grains de ciment et sont forcés à rester en solution (Kang et al., 2017).

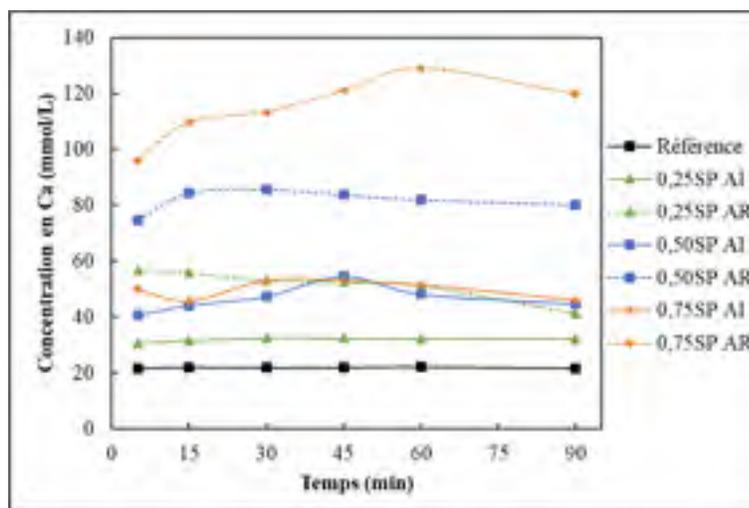


Figure 3.20 Concentration en calcium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

Les concentrations en soufre des solutions poreuses contenant du SP sont présentées en Figure 3.21. La concentration en soufre augmente légèrement avec le pourcentage de SP ajouté. De la même manière que pour les concentrations précédemment présentées, l'ajout retardé amplifie cette augmentation. Ces résultats peuvent être liés avec la forte concentration en calcium qui résulte de la formation de complexes d'anhydrite qui tendent à saturer la solution poreuse (Vollpracht et al., 2016). Certains auteurs rapportent que des concentrations plus importantes en calcium et en soufre ainsi qu'une diminution d'ions hydroxyde pour des mélanges contenant du SP sont dues aux effets retardateurs de l'adjuvant (Leemann et al., 2011).

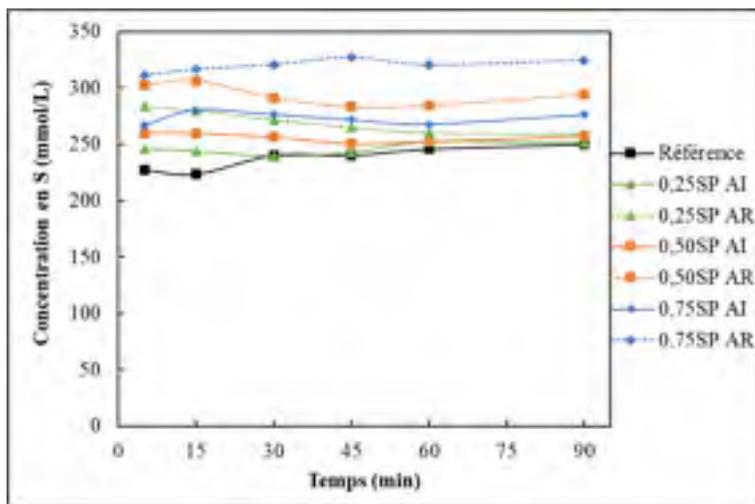


Figure 3.21 Concentration en soufre des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

Les concentrations de potassium et de sodium au cours des 90 premières minutes sont reportées dans les Figure 3.22 et Figure 3.23. Concernant ces deux éléments, aucune amélioration n'a été constatée avec l'ajout de SP. La concentration en potassium est stable au cours du temps et aucune distinction ne se fait entre les résultats des solutions poreuses contenant du SP et celle ne contenant aucun adjuvant. Cependant, une augmentation légère est remarquée pour les pâtes cimentaires contenant différents pourcentages de SP comparé à celle de référence.

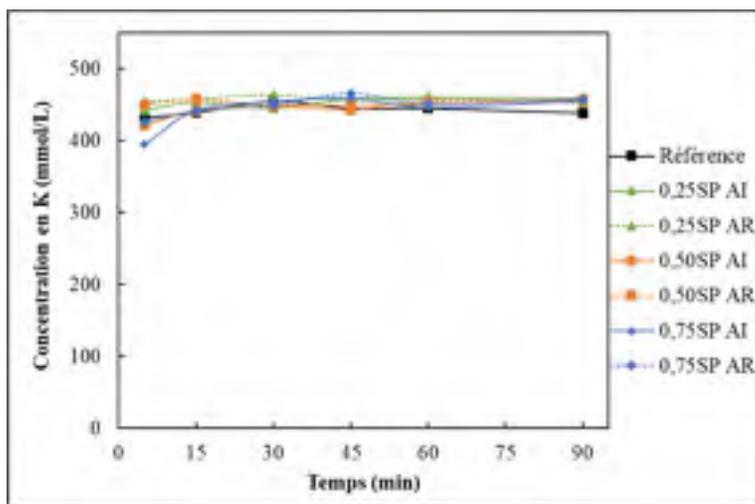


Figure 3.22 Concentration en potassium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

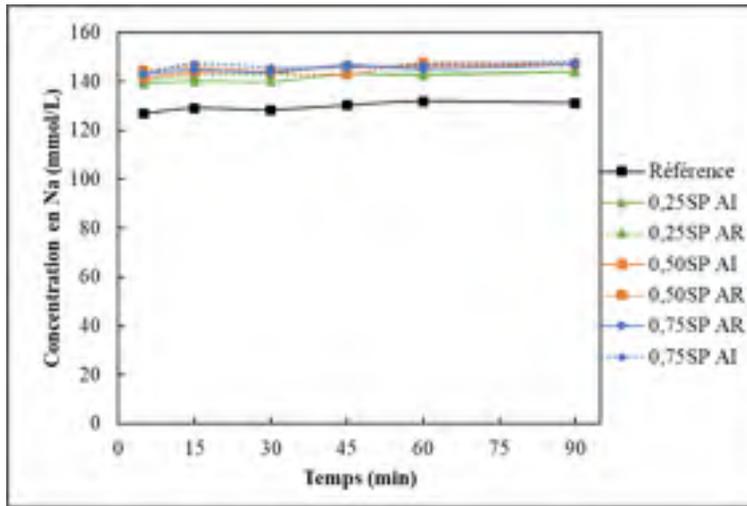


Figure 3.23 Concentration en sodium des solutions poreuses contenant du superplastifiant (SP)

Pour terminer, les concentrations des éléments quantifiés sur des solutions poreuses contenant du SP n'ont pas d'évolution spécifique dans le temps. L'ensemble des concentrations a une allure constante jusqu'à 90 minutes après incorporation de l'adjuvant. Des résultats similaires ont également été reportés dans la littérature, et des variations semblent se dégager plus tard au cours de l'hydratation du ciment (Caruso et al., 2016; Leemann et al., 2011; Vollpracht et al., 2016).

3.2.3.2 Agent modificateur de viscosité (VMA)

L'agent modificateur de viscosité permet d'augmenter la viscosité de la pâte et de contrôler la résistance à la ségrégation et au ressuage des pâtes cimentaires. Il est particulièrement ajouté dans les matériaux cimentaires contenant du SP. L'ensemble des éléments mesurés est relevé à 5, 15, 30, 45, 60 et 90 minutes après incorporation de 0,02, 0,035 et 0,05 de VMA avec 0,75% de SP en ajout initial et retardé. L'effet de l'ajout retardé de VMA et de SP semble être plus important que l'ajout initial sur la plupart des éléments mesurés.

Les éléments présents en faibles concentrations dans la solution poreuse tels que le fer, l'aluminium et le silicium sont présents en Figure 3.24, Figure 3.25 et Figure 3.26

respectivement. L'ajout initial de 0,75% de SP accroît les concentrations de fer, aluminium et silicium ce qui est davantage constaté avec l'ajout retardé. Lors d'ajout de 0,02, 0,035 et 0,05% de VMA, les valeurs augmentent comparées aux résultats en l'absence d'agent modificateur de viscosité. Cependant, le pourcentage de VMA n'a pas d'impact majeur sur ces éléments à faible concentration. En ce qui concerne les ajouts retardés, les concentrations de ces trois éléments augmentent significativement en comparaison avec l'ensemble des autres échantillons. Ces modifications indiquent une modification des dissolutions initiales des phases anhydres du ciment. Certains chercheurs attribuent une faible concentration en aluminium dans la solution poreuse à des particules de nano-ettringite et nano-AFm décrochées des particules de ciment dû aux polymères adsorbés aux surfaces des grains (Caruso et al., 2016).

La concentration des éléments de fer, aluminium et silicium augmente de 5 à 90 minutes après incorporation de SP et VMA, ce qui n'est pas observé pour l'échantillon ne contenant aucun adjuvant. Cet effet peut être dû aux polymères de SP formant des complexes intramoléculaires avec des éléments de fer et d'aluminium. Des résultats similaires ont été reportés concernant d'autres cations (Caruso et al., 2016). Ces ions piégés dans les polymères sont plus importants dans les cas d'ajout retardé argumentant les concentrations stables en fer, aluminium et silicium avec l'augmentation du dosage de VMA. Cependant, les solutions poreuses contenant différents pourcentages de VMA sont plus importantes que celle contenant du SP seulement. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption compétitive entre les molécules de VMA et celles de SP.

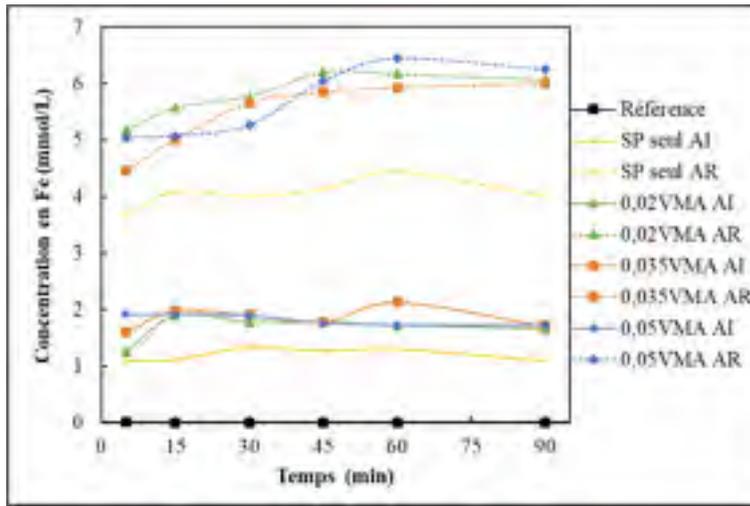


Figure 3.24 Concentration en fer des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

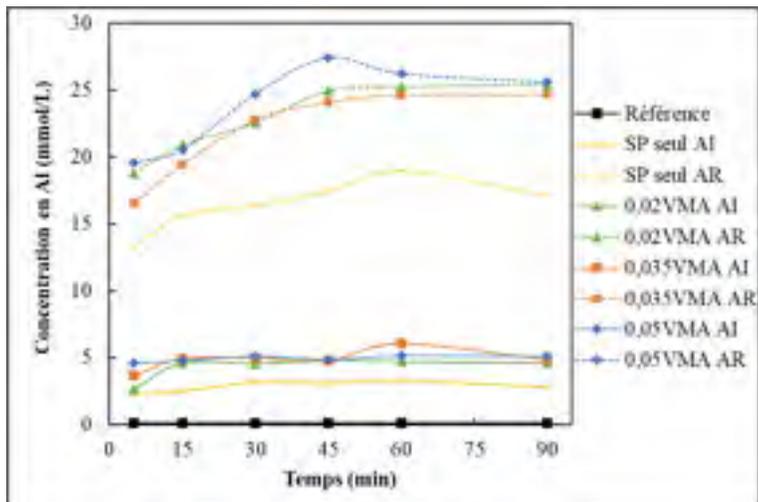


Figure 3.25 Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

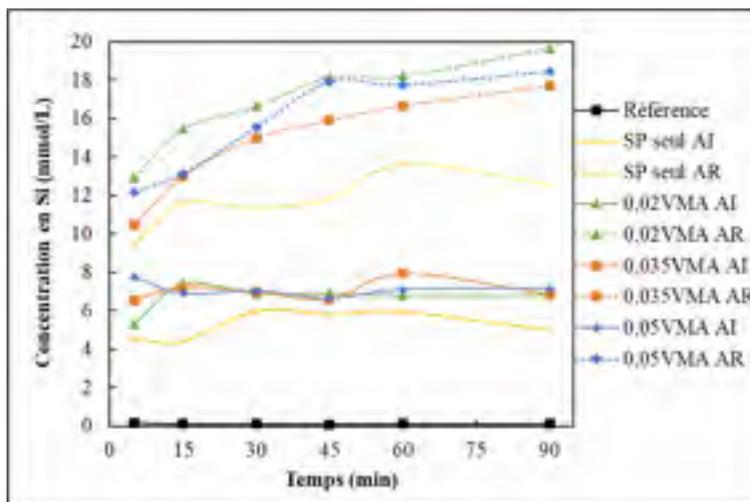


Figure 3.26 Concentration en silicium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

La Figure 3.27 présente les concentrations en sodium et la Figure 3.28 montre la concentration de potassium au cours des 90 premières minutes après incorporation de VMA et SP. D'après les concentrations en sodium des solutions poreuses, le VMA a très peu d'impact sur ces valeurs lorsqu'elles sont comparées aux valeurs de 0,75% de SP. La légère augmentation de sodium de l'ensemble des solutions poreuses contenant de l'adjuvant peut être due à la quantité de sodium présente dans le SP (Leemann et al., 2011). Concernant le potassium, aucune différence n'est constatée avec l'ajout de SP et de VMA.

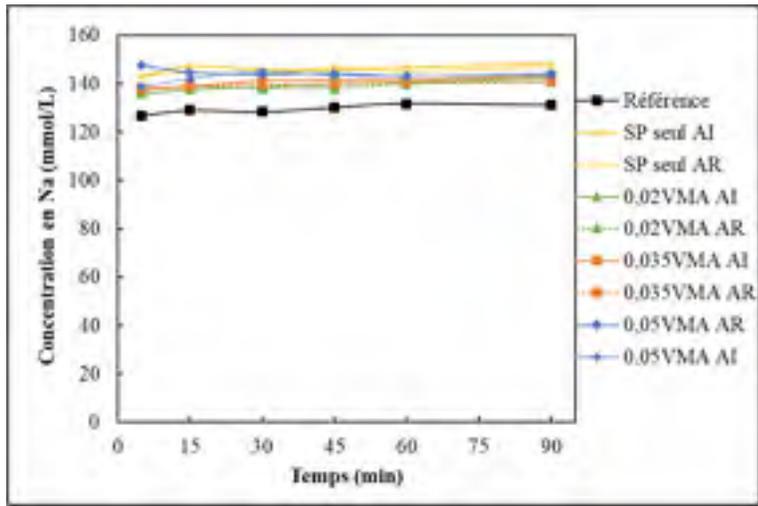


Figure 3.27 Concentration en sodium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

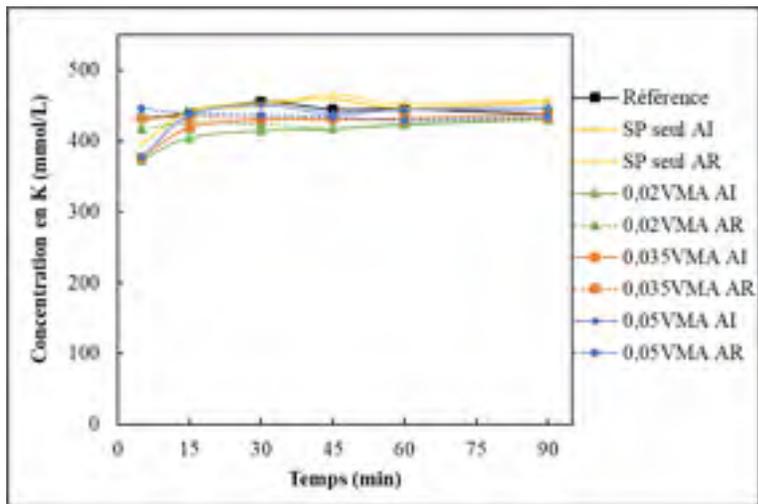


Figure 3.28 Concentration en potassium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

La Figure 3.29 présente les valeurs de concentration de calcium des solutions poreuses contenant du VMA et 0,75% de SP. On remarque que l'ajout retardé impacte les valeurs de calcium. Lors d'ajout retardé de 0,75% de SP, les valeurs ont approximativement doublé et le phénomène continue de s'accroître avec l'ajout de VMA. Cependant, le pourcentage de VMA

influence peu sa concentration en calcium. Ces observations peuvent être dues à la solubilité de la portlandite qui est déterminée par la concentration en calcium. De plus, dans les cas d'ajout retardé, le calcium présent en solution tend à diminuer après 45 minutes ce qui peut être lié à l'échange d'éléments lors de la réaction d'hydratation du ciment (Moragues, Macias, & Andrade, 1987).

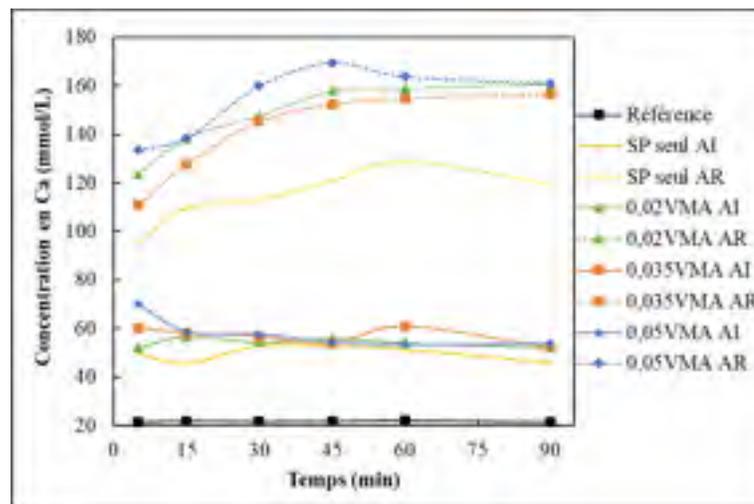


Figure 3.29 Concentration en calcium des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

Les concentrations de sulfates augmentent avec le pourcentage de VMA (Figure 3.30). L'ajout retardé de VMA entraîne une augmentation plus importante en comparant les courbes associées à celles d'ajout initial et celles contenant 0,75% de SP. Ceci peut être attribué à une synthèse directe de C_3A hydratée et aux polymères contenus dans le SP et le VMA, favorisant l'intercalation des ions avec les polymères dans la solution poreuse. Par conséquent, les C_3A réagissant avec les polymères ne peuvent pas se combiner avec les ions sulfates présents dans la solution poreuse pour créer des AFm et de l'ettringite (Johann Plank et al., 2010).

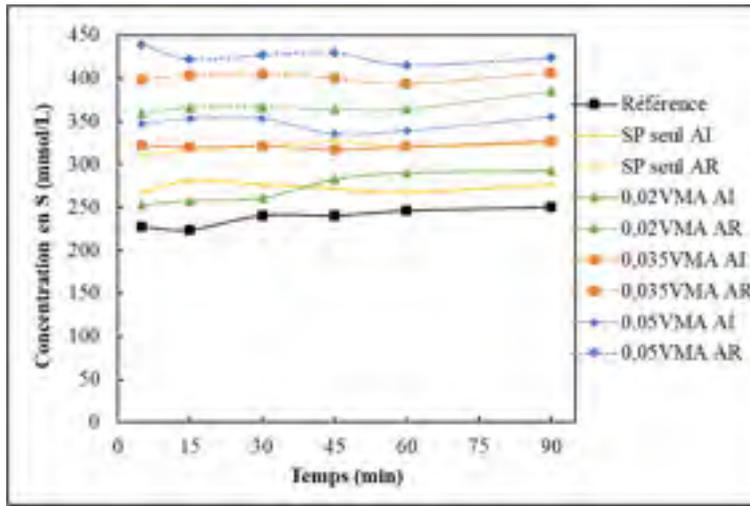


Figure 3.30 Concentration en soufre des solutions poreuses contenant 0,75 de SP et de l'agent modificateur de viscosité (VMA)

Enfin, la présence de calcium et de sulfate est limitée par la quantité de gypse ou d'anhydrite et de portlandite. Les plus fortes concentrations de ces deux éléments dans les cas d'ajout retardé de SP et VMA peuvent être dues à la formation de plus de complexes d'anhydrite dans la phase aqueuse (Vollpracht et al., 2016). Les éléments mesurés présents en solution peuvent favoriser et entraîner une production plus importante des produits d'hydratation du ciment. Ces résultats peuvent être mis en relation avec les résultats de calorimétrie montrant une amélioration de l'hydratation dans le cas d'ajout retardé d'adjuvants lorsqu'il est mis en relation avec l'ajout initial (section 3.1.3).

3.2.3.3 Nanoparticules de C-S-H

Les principaux produits d'hydratation du ciment Portland sont les C-S-H. Leur ajout dans les matériaux cimentaires améliore leur prise de résistance et leur durabilité. Ces analyses étudient l'impact des différents pourcentages de cristaux de C-S-H (0,6; 1,0 et 1,3% par masse de ciment) de la composition de la solution poreuse. Cependant, les solutions poreuses de l'ajout retardé de 1,0% de nanoparticules ont bouché la sortie du nébuliseur de l'ICP-OES, entraînant un arrêt des analyses pour l'ensemble du reste des solutions composées de cet adjuvant. Les

variations des éléments ont donc pu être mesurées pour l'ajout initial de 0,6 et 1,0% et l'ajout retardé de 0,6% seulement. Les concentrations en fer, silicium et aluminium sont reportées dans les Figure 3.31 Figure 3.32 Figure 3.33 respectivement.

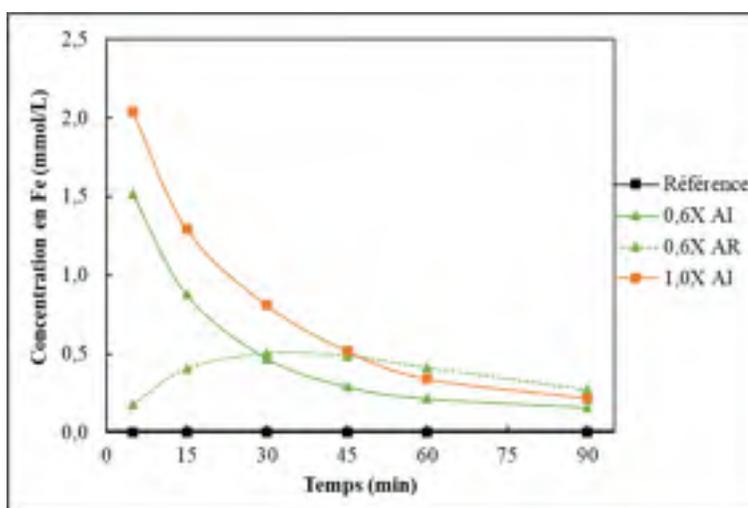


Figure 3.31 Concentration en fer des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

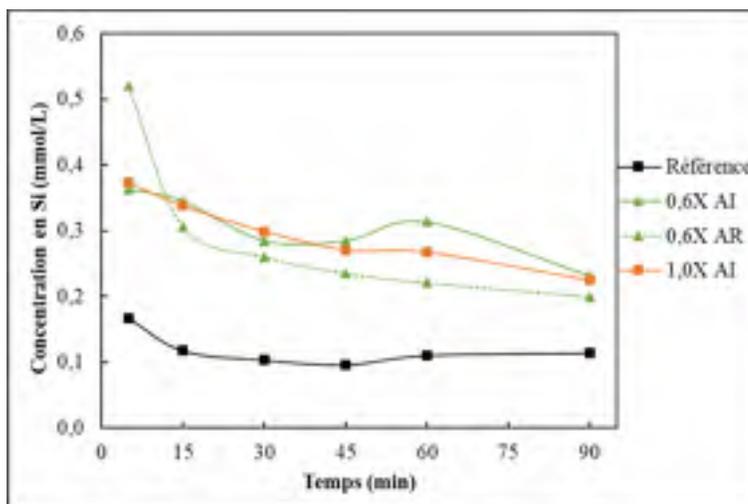


Figure 3.32 Concentration en silicium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

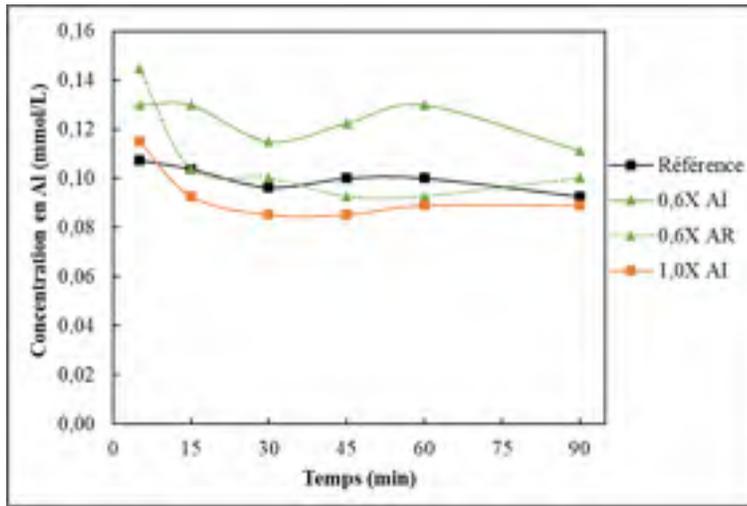


Figure 3.33 Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

L'ajout de nanoparticules de C-S-H augmente la présence d'éléments en faible concentration dans les solutions poreuses telles que le fer et le silicium. Les concentrations en fer augmentent drastiquement pour les ajouts initiaux puis diminuent avec le temps. L'ajout retardé de 0,6% détient des valeurs plus faibles de fer pour obtenir des valeurs similaires aux courbes d'ajout initial après 90 minutes. Concernant le silicium, une amélioration est constatée avec l'ajout de cristaux de C-S-H. Cependant, le dosage ne semble pas affecter sa concentration en silicium ni même le moment d'ajout, car les courbes sont toutes très proches. L'ajout initial de nanoparticules de C-S-H n'a que très peu d'impact sur la concentration en aluminium ce qui est également le cas pour l'ajout retardé. Cet effet peut être dû à la précipitation des phases initiales formées par les grains de ciment qui semblent être similaires pour les deux moyens d'ajout (Lothenbach & Winnefeld, 2006).

Les concentrations en sodium (Figure 3.34) et en soufre (Figure 3.35) augmentent avec l'ajout de nanoparticules de C-S-H et les valeurs varient peu avec le temps. Le sodium augmente avec le dosage, mais le mode d'ajout ne semble pas avoir d'impact. Néanmoins, une augmentation plus importante de sulfate est constatée dans le cas d'ajout retardé de nanoparticules de C-S-H que l'ajout initial. Ces augmentations de sulfate et de sodium peuvent être dues à la dissolution rapide des phases d'alkali-sulfate (Lothenbach & Winnefeld, 2006).

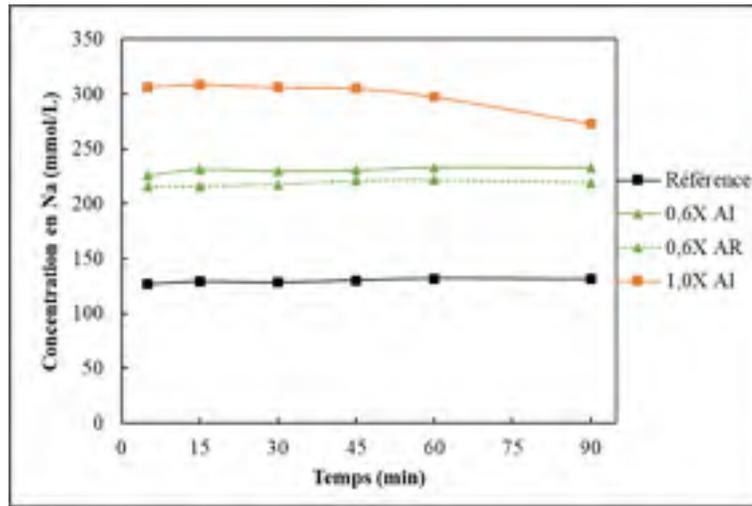


Figure 3.34 Concentration en sodium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

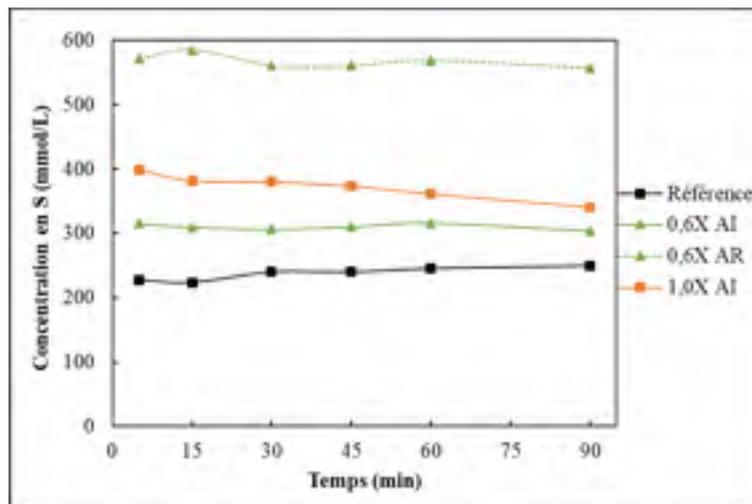


Figure 3.35 Concentration en soufre des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

L'ajout de nanoparticules de C-S-H implique une légère augmentation en ion calcium comme présenté sur la Figure 3.36. Les concentrations les plus importantes sont constatées avec l'ajout initial de 0,6% de cristaux de C-S-H bien que l'ensemble des valeurs soit similaire à la référence. Ces résultats sont corrélés avec les résultats de pH. En effet, le pH est plus faible pour l'ajout retardé ce qui implique une diminution de la solubilité du calcium. Dans la littérature, la réduction d'hydratation du ciment au jeune âge est attribuée à la concentration en

calcium présente dans la solution poreuse. Cet effet peut être dû à une formation de C-S-H plus importante modifiant le maximum d'hydratation constaté par calorimétrie (Nicoleau, 2013; Singh et al., 2017). En outre, les concentrations en calcium et en soufre sont constantes pendant les 90 minutes suivant l'ajout d'adjuvant. Leurs limites de concentrations peuvent être influencées par la présence d'anhydrite ou de portlandite (Lothenbach & Winnefeld, 2006).

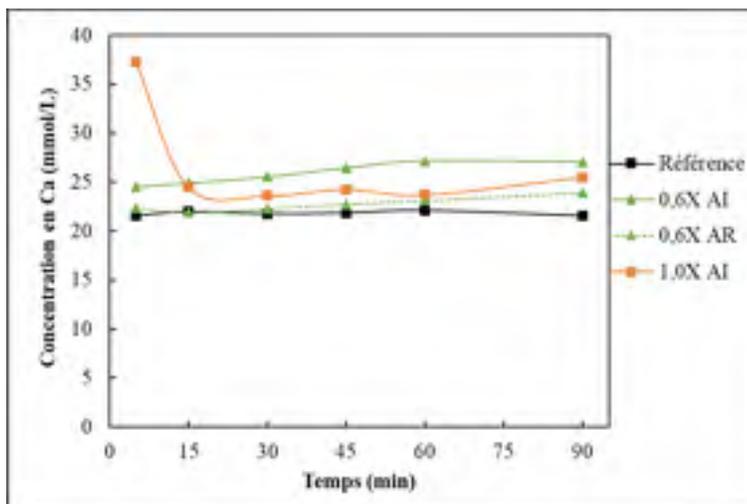


Figure 3.36 Concentration en calcium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

Le potassium est quasiment constant pour toutes les solutions poreuses y compris pour la pâte cimentaire de référence (Figure 3.37). L'ajout de nanoparticules de C-S-H n'a pas d'effet sur cette concentration. Les résultats d'ICP-OES sur des solutions poreuses contenant des cristaux de C-S-H montrent moins de variations que les adjuvants précédemment étudiés. Ceci peut être attribué à l'incorporation de ce type de nanoparticules menant à une consommation de sodium et de potassium avec le calcium et l'aluminium contenu dans l'adjuvant (Alizadeh et al., 2009; John et al., 2018).

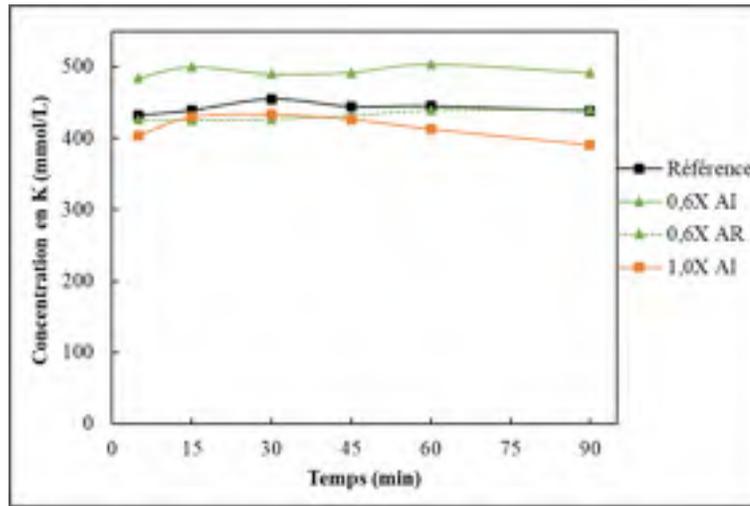


Figure 3.37 Concentration en potassium des solutions poreuses contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

Comme le présentent les résultats de calorimétrie (3.1.4), certains polymères sont contenus dans l'adjuvant commercial contenant des nanoparticules de C-S-H. En effet, lors de l'analyse de solution poreuse, de légères augmentations en ions de calcium, silicium et sodium ont été constatées. Cependant, les solutions poreuses n'ont pas la même tendance lors d'ajout de cristaux de C-S-H et de SP qui sont majoritairement influencées par l'effet retardateur des polymères. C'est pourquoi ces résultats ne permettent pas d'affirmer ou réfuter l'intercalation de polymères contenus dans l'adjuvant et les particules de C-S-H. Cette observation est appuyée par la littérature qui démontre que l'intercalation ne se produit pas de manière systématique lorsque des polymères sont ajoutés. La précipitation des C-S-H et donc la nucléation anormale des phases du ciment ne sont pas obligatoirement affectées par ces phénomènes (Franceschini et al., 2007; John et al., 2018; Kanchanason & Plank, 2018).

3.2.3.4 Nanoargile (NC)

La préoccupation des chercheurs en matériaux cimentaires est de produire des matériaux avec des résistances élevées tout en augmentant la durabilité. Ces paramètres sont conduits par une réduction de porosité de la nanostructure du matériau pouvant être amélioré par l'incorporation de nanoargile (Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018; Morsy, Alsayed, & Aqel, 2010;

Norhasri et al., 2017). L'étude de différents dosages de nanoargile (1, 2 et 3% par masse de ciment) sur les concentrations d'ions a été portée selon les deux moments d'ajout d'adjuvant.

L'ajout de nanoargile dans les solutions poreuses indique une faible influence sur les éléments à basse concentration soit le fer, l'aluminium et le silicium (Figure 3.38, Figure 3.39 et Figure 3.40 respectivement). Les concentrations de fer n'ont pas de pas de tendance spécifique au cours des 90 premières minutes. Ces résultats montrent que l'ajout de différents dosages nanoargile à deux moments d'incorporation différents n'influent pas cette concentration. Cependant, les concentrations d'aluminium et de silicium tendent à augmenter légèrement en présence de NC. Ces deux éléments suivent sensiblement la même tendance avec une augmentation de concentration après 60 minutes ce qui a également été observé dans d'autres études. Ceci pourrait être dû à la réduction de sulfates de calcium (Vollpracht et al., 2016). Par ailleurs, les particules de nanoargile contiennent des silicium et aluminium améliorant l'hydratation en réagissant avec les autres éléments contenus dans la solution poreuse. Par conséquent, ces éléments peuvent favoriser la production de C-S-H comme présentée par Papatzani (2016) à propos d'une argile d'un autre type.

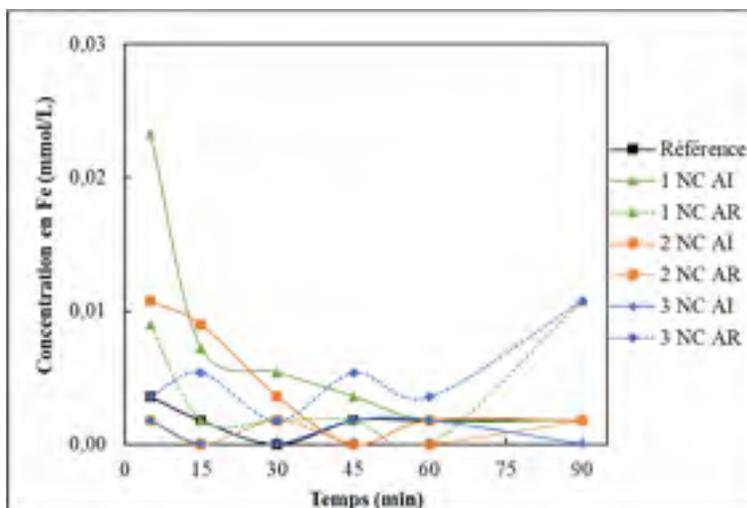


Figure 3.38 Concentration en fer des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

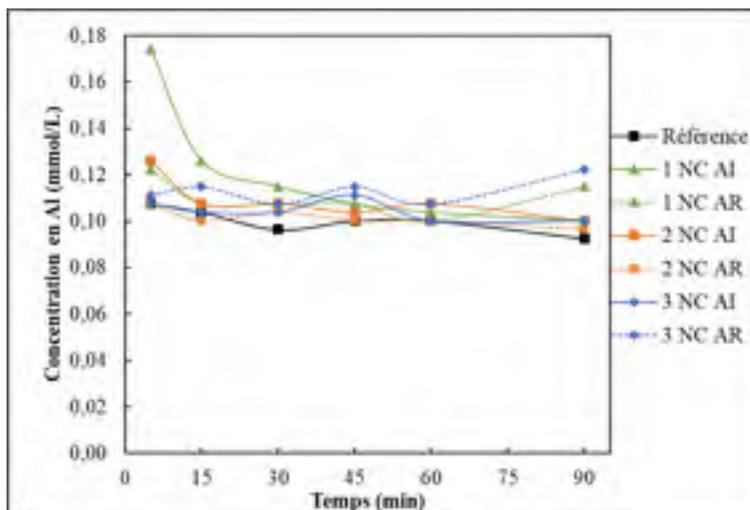


Figure 3.39 Concentration en aluminium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

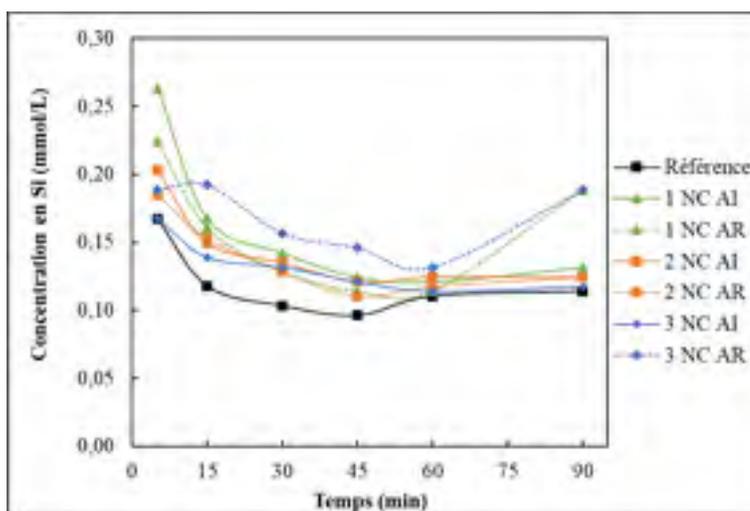


Figure 3.40 Concentration en silicium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

Les concentrations en sodium augmentent avec l'ajout d'un dosage plus élevé en NC (1, 2 et 3%) en les comparant avec la solution poreuse de référence. Cependant, les ajouts initial et retardé d'un même dosage présentent sensiblement les mêmes résultats de cinq à 90 minutes. Cette observation peut être attribuée à la quantité de sodium présente dans les molécules de

NC. La concentration en sodium augmente légèrement au cours du temps pour tous les dosages.

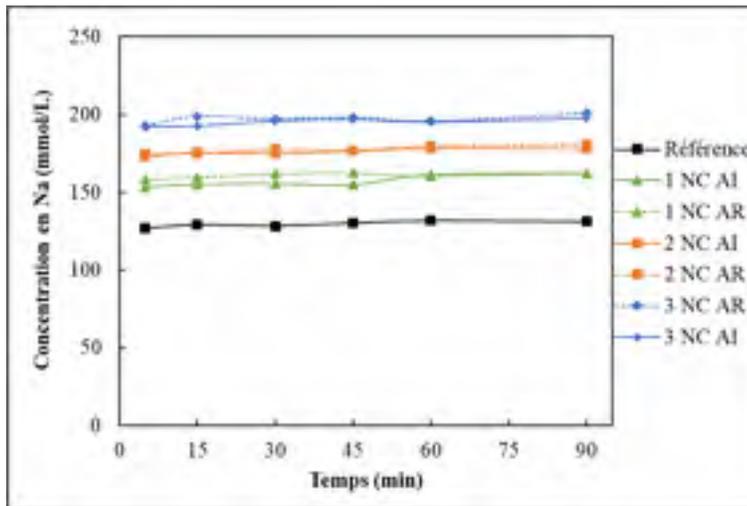


Figure 3.41 Concentrations en sodium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

Les solutions poreuses contenant des nanoargiles indiquent une augmentation en soufre. D'autre part, le pourcentage de NC implique une faible augmentation avec des résultats semblables entre les ajouts simultanés et retardés. Néanmoins, la concentration en calcium est inchangée à cinq minutes suivant le dosage de NC en indiquant une légère augmentation au cours du temps (Figure 3.43). Les concentrations en sulfate et en calcium sont liées, car ces deux éléments vont réagir avec le C_3A présent sur les particules de ciment, créant un gel protecteur autour des grains. Cette augmentation de concentration en calcium tout comme de soufre peut être due à une formation d'anhydrite (Vollpracht et al., 2016). De plus, la concentration en calcium semble diminuer à partir de 45 minutes tout comme le soufre. Cette légère diminution de soufre n'est pas relevée sur la solution poreuse de référence. Ce phénomène peut être dû à l'adsorption des nanoparticules de NC détenant des structures moléculaires chargées et une surface d'échange importante. Par conséquent, les sites de nucléation incorporés par la NC peuvent accélérer l'hydratation des silicates (Wang et al., 2014).

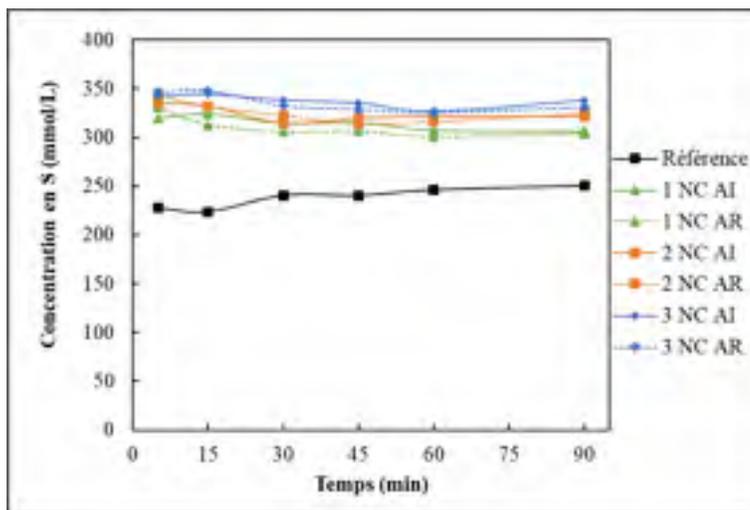


Figure 3.42 Concentration en soufre des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

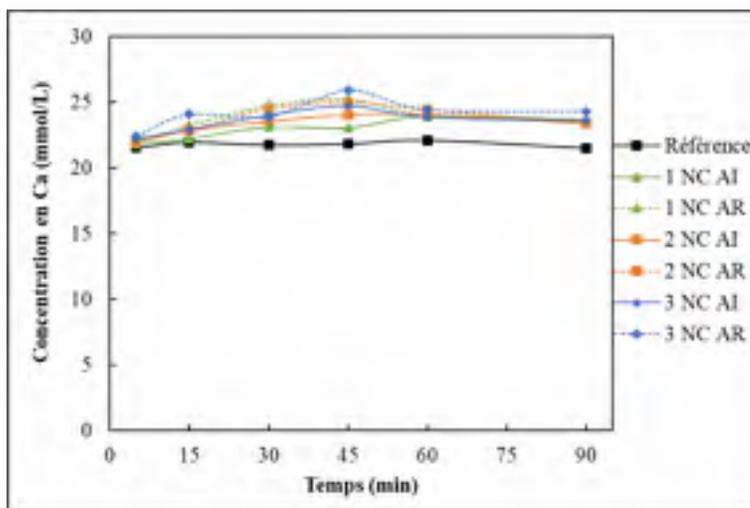


Figure 3.43 Concentration en calcium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

Enfin, une augmentation de concentration en élément de potassium est remarquée avec l'ajout de NC (Figure 3.44). Aucune distinction ne s'établit entre les différents dosages ni les moments d'ajout. L'ensemble des valeurs sont constantes de cinq à 90 minutes après ajout d'adjuvant.

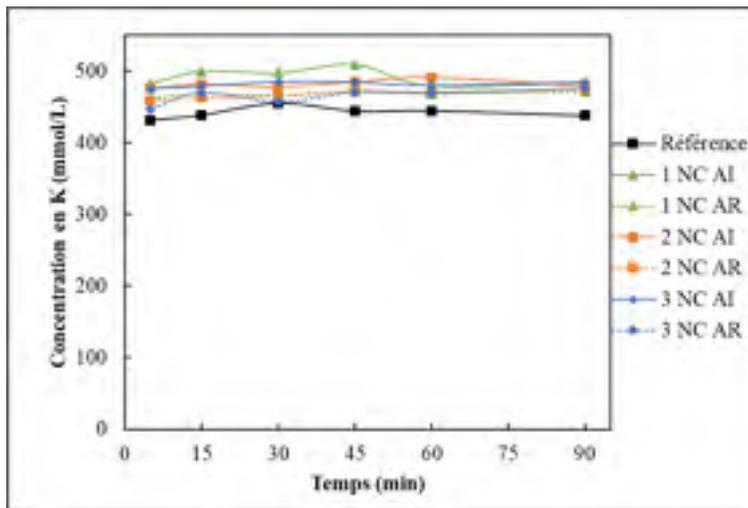


Figure 3.44 Concentration en potassium des solutions poreuses contenant des nanoargiles (NC)

3.2.3.5 Synthèse des concentrations d'éléments

Les changements induits sur les concentrations d'éléments présents dans la solution poreuse et mesurés par ICP-OES sont synthétisés dans le Tableau 3.6. L'influence de l'augmentation des dosages est observée et reportée sur la première ligne. L'impact du moment d'ajout, soit initial et retardé est présent sur la seconde ligne et les comparaisons sont effectuées avec les mélanges d'ajouts initiaux respectifs. « + » indique une augmentation, « = » signifie qu'aucune tendance ne se dégage des différents résultats et « - » traduit une diminution.

Tableau 3.6 Synthèse des influences d'adjuvants sur les éléments mesurées par ICP-OES

	SP	VMA	X	NC
Aluminium				
Dosage	+	=	-	=
Ajout retardé	+	+	-	=
Fer				
Dosage	+	=	+	=
Ajout retardé	+	+	=	=
Silicium				
Dosage	+	=	=	=
Ajout retardé	+	+	=	=
Calcium				
Dosage	+	=	=	=
Ajout retardé	+	+	-	=
Soufre				
Dosage	+	+	+	+
Ajout retardé	+	+	+	=
Sodium				
Dosage	=	=	+	+
Ajout retardé	=	=	-	=
Potassium				
Dosage	=	=	-	=
Ajout retardé	=	=	-	=

3.2.4 Mesure du carbone total organique

La mesure de carbone total organique (CTO) permet d'obtenir des informations sur l'adsorption des polymères à l'origine de l'amélioration de fluidité des mélanges cimentaires. Pour chacune des valeurs de CTO, les intervalles de confiance ont été calculés à 95% en supposant que les résultats suivent une loi de Student. Pour un point de mesure, l'écart type des cinq valeurs de réplication a été calculé puis l'intervalle de confiance autour de la moyenne de ces valeurs a été estimée avec un niveau de confiance à 95 %.

3.2.4.1 Superplastifiant (SP)

Le superplastifiant et l'un des adjuvants les plus utilisés pour améliorer les propriétés à l'état frais comme à l'état durci des matériaux cimentaires. De nombreux chercheurs se sont intéressés à une méthode de mélange avec incorporation retardée de l'adjuvant afin améliorer davantage la fluidité du mélange et l'efficacité de l'adjuvant. La quantité de carbone total organique a été mesurée sur des solutions poreuses avec ajout initial et retardé de 0,25%, 0,50% et 0,75% de SP. L'évolution au cours des 90 minutes suivant l'incorporation de l'adjuvant a été tracée sur la Figure 3.45.

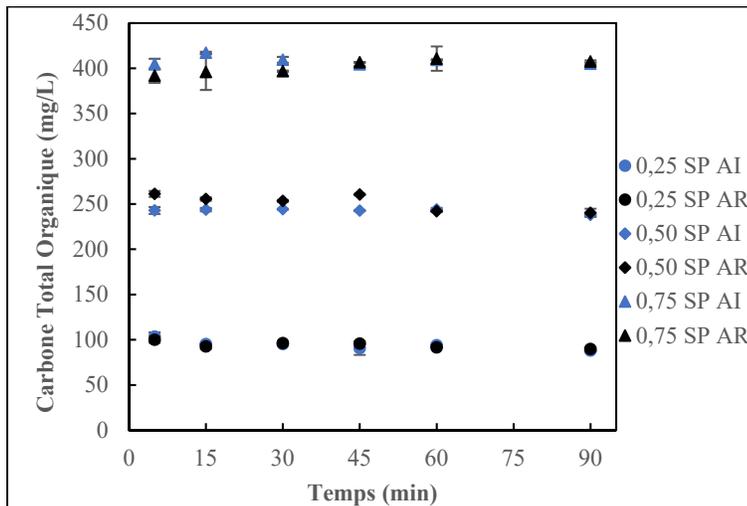


Figure 3.45 Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout de superplastifiant (SP)

Les valeurs de TOC mesurées sur les échantillons de mélanges ne contenant aucun adjuvant sont soustraites aux autres valeurs à leur période de mesure respective (5, 15, 30, 45, 60 et 90 min). Quel que soit le pourcentage de SP ajouté, les valeurs de carbone total organique diminuent légèrement dans le temps, vu l'adsorption sur les grains de ciment. De plus, les valeurs de TOC mesurées augmentent avec le dosage de SP ajouté au mélange. Ces résultats sont en accord avec les données d'autres chercheurs qui se trouvent dans le même ordre de grandeur (H. Tan et al., 2017).

Les quantités étant sensiblement les mêmes durant les 90 premières minutes après ajout de l'adjuvant, une moyenne est effectuée avec l'ensemble des valeurs d'un même mélange. Par ailleurs, la quantité de polymère manquante dans la solution poreuse est considérée comme entièrement adsorbée. En d'autres termes, la différence de TOC mesurée entre la quantité de polymère ajoutée initialement au mélange est celle mesurée avec les solutions poreuses est considérée comme adsorbée sur les particules du mélange (Govin et al., 2019; Zhao et al., 2018). Ces quantités sont reportées dans la Figure 3.46 où le polymère adsorbé est estimé pour l'ensemble des mélanges contenant du superplastifiant.

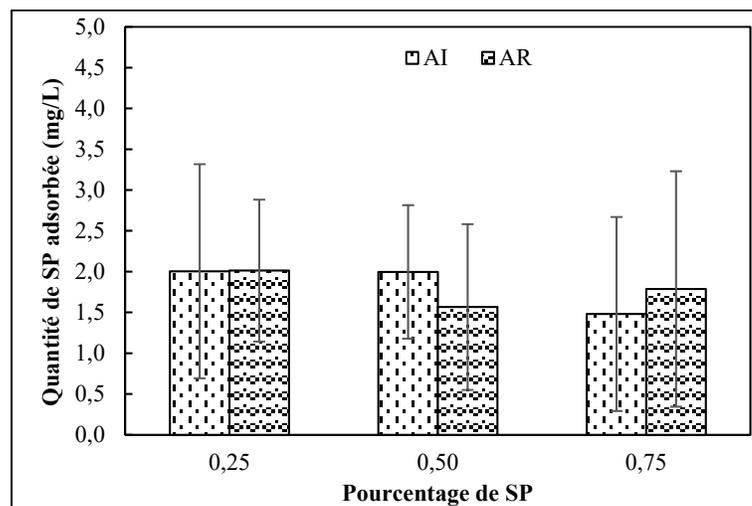


Figure 3.46 Quantité de polymère adsorbée avec ajout de superplastifiant (SP)

Au vu des intervalles de confiance calculés, les valeurs sont proches et il n'y a pas de vraies différences. Cependant, des observations peuvent être portées. Pour l'ajout initial de 0,25 et 0,50%, les valeurs de SP adsorbé lors de l'ajout initial sont semblables alors que 0,75% de SP entraîne une baisse de 26%. Cette baisse de quantité adsorbée témoigne de l'existence d'un potentiel dosage à saturation de SP autour de 0.75% de polymère par masse de ciment. Cette diminution peut également être due à une agrégation de molécules de superplastifiant formée par la concentration importante d'adjuvant dans la solution poreuse (Yoshioka et al., 2002). Dans le cas d'ajout retardé, aucune tendance n'est notée lorsque les résultats sont comparés à ceux des mélanges d'ajouts initiaux. En effet pour l'ajout de 0,25 et 0,75% de SP, les valeurs

d'ajouts retardés semblent plus élevées que l'ajout initial alors que pour l'ajout de 0,50%, la quantité de polymère est plus élevée dans le cas d'ajout initial. Cette dernière observation est liée au délai de dix minutes pour l'incorporation de l'adjuvant. En effet, les molécules d'eau incorporées au début du mélange sont rapidement adsorbées par les particules de ciment recouvrant leur surface de produit d'hydratation. Par conséquent, ce phénomène perturbe l'adsorption des chaînes polymériques du superplastifiant incorporé (I. Aiad et al., 2002).

3.2.4.2 Agent modificateur de viscosité (VMA)

L'ajout d'agent modificateur de viscosité est un acteur clé afin d'éviter le ressuage en présence d'un dosage trop important de superplastifiant. La quantité de carbone total a été mesurée sur des échantillons contenant 0,00, 0,02, 0,035 et 0,05% de VMA avec un dosage constant de 0,75% de SP. Les valeurs mesurées sur les échantillons de référence à 5, 15, 30, 45, 60 et 90 minutes ont respectivement été soustraites aux échantillons des mélanges d'adjuvant. Les résultats sont reportés en Figure 3.47.

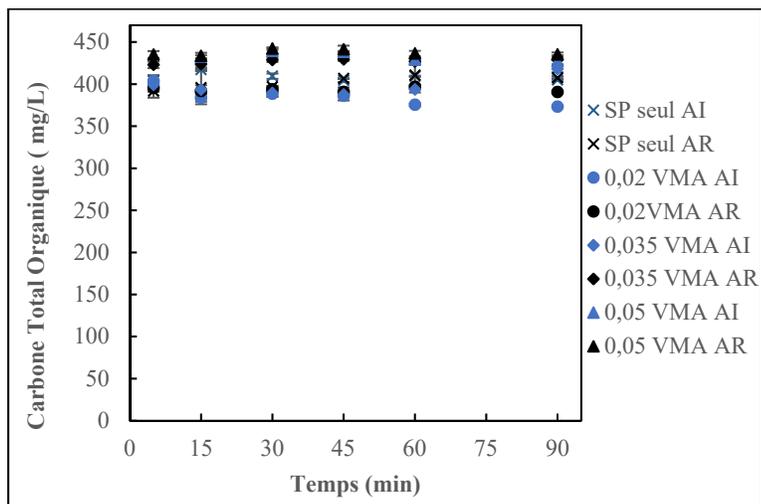


Figure 3.47 Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout de 0,75 de SP et d'agent modificateur de viscosité (VMA)

Les mélanges contenant différents pourcentages d'adjuvant ne se différencient pas par la quantité totale de carbone contenu. En effet, l'ensemble des valeurs est compris entre 370 et 440 mg/L avec une légère baisse pour tous les mélanges au cours des 90 premières minutes suivant l'hydratation. Elle témoigne d'une adsorption qui augmente au cours du temps. Alors que la tendance n'est pas distincte entre les différents pourcentages et modes d'ajout de VMA durant la première heure, elle tend à être explicite 90 minutes après l'ajout de VMA et de SP. En effet, l'ajout de SP seulement ne traduit aucune différence pour le TOC entre les deux modes d'ajout d'adjuvants. Cependant, lorsque de l'adjuvant est ajouté dix minutes après le contact eau/ciment, des hausses de 4,7%, 2,6% et 1,9% en carbone total organique sont observées pour l'ajout de 0,02, 0,035 et 0,05% de VMA respectivement. Ceci peut s'expliquer par l'adsorption compétitive s'effectuant entre les particules de SP et de VMA. En effet, l'affinité des polymères avec les particules de ciment régit l'efficacité des adjuvants lorsqu'ils sont ajoutés simultanément. D'autre part, le polymère ayant la plus grande affinité et/ou la plus grande capacité de dispersion s'adsorbe le premier aux grains de ciment laissant l'autre en solution ou à s'adsorber sur des sites non occupés par le premier (Govin et al., 2019; Hot et al., 2014). Des analyses de discrétisation seraient nécessaires pour évaluer quel est le polymère s'adsorbe le plus rapidement, car à priori, l'ajout de VMA n'a peu d'influence sur la mesure du TOC. Pour compléter ces résultats, des essais pourraient être effectués par SEM, ou DLS dans la mesure où les tailles des différents polymères nécessitent d'être différents (Bessaies-Bey et al., 2016; Govin et al., 2019).

3.2.4.3 Nanoparticules de C-S-H

Les nanoparticules de C-S-H permettent une amélioration de l'hydratation du ciment. Dans le cadre de cette étude, ces inclusions de nanomatériaux sont présentes dans un adjuvant commercial mélangé à d'autres composants. Lors de tests préliminaires, une augmentation de l'ouvrabilité est constatée. C'est pourquoi, à l'aide de mesures du carbone total organique, l'adsorption de la partie polymère de l'adjuvant est observée. Des mélanges contenant 0,6, 1,0 et 1,3% d'adjuvant sont préparés pour la mesure de carbone total organique. L'ajout initial et

l'ajout retardé sont effectués sur l'ensemble des dosages. Les résultats sont présents en Figure 3.48.

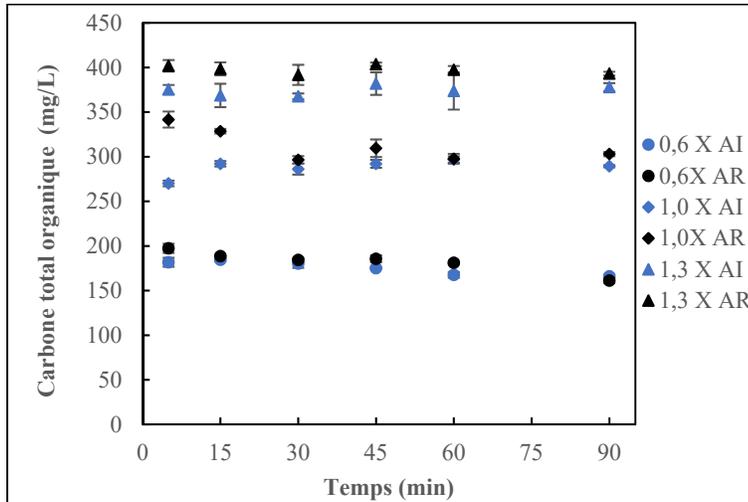


Figure 3.48 Évolution de la quantité de carbone total organique avec ajout d'adjuvant contenant des nanoparticules de C-S-H (X)

Contrairement aux deux adjuvants précédemment étudiés, les mélanges d'ajouts retardés d'adjuvant présentent une concentration en carbone total organique plus importante que l'ajout initial, quel que soit le dosage incorporé. En outre, plus le dosage est important, plus les différences entre les deux modes d'ajout sont visibles. Afin de calculer la quantité de polymère adsorbée par les grains de ciment, la moyenne des six mesures pour un mélange est soustraite à la quantité ajoutée au mélange. Le graphique de la quantité adsorbée relative aux quantités de TOC mesurées est rapporté en Figure 3.49.

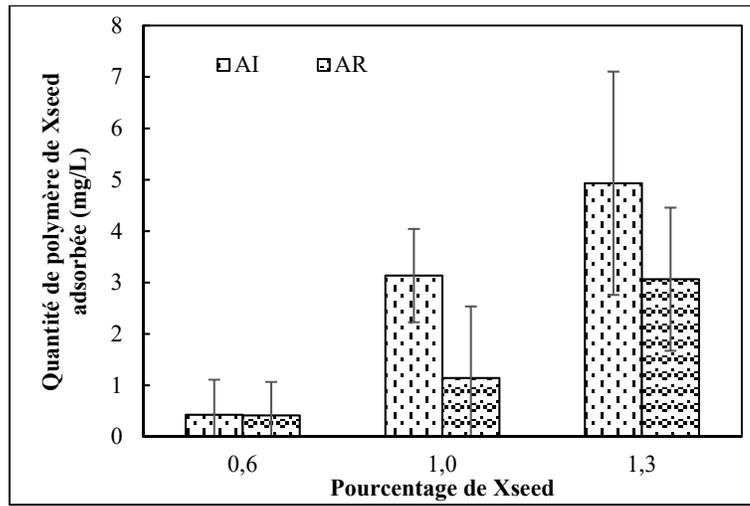


Figure 3.49 Quantité de polymère adsorbée avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X)

Avec l'ajout de 0,6% de nanoparticules de C-S-H, l'adsorption est équivalente pour les deux modes d'ajout. Avec l'augmentation du dosage, la quantité de polymère contenue dans l'adjuvant semble augmenter également. Par ailleurs, avec les pourcentages de 1,0 et 1,3% d'inclusions de C-S-H, l'adsorption des polymères aux grains de ciment est réduite. Lors de précédentes études portées sur différents types de polymères réducteurs d'eau, la même observation a été constatée. Cette réduction d'adsorption dans le cas d'ajout retardé pourrait être due à l'adsorption des sulfates sur les C_3A et C_4AF se produisant avant celle des polymères, diminuant ainsi leurs propriétés d'adsorption (I. Aiad et al., 2002). Par conséquent, les polymères restent en solution entraînant une amélioration sur les propriétés rhéologiques dans le cas d'ajout d'adjuvant dix minutes après le début du mélange (Yoshioka et al., 2002).

3.4 Résistance en compression des mortiers

Le paramètre de base le plus important pour des matériaux cimentaires est la résistance en compression. La prise de résistance de ce matériau est issue de la création de squelettes irréversibles dus à la prise du ciment ce qui a fait l'objet de nombreuses études dans le passé (Bouzoubaâ, Zhang, & Malhotra, 1998; Ulm & Coussy, 1996). À l'état frais, le béton doit détenir une ouvrabilité suffisante pour la mise en place finale du matériau. Afin d'assurer ce paramètre et de vérifier sa conformité, l'étalement du béton est systématiquement contrôlé. L'étalement ainsi que la masse volumique sont reportés pour chaque mélange au Tableau A II-7. Les mortiers comprenant des adjuvants ont un rapport eau-ciment ajusté pour respecter le critère d'étalement de 110 ± 5 alors que la référence détient le rapport eau-ciment prescrit par la norme ASTM entraînant un étalement plus faible. La méthode de préparation des cubes pourrait être révisée dans un second temps car les interprétations effectuées doivent être prises avec précaution au vu de l'étalement différent de 110 ± 5 de la référence. Il serait pertinent de réaliser une référence comprenant l'étalement conforme en augmentant le rapport eau-ciment. Lorsque les masses volumiques sont analysées, les valeurs des mélanges avec ajout retardé sont faibles comparé aux autres. Ceci peut témoigner de la présence d'air piégé dans le matériau pouvant avoir de grandes conséquences à court et long terme. En effet cet air peut faire baisser la masse volumique, mais aussi diminuer l'étalement et faire baisser la résistance en compression.

Pour chacune des valeurs de résistance en compression obtenue, les intervalles de confiance ont été calculés à 95% en supposant que les résultats suivent une loi de Student. Dans un premier temps, l'écart type des trois valeurs a été calculé puis l'intervalle de confiance associé à la valeur moyenne a été estimé avec un niveau de confiance de 95 %.

3.4.1 Superplastifiant (SP)

Les superplastifiants sont principalement utilisés pour leurs actions réductrices d'eau ce qui améliore la fluidité des matériaux cimentaires et aide à réduire la quantité d'eau contenue dans les mélanges. En outre, leur effet réducteur d'eau sur les mélanges permet une nette

amélioration de la résistance en compression (Aïtcin & Flatt, 2016; Giraudeau, D'Espinose De Lacaillerie, Souguir, Nonat, & Flatt, 2009; Puertas et al., 2005; Yoon & Kim, 2018). Pour chaque pourcentage de SP, la quantité d'eau ajoutée a été légèrement modifiée afin de maintenir un étalement constant de 110 ± 5 conformément à la norme C109/C109M de l'ASTM et de pouvoir comparer les résultats de compression avec ceux de la référence ne contenant aucun pourcentage d'adjuvant (ASTM International, 2016).

La Figure 3.50 rapporte les variations de résistance en compression lors d'ajouts (initial et retardé) de 0,25%, 0,50% et 0,75% de SP. Les essais de compression sont effectués à un jour, trois jours, sept jours et 28 jours et les valeurs de résistance augmentent en fonction du temps.

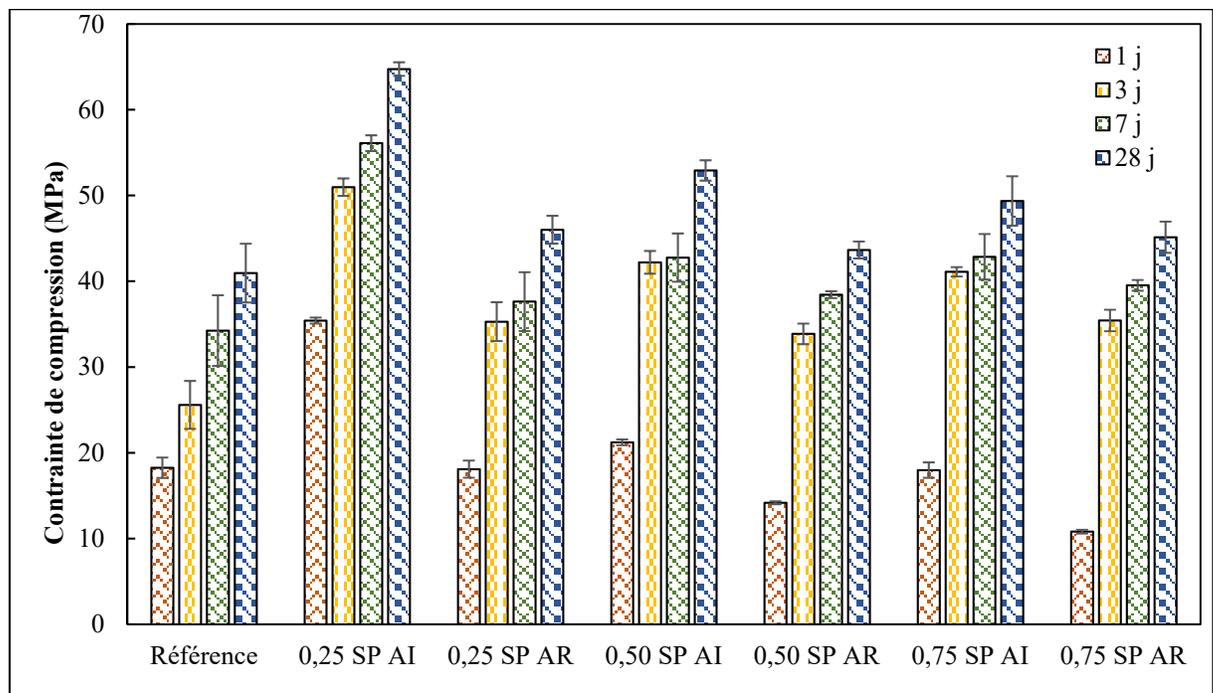


Figure 3.50 Résultats de compression avec ajout de superplastifiant (SP) à étalement constant

La résistance en compression à 28 jours du mélange de référence est de 41,0 MPa alors qu'elle s'élève à 64,7 MPa lorsque 0,25% de SP est initialement ajouté. Dans le cas d'ajout de 0,25% de SP, l'augmentation de résistance en compression à 28 jours est de 45,3%, 21,3% et 13,3% par rapport à celle d'un, trois et sept jours respectivement. Lorsque ce même pourcentage de

SP est ajouté en ajout retardé, la résistance en compression est de 46,0 MPa à 28 jours. Le pourcentage d'augmentation de cette résistance est de 60,7%, 23,3% et 18,2% lorsque les valeurs d'un, trois et sept jours sont mises en relation avec celle de 28 jours. Ces résultats démontrent clairement que l'ajout retardé a moins de répercussions sur la résistance en compression des matériaux que lorsque le SP est ajouté simultanément. Ces observations peuvent être expliquées par l'adsorption compétitive à la surface des grains de ciment. Celle-ci se produit entre les molécules de polymères de SP et l'ensemble des espèces dans le système comme les ions (Bessaies-Bey et al., 2016; Yamada, Ogawa, & Hanehara, 2001). Dans le cas d'ajout retardé, les ions s'adsorbent aux grains de ciment et perturbent l'adsorption des molécules de superplastifiant. Par conséquent, l'effet dispersant du SP à échelle macroscopique induit des conséquences sur les réactions chimiques des polymères au jeune âge. Ces répercussions se traduisent par intercalation ou la co-précipitation des molécules de types polycarboxylate du SP (R. J. Flatt & Houst, 2001). Cette compétition d'adsorption peut être à l'origine de la décroissance de résistance à la compression lorsque le SP est ajouté dix minutes après le premier contact entre le ciment et l'eau.

Des résultats similaires sont observés pour les pourcentages élevés de SP. En effet, l'impact de l'ajout retardé comparé à l'ajout initial de SP sur la résistance en compression diminue lorsque le pourcentage augmente. Il passe de 28,9% à 8,6% pour un ajout de 0,25% et 0,75% de SP respectivement. Cette analyse peut être due à la sensibilité des mortiers aux dosages à saturation de SP. Lorsque le pourcentage de SP est au-dessus du dosage à saturation de l'adjuvant, une quantité trop importante est présente dans le mélange. Lors des essais de cette étude, cet effet est constaté lorsque la résistance en compression diminue alors que le pourcentage de SP augmente. Cependant, cette baisse de résistance à 28 jours reste supérieure à celle du mélange ne contenant aucun adjuvant. Ce phénomène se produit lorsque l'ajout de SP est à l'origine de ressuage et de ségrégation modifiant la cohésion et l'uniformité du matériau cimentaire (Ahmad, 2013; Aïtcin & Flatt, 2016; Alsadey, 2012).

3.4.2 Agent modificateur de viscosité (VMA)

L'une des principales préoccupations en matière de matériaux cimentaires est l'ouvrabilité du béton. C'est pourquoi l'utilisation de béton autoplaçant (SCC pour self-compacting concrete en anglais) a été largement promue. Afin de remplir toutes les exigences de résistance, la sélection des principaux composants du matériau est primordiale. La plus répandue est constituée de ciment, les granulats de tailles différentes, le superplastifiant et l'eau. Cependant, une trop grande quantité de superplastifiant entraîne inévitablement du ressuage et de la ségrégation. Afin d'assurer une intégrité interne du matériau, un adjuvant modificateur de viscosité (VMA) peut être ajouté.

Cette étude vise à analyser les effets d'ajout de VMA et de SP sur les propriétés des matériaux cimentaires. Différents pourcentages de VMA à hauteur de 0,00%, 0,02%, 0,035% et 0,05% par masse de ciment sont ajoutés avec un dosage constant de 0,75% SP. La Figure 3.51 rapporte la variation de résistance en compression selon l'ajout des différents dosages de VMA avec 0,75% de SP selon les deux méthodes d'ajout.

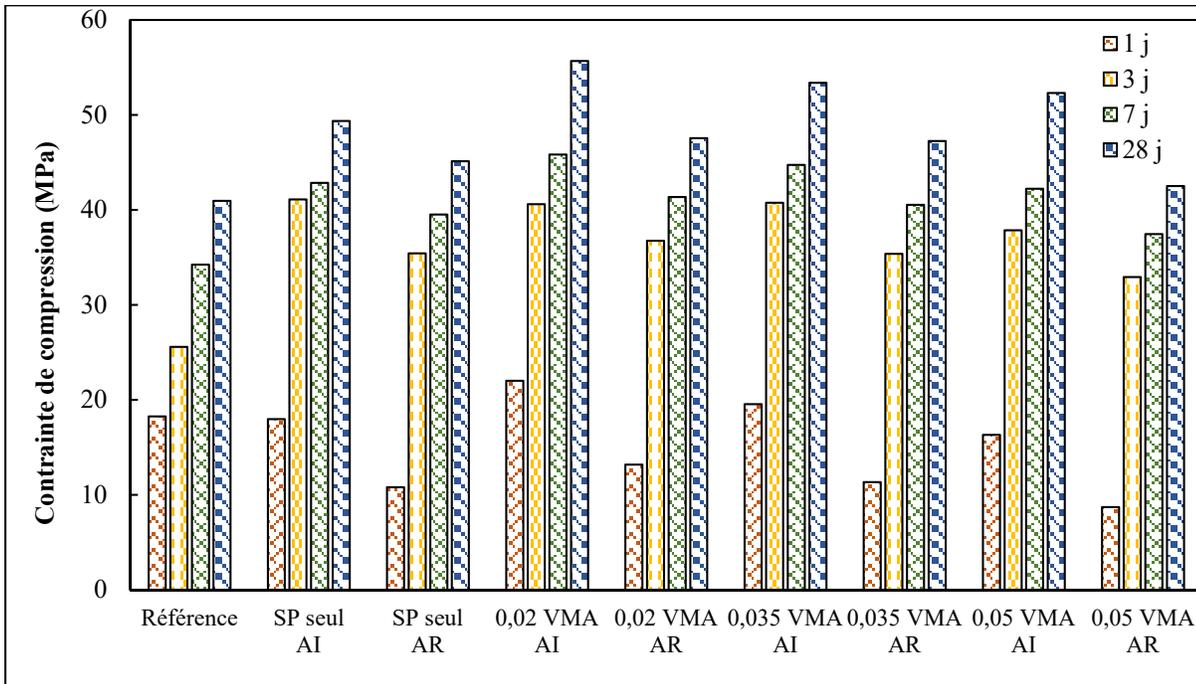


Figure 3.51 Résultats de compression avec ajout de 0,75 % de superplastifiant (SP) et d'agent modificateur de viscosité (VMA) à étalement constant

Les résistances en compression à 28 jours diminuent avec le dosage en VMA dans le cas d'ajout initial tout autant que dans celui retardé. Cet effet peut être lié avec l'air contenu dans le matériau amené avec l'ajout de VMA (Grabiec, 2013; Saric-Coric et al., 2003). Dans le cas d'ajout initial de VMA, la résistance en compression à 28 jours est améliorée lorsqu'elle est comparée à celle ne contenant que du SP. Cependant, la résistance testée à 28 jours ne semble pas avoir de variations significatives avec l'ajout des différents pourcentages de VMA. Le mortier contenant 0,75% de SP ajouté au début du mélange indique une résistance à la compression de 49,4 MPa à 28 jours de cure. De plus, la résistance en compression décroît lorsque le pourcentage de VMA augmente l'entraînant en dessous de la valeur de compression du mortier contenant du SP seulement.

Avec l'ajout initial de 0,02%, 0,035% et 0,05% de VMA contenant un pourcentage constant de SP, une diminution de la résistance en compression est constatée. Les résistances s'élèvent à 55,7 MPa, 53,4 MPa et 52,3 MPa respectivement pour les différents pourcentages d'adjuvant

ajoutés. Lorsque le VMA est ajouté initialement, l'augmentation de résistance en compression à 28 jours est comparée au mortier ne contenant que du SP est de 12,8%, 8,2% et 6,0% pour des mélanges contenant 0,02%, 0,035% et 0,05% de VMA respectivement.

Cependant, l'ajout retardé de VMA implique un effet négatif sur la résistance en compression comparé au mortier de référence ce qui est expliqué par des valeurs plus faibles à 28 jours pour des mélanges effectués en ajout retardé. L'ajout retardé de 0,75% de SP sans VMA induit une résistance en compression à 28 jours de 45.1 MPa. Quant à l'ajout retardé de 0,02% et 0,035% de VMA, il apporte une augmentation de 5,4% et 4,7% en résistance à 28 jours. Néanmoins, 0,05% de VMA ajouté dix minutes après, la valeur de compression à 28 jours diminue de 5,8% lorsque les échantillons sont comparés avec le mortier ne contenant que du SP.

Ces faibles résistances en compression obtenues avec les mélanges contenant seulement du SP à 28 jours peuvent être dues au ressuage des mortiers (Grabiec, 2013; Legrand & Wirquin, 1994). Par ailleurs, la baisse de résistance en compression à 28 jours avec l'ajout de VMA peut être due à une légère augmentation de la quantité d'eau de la compétitivité d'adsorption entre les molécules de SP et celles de VMA. Certains chercheurs ont pu constater les mêmes observations. Ils argumentent leurs résultats en expliquant que l'adsorption des deux polymères peut être affectée lorsqu'un adjuvant est combiné à un superplastifiant (Bessaies-Bey et al., 2016; Govin et al., 2019). Plus spécifiquement, la densité de charge des molécules de type polycarboxylates peut décroître lors d'ajout initial des adjuvants. Ce phénomène peut conduire à une augmentation de la sensibilité du SP en présence de VMA pouvant impliquer une désorption des molécules de SP. Par conséquent, l'adsorption compétitive peut endommager la structure de la matrice cimentaire envers la résistance en compression. De plus, comme énoncé dans l'analyse des résultats de SP, des éléments comme les ions peuvent s'adsorber aux grains et empêcher l'adsorption des molécules et du VMA. Ce phénomène est d'autant plus visible lorsque les deux adjuvants sont ajoutés dix minutes après le mélange (R. J. Flatt & Houst, 2001).

3.4.3 Nanoparticules de C-S-H

Les propriétés des matériaux cimentaires sont principalement composées de leur résistance, leur porosité, leur perméabilité et leur durabilité. Ces performances dépendent du produit d'hydratation majeur connu sous le terme C-S-H. L'ajout de particules de C-S-H qui est lui-même le produit d'hydratation du ciment accélère les réactions chimiques et le développement de ces phases. Cette accélération implique également une densification de la matrice en comblant les espaces entre les grains de différentes tailles par des phases hydratées. D'autre part, ces types d'inclusions accélèrent le développement de résistance en compression et réduisent la porosité capillaire (Kanchanason & Plank, 2018; Pedrosa, Reales, Reis, Paiva, & Fairbairn, 2020).

Des mortiers contenant 0,0%, 0,6%, 1,0% et 1,3% de nanoparticules de C-S-H par masse de ciment sont réalisés. Pour chaque dosage d'adjuvant, la quantité d'eau est maintenue constante est égale à 0,55 afin d'obtenir un étalement de 110 ± 5 pour pouvoir être comparé avec le mélange de référence. La Figure 3.52 rapporte les données de résistance en compression pour des mortiers contenant des inclusions de C-S-H comparées avec celles ne contenant aucun adjuvant.

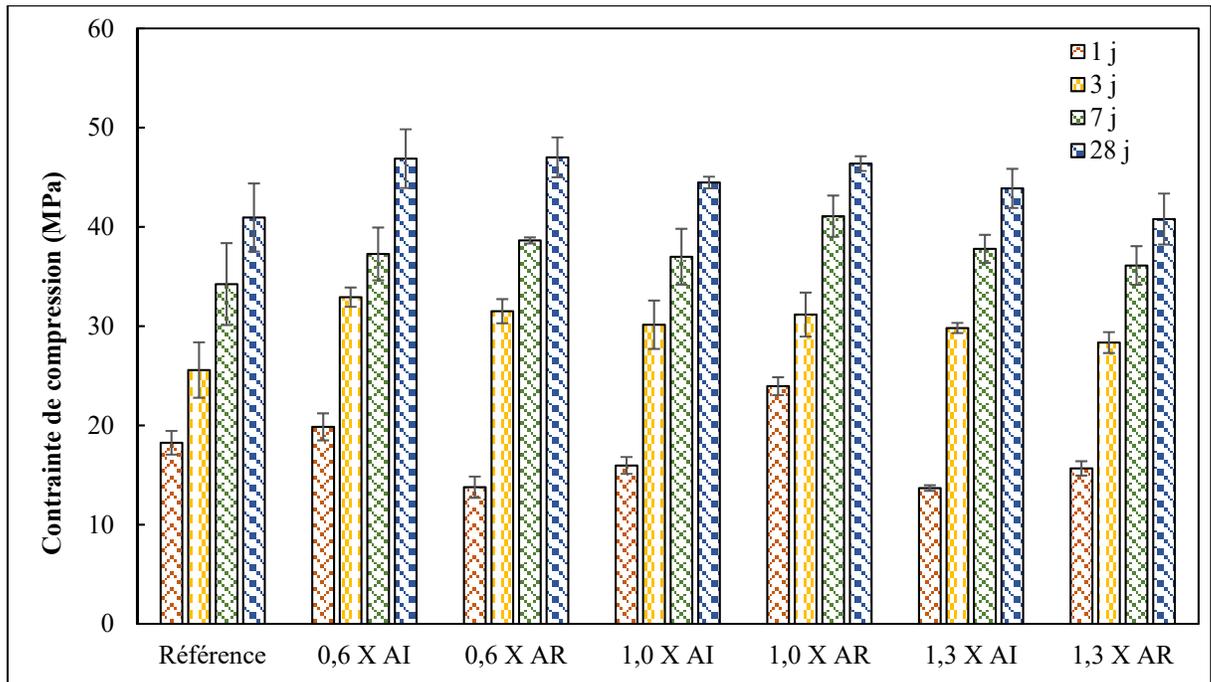


Figure 3.52 Résultats de compression avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X) à étalement constant

Les résultats mettent clairement en évidence le fait que l'adjuvant exige trois jours pour entrer en réactions avec les autres composants du mélange. En effet, les résistances à un jour ne montrent pas de différences significatives pour des mortiers contenant des inclusions. Cette observation peut être attribuée à la composition commerciale de l'adjuvant utilisé pouvant contenir des agents dispersants et entraîner un effet retardateur lors de la montée en résistance (Zhang, Islam, & Peethamparan, 2012).

La résistance en compression à trois jours de cure du mortier de référence est de 28,6 MPa pour atteindre une résistance de 41,0 MPa à 28 jours. Pour les deux modes d'ajout (initial et retardé), la résistance en compression à trois jours augmente significativement lors d'ajout de 0,6%, 1,0% et 1,3% d'inclusion de C-S-H. De la même manière, une hausse de résistance en compression à 28 jours de cure est constatée pour les échantillons contenant ce type d'adjuvant. Cependant avec l'augmentation du dosage, les résistances à 28 jours diminuent légèrement. Leurs résistances s'élèvent à 46,9 MPa, 44,5 MPa et 43,9 MPa lors d'ajout initial des différents pourcentages. Cette constatation peut principalement être due aux agents dispersants contenus

dans l'adjuvant commercial utilisé. Avec l'ajout de 1,3% d'adjuvant, une baisse de résistance de 6,4% est observée lorsque les valeurs de 28 jours sont comparées à celles obtenues avec 0,6%. Néanmoins, l'ajout initial améliore la résistance en compression notamment lors d'ajout initial de 0,6% de nanoparticules qui permet une élévation de 14,5% lorsque la valeur à 28 jours est comparée à celle du mortier de référence. Cette observation peut être justifiée par le fait que lors de l'hydratation normale du ciment, la nucléation et la formation des phases se produisent uniquement proche des surfaces des particules (Thomas et al., 2009). De plus, le développement de résistance peut être dû aux changements de microstructure des grains de ciment. Lors de précédentes études, des chercheurs ont observé une microstructure plus homogène et plus dense lors d'inclusions de particules de C-S-H dans la pâte cimentaire. L'effet filler de ces ajouts peut en être l'origine, améliorant la croissance des produits d'hydratation dans les espaces de la matrice cimentaire. Il peut également réduire la porosité en remplissant les vides présents entre les particules de différentes tailles présentes dans la matrice cimentaire (John et al., 2018).

En outre, lors d'ajout retardé d'inclusions de C-S-H, une légère augmentation dans les résistances en compression à 28 jours est constatée lorsqu'elles sont comparées à l'ajout initial respectif du pourcentage. Les valeurs de compression obtenues à 28 jours sont de 47,0 MPa, 46,4 MPa et 40,8 MPa en présence de 0,6%, 1,0% et 1,3% d'inclusions de C-S-H respectivement. En comparant ces valeurs à celles de 3 jours, une augmentation en résistance de 49,2%, 48,8% et 43,9% sont observées. Ces résultats montrent qu'un haut dosage a un impact significatif sur la résistance en compression à trois jours. Cependant, les augmentations de résistance en compression à 28 jours sont légèrement plus faibles. La prise de résistance est plus faible lorsque le pourcentage de nanoparticules de C-S-H augmente. Par ailleurs, la différence de résultats entre les résistances après trois jours et 28 jours décroît. Cet effet peut être lié à l'ajout d'inclusions de C-S-H qui accélère la formation des produits d'hydratation. Ces derniers contribuent incontestablement à la formation de la microstructure et accélèrent la prise et le durcissement du ciment (Kanchanason & Plank, 2018; Land & Stephan, 2012).

Des résultats similaires sont observés lors d'ajout retardé de 0,6% et 1,0% de nanoparticules de C-S-H augmentant la résistance en compression de 2,8% et 4,3% comparée aux mortiers avec ajout initial d'adjuvant. Cependant, pour le dosage de 1,3% par masse de ciment, la résistance baisse et est quasiment égale à la valeur de compression à 28 jours du mortier de référence. En effet, une diminution de résistance en compression (ajout retardé) de 7% a été constatée en comparaison avec la valeur d'ajout initial. Cette perte de résistance en présence d'importante quantité de nanoparticules de C-S-H permet de noter l'existence d'un pourcentage à saturation sur les bénéfices d'inclusions de nanoparticules. Certains chercheurs affirment que cette précédente observation dépend de la minéralogie du ciment et du type d'adjuvant utilisé (Nicoleau, 2013; Owens, Russell, Donnelly, Kirk, & Basheer, 2014; Reichenbach-Klinke & Nicoleau, 2016).

Enfin, pour des dosages faibles en inclusions de C-S-H, la résistance en compression à 28 jours est approximativement constante pour les deux modes d'ajout étudié. Cette observation peut être due à la capacité des inclusions de C-S-H à améliorer la résistance et les réactions d'hydratation tout en étant en présence de substances inconnue ajoutée dans l'adjuvant commercial. Ces dernières peuvent par conséquent perturber les réactions entre ces nanoparticules et le reste des composants de la matrice cimentaire. Dans la littérature, certaines études montrent une formation de phases d'hydratation plus importante liée à l'augmentation de site de nucléation ajouté grâce aux inclusions de C-S-H. Ce phénomène est l'origine de la densification de la matrice cimentaire (Pedrosa et al., 2020).

3.4.4 Nanoargile (NC)

De nombreux chercheurs emploient plusieurs adjuvants minéraux comme de la fumée de silice, des cendres volantes et du GGBS pour améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des bétons. De nos jours, des nanomatériaux dispersants sont ajoutés aux augmenter leur homogénéité. Une augmentation des résistances mécaniques et de la durabilité des mortiers est constatée par Morsy et al. (2010) lorsque des nanomatériaux ont été employés. Comme dit précédemment, ces fines particules favorisent de nouveaux sites de nucléation de la silice issus

de l'hydratation du ciment ainsi que la formation de C-S-H. Par ailleurs, les produits d'hydratation peuvent également se développer autour des nouveaux sites de nucléation dispersés dans la matrice cimentaire. Une matrice compacte est obtenue lorsque les nanoparticules sont dispersées convenablement dans le béton, assurant une production homogène de C-S-H, répartie dans l'ensemble du matériau.

Dans cette étude, 1%, 2% et 3% de nanoargile ont été introduits aux mortiers en ajout initial et retardé. Pour tous les mélanges de cet adjuvant, le rapport e/c a été maintenu constant à 0,55 afin d'obtenir un étalement de 110 ± 5 . Ces mortiers sont comparés avec le mortier de référence ayant un rapport e/c de 0,485. La Figure 3.53 montre la variation de la résistance en compression des mortiers à différents âges (un, trois, sept et 28 jours).

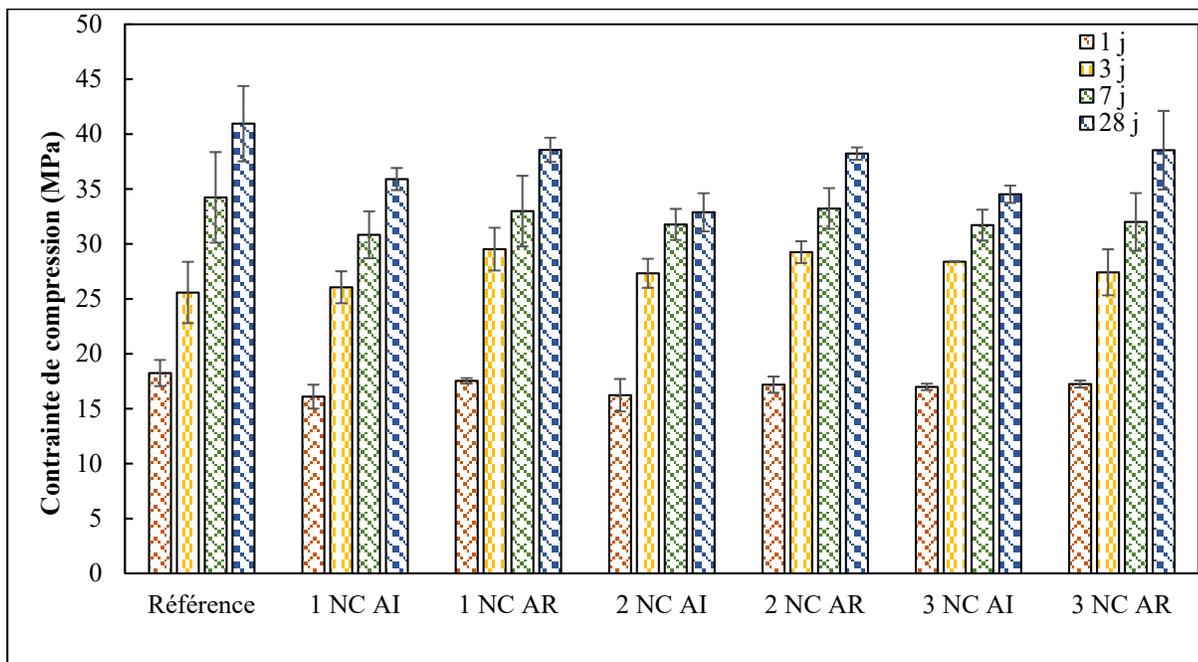


Figure 3.53 Résultats de compression avec ajout de nanoargile (NC) à étalement constant

Les résultats montrent que la résistance en compression des mortiers à 28 jours baisse lorsque le pourcentage de nanoargile ajouté augmente. Concernant le mortier de référence ne contenant aucun adjuvant, sa résistance à 28 jours est de 41,0 MPa. Pour les mortiers contenant 1%, 2% et 3% de NC ajoutés au début de mélange, leurs valeurs de compression sont de 35,9 MPa,

32,9 MPa et 34,5 MPa respectivement. Cette baisse de résistance peut être due à l'augmentation de l'air présent dans le mortier ainsi que la quantité d'eau supplémentaire ajoutée pour obtenir un étalement conforme à la norme pour les mettre en place. Cette augmentation d'air inclus dans la matrice cimentaire par ajout de nanoargile est expliquée par l'adsorption de l'eau libre par les fines particules de NC. Ce phénomène conduit à laisser des vides dans le matériau qui sont comblés par de l'air. C'est pourquoi de nombreux chercheurs ajoutent simultanément du superplastifiant aux mélanges contenant de la nanoargile, permettant une meilleure dispersion des particules (Dejaeghere et al., 2019; Kazemian et al., 2017; Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). Cette observation peut être constatée lors d'essais d'air contenu dans des mortiers ou en utilisant un microscope électronique à balayage (SEM pour l'abréviation de scanning electron microscope en anglais). Cependant, les résistances en compression à trois jours sont plus élevées que le mortier de référence. Cela démontre que les particules de nanoargile participent activement aux phases initiales d'augmentation de résistance du matériau.

Dans le cas d'ajout retardé, les résistances en compression annoncent des résultats prometteurs lorsqu'elles sont comparées aux ajouts simultanés. Les résistances de compressions à 28 jours sont quasiment égales à celle de la référence. Leurs légères baisses sont à hauteur de 5,8%, 6,7% et 5,9% lors d'ajout retardé de 1%, 2% et 3% de NC lorsque les valeurs à 28 jours sont comparées à la référence. Des résultats prometteurs sont constatés à trois jours, mais ne sont plus valables après 7 jours de cures. Lorsque la résistance en compression à 28 jours est comparée à celle de 3 jours, une augmentation de 60,1%, 30,6%, 30,7% et 40,5% est constatée pour l'ajout retardé de 0%, 1%, 2% et 3% de NC. Ces observations peuvent être attribuées à l'effet accélérateur des nanoparticules dans les deux modes d'ajout. Cette analyse peut résulter de l'accélération de la consommation des sulfates de sodium et de la réaction des phases d'aluminates dans la solution poreuse (Wang et al., 2014). Ces résultats démontrent que l'influence d'ajout de NC dépend du pourcentage ajouté dans le mélange.

Par ailleurs, il n'y a pas d'augmentation majeure sur la résistance en compression lorsqu'un fort dosage de NC est ajouté. Le pourcentage de saturation peut être supérieur à 3%, car aucune

baisse de performance n'est constatée lors de cet essai. Lors d'un ajout trop important de particules d'argile, de l'agrégation de particules peut se produire réduisant la quantité de sites de nucléation (Quanji et al., 2014). Comme énoncé dans la partie 3.1, certains chercheurs ont observé un pourcentage à saturation de 1% par masse de ciment ce qui ne semble pas être notre cas (Hosseini et al., 2014; N. A. Tregger et al., 2010).

3.5 Résumé des résultats

Dans cette section, l'influence du moment d'ajout selon l'adjuvant ajouté est synthétisée. Les tableaux 3.6, 3.7, 3.8, 3.9 et 3.10 reportent les résultats trouvés avec ajout de superplastifiant, agent modificateur de viscosité, cristaux de C-S-H, nanoargile et accélérateur. Les différences de comportement concernant les essais de calorimétrie, de solution poreuse et de résistance en compression sont répertoriées.

Tableau 3.7 Résumé des résultats de superplastifiant (SP)

Essais	Observations	Distinction entre AI et AR
Calorimétrie	Hydratation du ciment retardée Chaleur totale dégagée après 7 jours plus faible que la référence	L'ajout retardé réduit l'effet retardateur.
Conductivité	Diminution avec le pourcentage de SP. Augmentation jusqu'à 45 minutes puis diminution jusqu'à 90 minutes	L'ajout retardé diminue davantage, ce qui ralentit le transport des ions.
pH	Diminution du pH et de concentrations en ions OH ⁻ sans tendance entre les dosages	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
ICP-OES	Concentration de l'ensemble des ions plus élevée pouvant favoriser les échanges à l'origine des mécanismes de réaction du ciment	L'ajout retardé accroît davantage les concentrations en calcium, silicium, fer, aluminium et sulfate.
TOC	Augmentation de la quantité de TOC Adsorption semble diminuer avec le dosage	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
Mortier	Les résistances en compression augmentent à 28 jours	L'ajout initial présente des valeurs plus élevées que l'ajout retardé. La différence diminue avec augmentation du dosage.

Tableau 3.8 Résumé des résultats d'agent modificateur de viscosité (VMA) avec 0,75% SP

Essais	Observations	Distinction entre AI et AR
Calorimétrie	Hydratation du ciment retardé par rapport à la référence, mais avancée et plus intense que par rapport à l'ajout de SP seul	L'ajout retardé augmente et améliore la chaleur dégagée et l'hydratation au jeune âge.
Conductivité	Diminution par rapport à la référence, mais pas de changement par rapport aux mélanges contenant du SP seulement	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
pH	Diminutions du pH et de concentrations en ions OH ⁻ sans tendance entre les dosages	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
ICP-OES	Concentrations des ions plus élevées que la référence et les mélanges contenant du SP seul. Les échanges à l'origine des mécanismes de réaction du ciment peuvent être favoriser	L'ajout retardé accroît davantage les concentrations en calcium, silicium, fer, aluminium et sulfate.
TOC	Pas de distinction de concentration de TOC constaté entre les différents dosages, même en absence de VMA	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
Mortier	Les résistances en compression à 28 jours augmentent comparées à la référence. Elles augmentent également par rapport au SP seul excepté pour l'ajout retardé de 0,05% de VMA	L'ajout initial est équivalent pour les dosages de VMA et plus élevé que l'ajout retardé.

Tableau 3.9 Résumé des résultats de nanoparticules de C-S-H (X)

Essais	Observations	Distinction entre AI et AR
Calorimétrie	Hydratation du ciment retardée pouvant être attribuée aux polymères contenus dans l'adjuvant Tous les mécanismes d'hydratation semblent se déclencher en même temps de par un seul maximum intense	L'ajout initial évite un retard trop important dans l'hydratation du ciment (inférieure à 10 heures).
Conductivité	Augmentation par rapport à la référence	L'ajout initial augmente davantage les valeurs ce qui est un avantage pour le transport des ions.
pH	Diminutions du pH et de concentrations en ions OH ⁻	L'ajout initial limite la baisse de pH de 0,1 en moyenne.
ICP-OES	Faible influence sur la concentration des ions Augmentation de certains ions comme Ca, S, Na, Si et Fe	La distinction des deux modes d'ajout dépend de la concentration mesurée.
TOC	Augmentation de la quantité de TOC La quantité de polymère adsorbée aux grains de ciment semble augmenter avec le dosage	L'ajout initial semble entraîner une adsorption plus importante des molécules de polymères contenues dans l'adjuvant.
Mortier	Augmentation de la résistance en compression à trois, sept et 28 jours	La distinction des deux modes d'ajout dépend du dosage ajouté. L'ajout retardé de 0,6% induit une augmentation de résistance à 28 jours de 2,8% comparé à l'ajout initial contre une diminution de 7,0% avec 1,3%.

Tableau 3.10 Résumé des résultats de nanoargile (NC)

Essais	Observations	Distinction entre AI et AR
Calorimétrie	L'hydratation est quasiment similaire à la pâte de référence avec une baisse de production de chaleur à sept jours	L'ajout retardé augmente les réactions de prise.
Conductivité	Les différences sont légères. L'ajout initial augmente la conductivité tandis que l'ajout retardé la diminue	L'ajout initial implique une augmentation ce qui est un avantage pour le transport des ions.
pH	Diminutions du pH et des concentrations en ions OH ⁻	L'ajout initial limite légèrement la baisse en pH.
ICP-OES	Faibles augmentations pour les éléments présents dans la solution poreuse	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
Mortier	Diminution de la résistance en compression à 28 jours, mais une augmentation constatée à trois jours pour l'ensemble des mélanges contenant de la nanoargile	L'ajout retardé présente des valeurs de résistance plus élevées que l'ajout initial.

Tableau 3.11 Résumé des résultats d'accélérateur (A)

Essais	Observations	Distinction entre AI et AR
Calorimétrie	L'hydratation du ciment est déclenchée plus tôt et le maximum du flux de chaleur est plus intense Les réactions d'hydratation sont différentes suivant le dosage	L'ajout retardé présente une chaleur totale dégagée similaire à la référence après sept jours d'hydratation alors qu'une baisse est constatée en ajout initial.
Conductivité	Augmentation significative avec le dosage d'accélérateur	Pas de distinctions entre les deux moments d'ajout
pH	Diminutions importantes du pH et de concentrations en ions OH ⁻	L'ajout initial limite la baisse en pH.

CONCLUSION

Ce travail présente les méthodes d'analyse pour étudier l'hydratation du ciment affectée par le moment d'ajout d'adjuvants de différents types. Les mesures par calorimétrie complétées par des analyses de solutions poreuses telles que le pH, la conductivité et la quantification des éléments ont permis de découvrir les changements de mécanisme chimiques à l'origine de la prise du ciment. Le carbone total organique relevé sur les solutions poreuses permettant de mesurer l'adsorption des polymères sur les grains de ciment a révélé des différences suivant le dosage d'adjuvant et son moment d'incorporation. L'étude a montré que les adjuvants et leur moment d'ajout impactent les performances mécaniques des matériaux cimentaires par le test de résistance en compression sur des mortiers. Le type d'adjuvant et le moment d'ajout a également eu un impact sur la masse volumique ainsi que l'étalement de mortiers.

L'influence des adjuvants sur les propriétés des matériaux cimentaires est de première importance et a été analysée par de nombreuses études auparavant et ce travail ne fait que le renforcer. Les adjuvants jouent un rôle premier dans la formulation de tous types de béton. Leur effet doit être contrôlé afin d'obtenir les propriétés souhaitées en termes de réactions du ciment, de rhéologie (non traitée dans cette étude) et de résistance mécanique notamment en compression.

L'étude de trois dosages par adjuvant a permis d'obtenir les comportements des pâtes cimentaires à faible et haute concentrations d'adjuvant. Les résultats des deux moments d'ajout ont présenté des différences de comportement suivant l'adjuvant ajouté et les essais portés :

- l'effet du superplastifiant sur les propriétés des pâtes cimentaires est influencé par le moment d'ajout. L'ajout retardé engendre une plus grande présence d'ions nécessaires à l'hydratation du ciment en comparaison avec l'ajout initial ce qui recoupe les résultats de calorimétrie. En revanche, les résistances en compression diminuent;
- l'ajout retardé d'agent modificateur de viscosité améliore l'hydratation du ciment vis-à-vis de l'ajout initial selon les résultats de solution poreuse et de calorimétrie. De la même

manière que pour l'ajout de superplastifiant, l'ajout retardé de VMA induit une baisse de résistance en compression à 28 jours;

- les matériaux cimentaires contenant des ajouts initiaux des cristaux de C-S-H détiennent majoritairement de meilleures performances en termes d'hydratation du ciment alors qu'aucune conclusion ne peut être portée sur le transport des ions (analyse d'ICP-OES) ainsi que sur la résistance en compression;
- l'ajout de nanoargile indique des résultats différents quant au moment d'ajout. En effet, l'ajout retardé semble favoriser l'hydratation du ciment et le transport des ions nécessaires aux mécanismes de prise du ciment. Il améliore également la résistance en compression en comparaison avec l'ajout initial au détriment d'un pH plus faible;
- l'ajout initial d'accélérateur semble favoriser l'hydratation du ciment lorsqu'il est comparé à l'ajout initial bien que les temps d'ajout n'impactent pas la conductivité. Des essais complémentaires sont nécessaires pour affirmer ces observations.

Le moment d'ajout optimal est par conséquent variable suivant le type d'adjuvant et des propriétés souhaitées. Les résultats et les observations présentés ne prétendent pas être le comportement exact et universel pour chaque type d'adjuvant et de molécules. Les adjuvants commerciaux utilisés dans cette étude ont des formulations très complexes comportant des additifs inconnus pouvant eux aussi modifier les paramètres mesurés. Par ailleurs, les propriétés des pâtes cimentaires contenant des adjuvants fluctuent avec le type de ciment utilisé et ne sont donc peut-être pas applicables à d'autres ayant des caractéristiques différentes. Par conséquent, ces observations ne sont pas généralisables en matière d'adjuvant et de ciment.

Pour conclure, le moment d'ajout est un facteur clef dans l'utilisation des adjuvants. Il perturbe incontestablement les mécanismes d'hydratation du ciment et par conséquent les propriétés des matériaux cimentaires. Il peut permettre d'améliorer certaines caractéristiques au détriment d'autres. Lors d'utilisations spécifiques des matériaux cimentaires comme de la production préfabriquée ou même de l'impression 3D, cet aspect est à prendre en compte et peut permettre d'améliorer les performances des adjuvants ajoutés. Des études de moment d'ajout optimal

devraient être systématiques lors d'utilisation d'un adjuvant afin de pleinement comprendre et contrôler son efficacité.

RECOMMANDATIONS

L'influence des adjuvants sur l'hydratation du ciment est un mécanisme complexe demandant des études plus complètes pour affirmer et approfondir les résultats trouvés. Les essais complémentaires pourraient être de différentes natures :

- effectuer les mêmes essais plusieurs fois pour permettre de confirmer les tendances obtenues et analyser les données avec une approche statistique;
- faire varier le retard d'ajout des adjuvants (inférieur ou supérieur à dix minutes) pour optimiser l'instant d'ajout suivant les attentes en termes d'efficacité et de performances;
- réaliser des études thermodynamiques par analyse thermogravimétrique (TGA) et diffraction des rayons X (DRX) pour les coupler avec les résultats d'ICP-OES pour comprendre l'influence exacte sur les formations de phases lors de l'hydratation du ciment.

D'autre part, les méthodes utilisées dans le cadre de cette étude pourraient faire l'objet d'approfondissement et d'ajustement avec les éléments suivants :

- réaliser un nouveau mélange de référence pour la résistance en compression. Il serait pertinent de refaire le mélange en ajustant la quantité d'eau pour obtenir un étalement à 110 ± 5 . Ces résultats permettront d'aller plus loin dans l'analyse des performances mécaniques;
- analyser les éléments présents en solution poreuse au-delà de 90 minutes, car les valeurs sont sensiblement constantes au cours de la période étudiée et leur évolution au-delà de ce temps pourrait révéler davantage sur les mécanismes d'hydratation. En effet, la prise du ciment s'effectuant aux alentours de deux heures, les paramètres de solution poreuse visent à changer à partir de 120 minutes;
- compléter les analyses d'adsorption avec des méthodes plus précises comme par diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour permettre d'avoir des mesures plus fiables ;
- obtenir des images de géométrie des particules de nanoargile afin de caractériser pleinement ce matériau ;

- reproduire les mélanges de mortier avec ajout retardé d'adjuvant pour obtenir des masses volumiques équivalentes avec l'ajout initial du même dosage. Ces essais auront comme objectif de pouvoir pleinement comparer les mélanges d'ajout initial et retardé entre eux ;
- mesurer la quantité d'air présent dans les échantillons de mortier pour confirmer la relation entre la diminution de la masse volumique, de l'étalement, de la résistance en compression et de l'augmentation d'air piégé dans le matériau.

Des protocoles de mesures pour effectuer des études portées sur le moment d'ajout pourraient être mis en place. Ceci permettrait de les rendre systématiques tout en trouvant rapidement le moment opportun suivant les attentes d'efficacité. Les futurs travaux pourraient être :

- instaurer des procédures simples et reproductibles;
- travailler avec des molécules synthétisées et pures pour connaître leur impact à elles seules ce qui n'est pas le cas avec des adjuvants commerciaux.

La fermeture de l'école en raison de la pandémie du COVID-19 a arrêté brutalement les derniers essais prévus pour ce mémoire. L'étude du moment d'ajout devait être complétée par :

- l'étude d'échantillons au microscope électronique à balayage (SEM). La préparation a été effectuée quelques jours avant la fermeture de l'école empêchant l'acquisition d'images pour observer des différences de formation d'hydrates ou non suivant le moment d'ajout;
- les essais de rhéologie. Ils permettront de mieux comprendre le comportement mécanique des pâtes au jeune âge Une géométrie en acier était en cours d'usinage permettant une meilleure fiabilité des mesures sans être impactée par la fatigue du matériau plastique dans lequel la géométrie précédente a été fabriquée;
- les analyses des solutions poreuses contenant de l'accélérateur par ICP-OES qui sont déjà préparées et conservées en attendant les mesures. Elles permettront de mesurer l'effet de l'accélérateur sur l'hydratation et les ions présents en solution poreuse.

Pour terminer, ces essais ont pour objectif de comprendre l'influence d'adjuvant incorporé indépendamment. Des études supplémentaires pourraient être réalisées sur des mélanges d'adjuvant sachant que l'utilisation de plusieurs ajouts simultanés est de plus en plus courante.

ANNEXE I

RHÉOLOGIE

3.1 Revue de littérature de rhéologie

La rhéologie est la science de l'écoulement d'un matériau fluide. À l'état frais, les matériaux cimentaires sont considérés en tant que tels et les propriétés des pâtes peuvent être mesurées. Suivant les dosages des matériaux incorporés dans un mélange, les propriétés rhéologiques peuvent varier.

3.1.1 Bases de la rhéologie

La rhéologie permet d'établir la liaison entre les contraintes présentes dans le matériau et la déformation engendrée sur son comportement. Les grandeurs physiques impliquées sont la contrainte de cisaillement τ , le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la viscosité dynamique μ (Mezger, 2015). La contrainte de cisaillement fait référence à une force F appliquée parallèlement à la surface de référence S comme sur la Figure-A I-1. Elle est exprimée en Pascal et se calcule de la manière suivante :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (\text{A I-1})$$

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ est exprimé en s^{-1} et représente le mouvement des couches parallèles de matériau les unes par rapport aux autres. Il correspond au rapport entre la vitesse x et la hauteur y de la zone cisailée :

$$\dot{\gamma} = \frac{dx}{dy} \quad (\text{A I-2})$$

Dans le cas d'un fluide newtonien, le rapport entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement pour un écoulement laminaire est la viscosité dynamique μ exprimée en Pascal par seconde :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{A I-3})$$

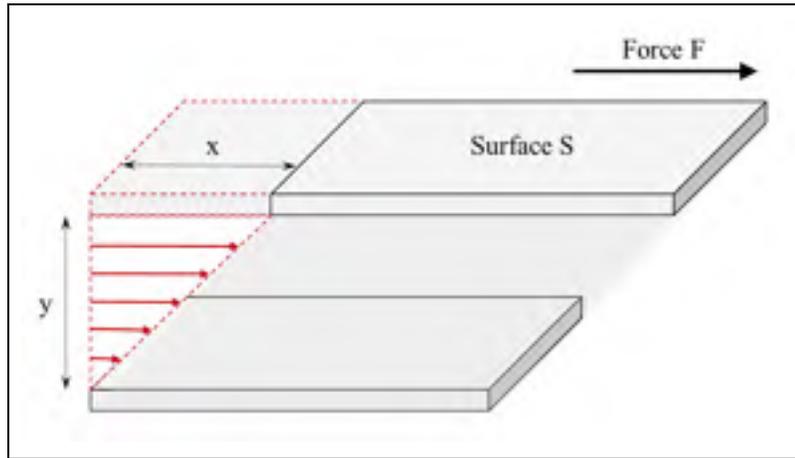


Figure-A I-1 Schéma d'un matériau soumis au cisaillement

Un fluide est caractérisé par sa courbe d'écoulement qui met en relation la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Certaines tendances se dégagent et traduisent des comportements typiques des matériaux. Ils se classent en trois catégories : les fluides newtoniens, les fluides rhéofluidifiants et les fluides rhéoépaississants (Ferraris, 1999; Mezger, 2015). Dans le cas des matériaux cimentaires, une valeur de contrainte minimale doit être appliquée pour mettre le matériau en mouvement. Elle est appelée le seuil d'écoulement τ_0 et est exprimée en Pascals. Par conséquent, les courbes d'écoulement ne passent plus par l'origine comme sur les graphiques en Figure-A I-2.

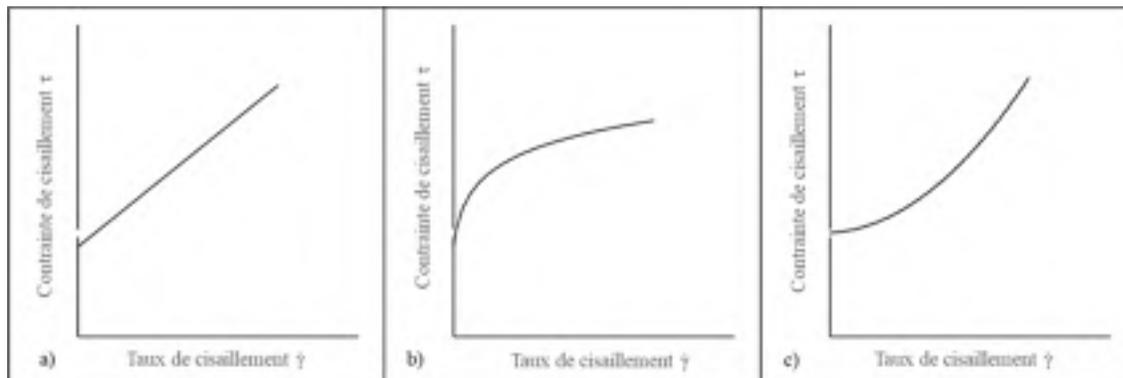


Figure-A I-2 Graphique représentant a) un fluide newtonien à seuil, b) un fluide viscoplastique rhéofluidifiant et c) un fluide viscoplastique rhéoépaissant

Dans des matrices cimentaires, le seuil d'écoulement est dû aux forces attractives maintenant les particules entre elles à l'échelle de la microstructure lorsque la pâte est au repos (Hot et al., 2014; Perrot et al., 2012). Dès lors que le seuil d'écoulement est atteint, la floculation colloïdale créée au repos se rompt et la microstructure se brise mettant le fluide en mouvement. Une fois au repos, la microstructure est capable de se reformer et de solidifier la pâte (N. Roussel, Ovarlez, Garrault, & Brumaud, 2012). Deux types de seuils d'écoulement peuvent être mesurés. Le premier est le seuil d'écoulement dynamique. Il fait référence au comportement du matériau lorsqu'il est extrudé et représente sa capacité à maintenir la forme recherchée lorsque le matériau est mis en place à la fin de son écoulement et à se soutenir sous son propre poids. L'acquisition de cette valeur de seuil se fait lorsque le fluide est en mouvement. Il correspond à la valeur de seuil permettant de maintenir le matériau à la fin de son écoulement. Le deuxième seuil est caractérisé de statique. Il représente la capacité du matériau à réagir à son propre poids ce qui en pratique fait référence aux forces appliquées sur les coffrages. Il met en jeu la microstructure qui a eu le temps de se reformer après une période de repos (Gao & Fourie, 2015; Qian & Kawashima, 2016, 2018).

3.1.2 Analyse par rhéomètre

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les paramètres rhéologiques d'un fluide. La plus fiable reste l'analyse avec un rhéomètre rotationnel. Le paramètre le plus mesuré et répandu pour des matériaux cimentaires est le seuil d'écoulement dynamique. Pour cela, le rhéomètre contrôle la vitesse de l'outil plongé dans le fluide et il mesure le couple impliqué pour le matériau pour en déduire le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement. Lors de ce test, la vitesse de rotation augmente jusqu'à une valeur pour ensuite redescendre jusqu'à zéro. Suivant les études menées, les protocoles peuvent varier, mais restent sensiblement les mêmes. Quelques exemples sont répertoriés Tableau-A I-1.

Tableau-A I-1 Protocoles de mesure pour le seuil
d'écoulement dynamique

Auteurs	Taux de cisaillement imposé
(I. Aiad et al., 2002)	0 – 146,8 s ⁻¹
(Fernández-Altable & Casanova, 2006) (Tan, Bernal, & Provis, 2017) (Quanji et al., 2014)	0 - 100 s ⁻¹
(Gao & Fourie, 2015)	0 – 40 s ⁻¹
(Hot et al., 2014)	10 - 100 s ⁻¹
(Olivas et al., 2017)	0.03 – 30.3 s ⁻¹
(Perrot et al., 2012)	0.01 - 180 s ⁻¹

Le National Institute of Standards and Technology (NIST) a instauré un protocole dans le but de standardiser ces mesures. Lors du test, la vitesse de rotation augmente de 0,01 rad/s jusqu'à 10,47 rad/s. Des mesures sont alors prises pendant la hausse et la baisse de vitesse (Olivas et al., 2016). Une courbe en deux parties est obtenue à la suite de ces essais. La partie croissante de la courbe correspond aux liaisons du matériau qui se brise et met le matériau dans un état neutre. Sur la partie décroissante, un modèle rhéologique peut être appliqué et les paramètres rhéologiques peuvent être identifiés.

Plusieurs modèles rhéologiques sont utilisés afin de déterminer le seuil d'écoulement et la viscosité. Le premier est le modèle de Bingham qui est le plus utilisé pour des fluides viscoélastiques. Il est adapté pour des courbes d'écoulement ne passant pas par l'origine et lorsque le matériau a un comportement élastique en dessous de son seuil d'écoulement (Ismail Aiad, 2003; Ferraris & Martys, 2003; Wallevik, 2006). Le modèle de Bingham modifié est répandu pour prendre en compte la non-linéarité des modèles que peuvent avoir les matériaux cimentaires. Il est utilisé dans les cas où il est plus adéquat au profil des données (Banfill, 2006; N. Tregger, Ferrara, & Shah, 2008). Enfin, le modèle d'Herschel Bulkley prend également la non-linéarité du comportement du matériau et peut davantage s'adapter aux données. C'est pourquoi il est largement répandu dans le cas des pâtes cimentaires (Bouvet et al., 2010; Nicolas Roussel, 2005; Z. Tan et al., 2017).

D'autres caractéristiques rhéologiques peuvent être tirées de la courbe d'écoulement comme le niveau de microstructure qui se traduit comme l'aire sous la courbe descendante (Fernández-Altable & Casanova, 2006). La thixotropie peut également être déduite de ces mesures. Elle correspond à l'aire comprise entre la courbe ascendante et celle descendante ce qui fait référence à l'énergie nécessaire pour détruire la floculation et les liaisons formées entre les particules (Quanji et al., 2014). Elle varie selon l'historique des mouvements de la pâte et peut par conséquent, influencer les valeurs de seuil (N. Roussel et al., 2012).

3.1.3 Test d'affaissement du ciment

Les rhéomètres sont des outils répandus dans les laboratoires pour obtenir des valeurs fiables et avec une très bonne répétabilité. Cependant, en industrie et sur les sites de construction, des mesures rapides et peu coûteuses sont recherchées. Le test d'affaissement pour béton plus connu sous le nom de l'essai au cône d'Abrams est apprécié pour sa simplicité. Il convient pour des matériaux cimentaires contenant de gros éléments comme des granulats. Il permet de mesurer l'ouvrabilité du béton et la conformité rapidement et sans difficulté (ASTM International, 2015b). Le test consiste à remplir le cône par le haut puis à le retirer verticalement. La différence de hauteur entre la hauteur du moule initial et le haut du cône de béton traduit l'affaissement du matériau comme il l'est illustré sur la Figure-A I-3.

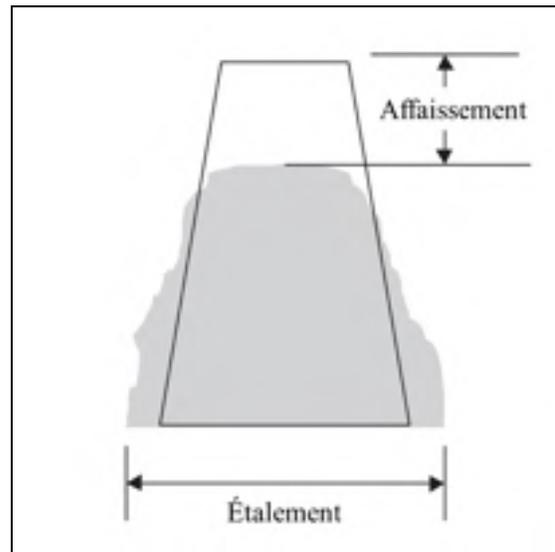


Figure-A I-3 Test de l'étalement avec le cône d'Abrams selon la norme ASTM C143-C143M-15
Adaptée de Saak, Jennings, et Shah (2004)

Pour observer ce phénomène sur des pâtes cimentaires, Kantro (1980) propose un modèle réduit du cône en conservant le rapport de dimensions entre le diamètre du sommet, le diamètre de la base et la hauteur. Depuis, il est utilisé dans de nombreuses études pour obtenir les données rhéologiques des pâtes avec les dimensions reportées sur le schéma en Figure-A I-4 (Z. Tan et al., 2017; Yang, Nair, & Neithalath, 2018). Le principe de l'essai reste le même que pour les bétons excepté que dans ce cas, c'est le diamètre de la surface finale qui va être relevé comme sur l'image de droite en Figure-A I-5. Les résultats des pâtes cimentaires peuvent être corrélés avec les essais sur des bétons.

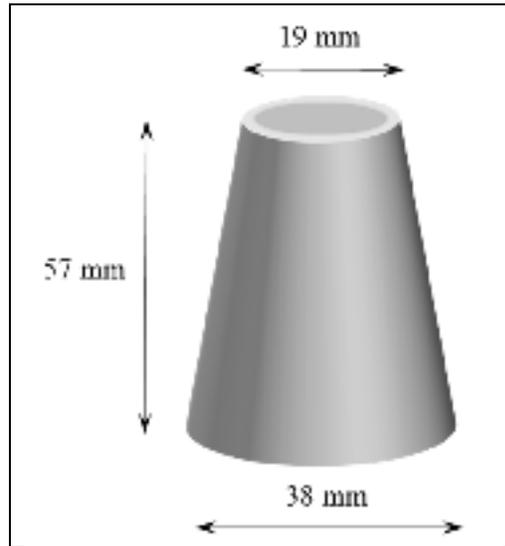


Figure-A I-4 Schéma du mini cône défini par Kantro (1980)



Figure-A I-5 Exemple d'étalement de la pâte après l'essai au mini cône

Aucun standard n'a été mis en place sur la taille du mini-cône et ne peut par conséquent être variable d'une étude à l'autre. Il est prouvé que le cône est la meilleure forme pour effectuer des tests d'étalement. Cependant, certains affirment que la forme du cône n'influence pas la relation pour trouver le bon étalement d'une pâte cimentaire (Clayton, Grice, & Boger, 2003; Saak et al., 2004). D'après Pashias, Boger, Summers, et Glenister (1996), la vitesse à laquelle le cône est retiré ainsi que la surface sur laquelle le matériau s'écoule n'a aucun impact sur

l'étalement, ce qui est en inadéquation avec les résultats d'études plus récentes (Gao & Fourie, 2015; Z. Tan et al., 2017). Lors de l'établissement d'un protocole standardisé, l'étude montre l'influence d'un phénomène d'inertie lors de l'étalement ce qui entraîne des variations de résultats suivant la vitesse à laquelle on exécute le test. Ils recommandent de retirer le cône le plus lentement possible. Les résultats peuvent par conséquent, varier selon l'opérateur (Z. Tan et al., 2017). De même, N. Roussel, Stefani, et Leroy (2005) démontrent l'importance de prendre en compte l'aspect de surface dans les calculs du seuil d'écoulement à partir de la mesure du mini cône. Pour trouver le seuil d'écoulement à partir de la mesure d'étalement, une relation mathématique a été instaurée par N. Tregger et al. (2008) :

$$\tau_0 = 2.75 \times 10^{-9} \times Df^{-5.81} \quad (\text{A I-4})$$

Avec τ_0 le seuil d'écoulement en Pascal (Pa) et Df le diamètre final de l'étalement en centimètres (cm) (N. Tregger et al., 2008). De fortes corrélations sont présentes entre ces deux valeurs. Cependant, entre les données d'étalement et la viscosité, elles restent faibles (Saak et al., 2004; Wallevik, 2006).

3.1.4 Méthode de réalisation de tests de rhéologie

Les pâtes cimentaires réalisées pour les essais de rhéologie sont mélangées avec un mélangeur haute vitesse. La particularité de ce mélangeur est que le bol est relié à un système de refroidissement pour éviter au mélange de trop chauffer lors des hautes vitesses de rotation de l'arbre. La température de ce système est réglée à 12 °C pour permettre à la pâte de rester à une température avoisinant les 21°C.

Le protocole de mélange est basé sur celui imposé par la norme ASTM C1738/C1738M, mais légèrement modifié de par une contrainte imposée par l'appareil. Lors de l'ajout initial, l'eau et l'adjuvant sont versés dans le mélangeur. Puis, pendant 30 secondes le ciment est versé avant d'homogénéiser la pâte avec une minute à faible vitesse (4000 rpm). La vitesse est ensuite augmentée pour 30 secondes à une vitesse de 10000 rpm. S'en suivent 150 secondes de repos

de la pâte où les amas de ciment non hydratés sont décollés de la paroi du bol, puis 30 secondes à 10000 rpm viennent clôturer la fabrication du mélange. Pour l'ajout retardé, le ciment est versé dans le bol contenant 80% de l'eau de gâchage. Le matériau est ensuite homogénéisé pendant 1 minute à 4000 rpm, puis 30 secondes à 10000 rpm. La pâte est ensuite au repos jusqu'à 10 minutes après le premier contact entre le ciment et l'eau. Enfin l'adjuvant et le reste de l'eau sont ajoutés pour être mélangés à 10000 rpm pendant 30 secondes. Dans les deux types d'ajouts, la température est enregistrée directement après la fin du processus de mélange. La première mesure est prise 5 minutes après l'ajout de l'adjuvant comme illustré sur la Figure-A I-6 schématisant le protocole de mélange.

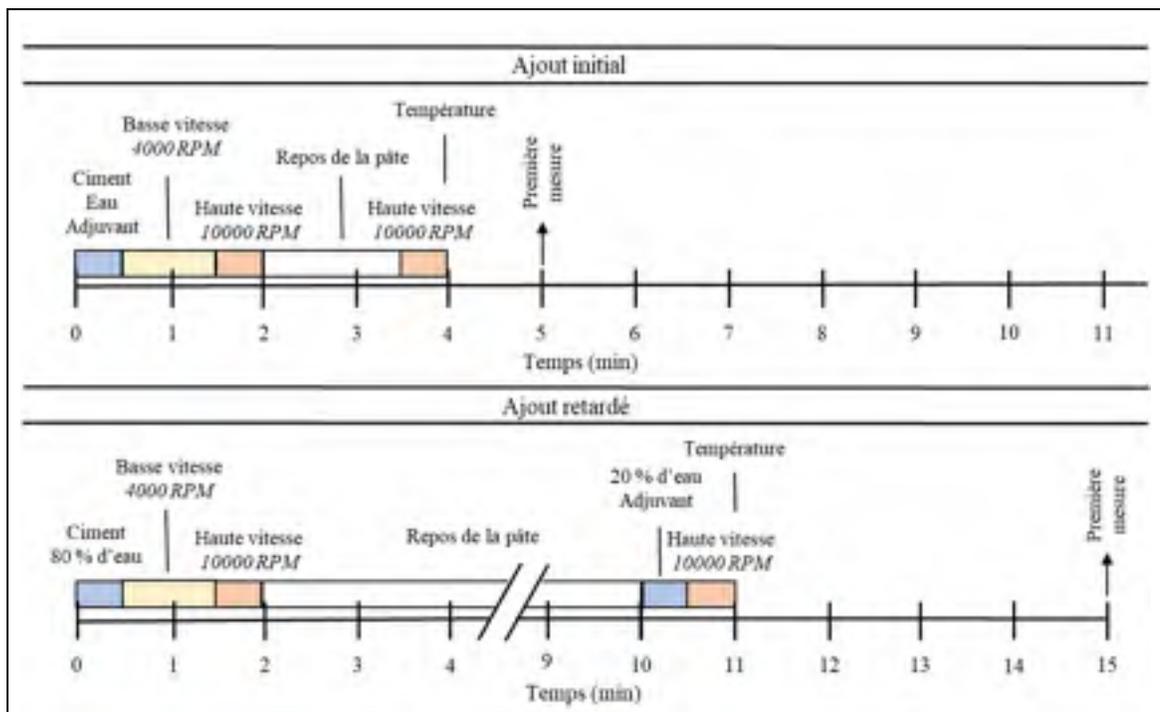


Figure-A I-6 Procédé de mélange pour les essais de rhéologie

Après avoir terminé la préparation du mélange, neuf seringues sont remplies de 40 mL de matériaux puis fermées en attendant leur test. Six d'entre elles vont permettre de réaliser les tests d'étalement avec le mini cône, et deux pour le rhéomètre. Toutes les mesures n'ont pas pu être portées par l'appareil, car la séquence de mesure du rhéomètre est trop longue (17 minutes) et ne permet donc pas d'enchaîner toutes les mesures dans le temps. Une mesure

supplémentaire à 60 minutes aurait été appréciée, mais le volume de pâte à préparer, nécessaire pour une mesure supplémentaire, aurait dépassé la capacité du bol du mélangeur. Elles ont donc été réparties à la manière reportée dans le Tableau-A I-2.

Tableau-A I-2 Répartitions des mesures de rhéologie

Temps (minutes)	5	15	30	45	60	90
Rhéomètre	x		x			
Mini cône	x	x	x	x	x	x

La géométrie utilisée dans cette étude est une spirale imprimée selon les dimensions recommandées par le NIST (Olivas et al., 2017). Celle utilisée dans leur rapport est en plastique, mais dans notre cas, l'impression en acier a été privilégiée pour éviter des variations au cours des analyses dues à la fatigue du matériau (Figure-A I-7). Cela permet aussi de la nettoyer plus vite pour enchaîner les acquisitions.



Figure-A I-7 Spirale imprimée pour le rhéomètre

Avant de commencer les mesures sur les pâtes cimentaires, l'outil de mesure est calibré avec de la pâte dont les propriétés rhéologiques sont connues, la SRM 2492 (Standard Reference Material) (Olivas, Ferraris, Guthrie, & Toman, 2015). Elles permettent de déterminer des coefficients pour convertir les données brutes relevées pendant l'essai en taux de cisaillement et en contrainte de cisaillement (Olivas et al., 2017). Pour les mesures d'échantillons, 39mL sont versés dans le récipient pour effectuer la mesure. La spirale est plongée à l'intérieur et le processus de mesure est lancé. Il suit le schéma présent en figure (Figure-A I-8) qui consiste en une courbe croissante faisant augmenter la vitesse de rotation de 0,1 rpm à 100rpm. Pendant

cette rampe, 20 incréments de mesures sont effectués avec un pas de temps de 30 secondes permettant au couple de se stabiliser pour enregistrer la mesure. Puis, la vitesse diminue de 100 rpm à 0,1 rpm avec le même nombre d'incrémentations.

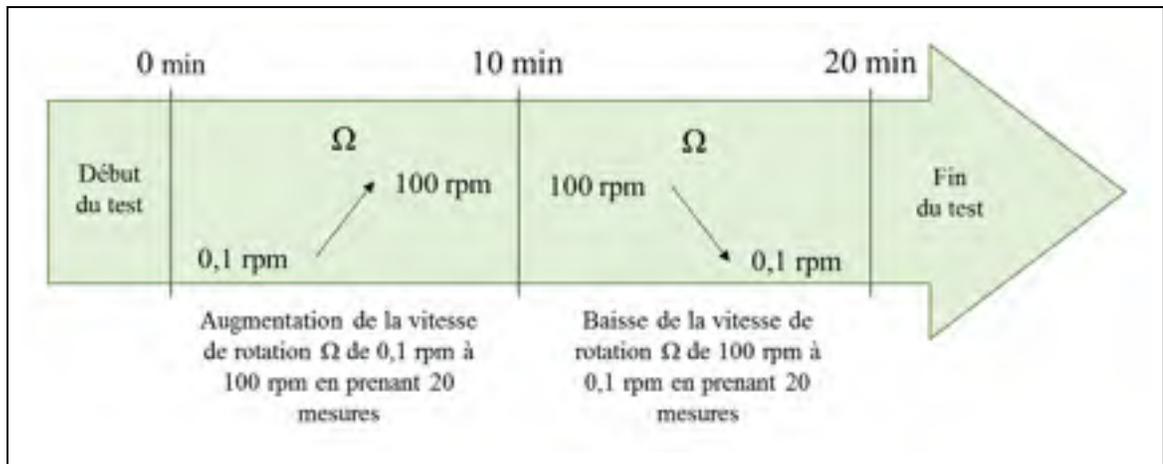


Figure-A I-8 Protocole de mesure des mesures par rhéomètre

L'appareil relève la vitesse de rotation de la spirale et son couple. Les valeurs retenues à chaque incrémentation sont converties en taux de cisaillement et en contrainte de cisaillement par les relations suivantes :

$$\tau = K_{\tau} \times \Gamma \quad (\text{A I-5})$$

$$\dot{\gamma} = K_{\tau} / K_{\mu} \times N \quad (\text{A I-6})$$

Où K_{τ} et K_{μ} sont les paramètres déterminés par la calibration, Γ est le couple et N la vitesse de rotation de la spirale.

La courbe de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement est tracée et une régression linéaire est appliquée à la partie descendante de la courbe (diminution de la vitesse de rotation de la spirale). Le seuil d'écoulement estimé correspond à l'intersection entre la ligne de régression $\tau = f(\dot{\gamma})$ et l'axe des ordonnées. De la même manière la viscosité plastique

est déterminée comme étant la pente de la droite de régression appliquée sur la courbe descendante de l'essai au rhéomètre.

Concernant l'essai d'étalement, le mini-cône est imprimé en 3D avec un diamètre intérieur bas de 38 mm, un diamètre intérieur haut de 19 mm et une hauteur de 57mm (Z. Tan et al., 2017). La plaque sur laquelle le matériau s'écoule est en acrylique quadrillée de carreaux de 20 mm de côté pour faciliter la mesure et le traitement de données. Pour ce test, une seringue de 40 mL est injectée lentement dans le cône plaqué contre la plaque. Le cône est retiré verticalement avec une vitesse lente et constante pour permettre au matériau de s'écouler sous son propre poids en étant le moins influencer possible par le mouvement du cône. La photo est prise cinq secondes après avoir retiré le cône. L'analyse des photos est effectuée avec le logiciel ImageJ. En utilisant la grille présente sous l'étalement de la pâte, quatre diamètres d'étalement sont mesurés et l'étalement final retenu E est calculée avec l'équation suivante :

$$E = \frac{\text{Moyenne des 4 mesures} - \text{diamètre intérieur bas}}{\text{diamètre intérieur bas}} \times 100 \quad (\text{A I-7})$$

ANNEXE II

TABLEAUX COMPLÉMENTAIRES

Tableau-A II-1 Limite de quantification des éléments mesurées par ICP-OES

Éléments	LOQ (mmol/L)
Al	0.011
Ca	0.631
Fe	0.011
K	63.941
Na	10.874
S	1.965
Si	0.089

Tableau-A II-2 Valeurs de mesures de pH et de concentration en ions hydroxyde avec ajout de superplastifiant (SP)

Temps (min)	pH						OH (mmol/L)					
	5	15	30	45	60	90	5	15	30	45	60	90
Reference	13,08	13,2	13,1	13,2	13,2	13,2	120	145	135	148	148	148
0,25 SP AI	13,1	13,1	13,1	13,2	13,2	13,1	117	138	135	145	141	138
0,25 SP AR	13,1	13,1	13,1	13,2	13,2	13,2	123	129	138	148	148	151
0,5 SP AI	13,0	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	100	110	120	115	115	112
0,5 SP AR	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	93	112	115	115	115	112
0,75 SP AI	13,1	13,1	13,2	13,1	13,2	13,1	138	138	141	138	141	135
0,75 SP AR	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,2	112	126	126	126	138	155

Tableau-A II-3 Valeurs de mesures de pH et de concentration en ions hydroxyde avec ajout de 0,75 SP et d'agent modificateur de viscosité (VMA)

Temps (min)	pH						OH ⁻ (mmol/L)					
	5	15	30	45	60	90	5	15	30	45	60	90
Reference	13,1	13,2	13,1	13,2	13,2	13,2	120	145	135	148	148	148
0,75 SP AI	13,1	13,1	13,2	13,1	13,2	13,1	138	138	141	138	141	135
0,75 SP AR	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,2	112	126	126	126	138	155
0,02 VMA AI	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	105	117	126	132	129	135
0,02 VMA AR	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,1	100	112	132	135	145	138
0,035 VMA AI	13,0	13,0	13,1	13,1	13,2	13,2	105	110	132	132	141	141
0,035 VMA AR	13,1	13,1	13,1	13,2	13,2	13,1	117	126	138	141	148	132
0,05 VMA AI	13,0	13,1	13,1	13,2	13,2	13,2	95	117	132	145	141	148
0,05 VMA AR	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	129	123	115	112	117	112

Tableau-A II-4 Valeurs de mesures de pH et de concentration en ions hydroxyde avec ajout de nanoparticules de C-S-H (X)

Temps (min)	pH						OH ⁻ (mmol/L)					
	5	15	30	45	60	90	5	15	30	45	60	90
Reference	13,1	13,2	13,1	13,2	13,2	13,2	120	145	135	148	148	148
0,6 X AI	13,2	13,2	13,2	13,3	13,3	13,3	145	162	166	186	178	182
0,6 X AR	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,2	115	129	135	135	132	148
1,0 X AI	12,9	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	81	98	115	117	112	129
1,0 X AR	12,9	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	81	91	98	100	107	107
1,3 X AI	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	117	129	129	129	126	138
1,3 X AR	12,9	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	87	102	100	105	107	102

Tableau-A II-5 Valeurs de mesures de pH et de concentration en ions hydroxyde avec ajout de nano-argile (NC)

Temps (min)	pH						OH ⁻ (mmol/L)					
	5	15	30	45	60	90	5	15	30	45	60	90
Reference	13,1	13,2	13,1	13,2	13,2	13,2	120	145	135	148	148	148
1 NC AI	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	117	132	132	129	129	138
1 NC AR	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	110	115	129	123	132	135
2 NC AI	13,1	13,1	13,1	13,1	13,2	13,2	117	132	132	138	145	151
2 NC AR	13,0	13,1	13,1	13,1	13,2	13,1	107	120	132	138	141	135
3 NC AI	13,1	13,1	13,1	13,1	13,2	13,1	123	135	129	138	141	135
3 NC AR	13,0	13,1	13,1	13,1	13,1	13,1	107	129	135	129	135	126

Tableau-A II-6 Valeurs de mesures de pH et de concentration en ions hydroxyde avec ajout d'accélérateur (A)

Temps (min)	pH			OH ⁻ (mmol/L)		
	15	45	90	15	45	90
Reference	13,2	13,2	13,2	145	148	148
1,25 A AI	13,0	13,1	13,1	102	115	120
1,25 A AR	13,0	13,0	13,0	91	100	102
3,00 A AI	12,7	12,7	12,7	49	50	51
3,00 A AR	12,6	12,6	12,6	40	35	37
4,50 NC AI	12,4	12,4	12,4	28	27	26
4,50 NC AR	12,3	12,3	12,3	20	21	19

Tableau-A II-7 Valeurs de masses volumiques et d'étalements lors de la mise en place des mortiers

Adjuvant	Dosage d'adjuvant (%g/g _{ciment})	Moment d'ajout	Masse volumique (kg/m ³)	Étalement
Référence			2183	96
SP	0.25 %	AI	2192	115
		AR	2158	100
	0.5 %	AI	2178	112
AR		2173	102	
VMA	0.75 %	AI	2201	110
		AR	2181	104
	0.02 %	AI	2183	116
AR		2168	102	
0.035 %		AI	2190	108
	AR	2178	102	
X	0.05 %	AI	2172	107
		AR	2162	102
	0.6 %	AI	2150	110
AR		2167	115	
1.0 %		AI	2169	109
	AR	2167	115	
NC	1.3 %	AI	2161	110
		AR	2171	116
	1 %	AI	2154	114
AR		2141	115	
2 %		AI	2166	112
	AR	2163	113	
3 %	AI	2173	111	
	AR	2159	111	

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aggoun, S., Cheikh-Zouaoui, M., Chikh, N., & Duval, R. (2008). Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages. *Construction and Building Materials*, 22(2), 106-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildm.2006.05.043>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806002376>
- Ahmad, S. (2013). Evaluation of Effect of Superplasticizer on Performance of Self-Compacting Concrete. *Journal of Testing and Evaluation*, 41(5), 754-760. doi: 10.1520/JTE20120208. Repéré à https://compass.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/TESTEVAL/PAGES/JTE20120208.htm
- Aiad, I. (2003). Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(8), 1229-1234. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00037-1). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603000371>
- Aiad, I., Abd El-Aleem, S., & El-Didamony, H. (2002). Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 32(11), 1839-1843. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00886-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00886-4). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602008864>
- Aïtcin, P.-C., & Flatt, R. J. (2016). *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead publishing. doi: <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00150-2>. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/book/9780081006931/science-and-technology-of-concrete-admixtures#book-description>
- Alizadeh, R., Raki, L., Makar, J. M., Beaudoin, J. J., & Moudrakovski, I. (2009). Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium-silicate-hydrate. *Journal of Materials Chemistry*, 19(42), 7937-7946. doi: 10.1039/B910216G
- Alsadey, S. (2012). Influence of superplasticizer on strength of concrete. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 1(3), 164-166.
- Ambroise, J., Maximilien, S., & Pera, J. (1994). Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1(4), 161-168. doi: [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)90007-8). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1065735594900078>
- ASTM International. (2014). *Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency*. Norme ASTM C305-14. ASTM

- International. doi: 10.1520/C0305-14. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C305-14>
- ASTM International. (2015a). *Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar*. Norme ASTM C1437-15. doi: 10.1520/C1437-15. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1437>
- ASTM International. (2015b). *Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete*. Norme ASTM C143/C143M-15a. doi: 10.1520/C0143_C0143M-15A. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C143C143M>
- ASTM International. (2016). *Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)*. Norme ASTM C109/C109M-16a. doi: 10.1520/C0109_C0109M-16A. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C109C109M>
- ASTM International. (2017a). *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete*. Norme ASTM C494/C494M-17 doi: 10.1520/C0494_C0494M-17. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C494C494M>
- ASTM International. (2017b). *Standard Specification for Standard Sand*. Norme ASTM ASTM C778-17. doi: 10.1520/C0778-17. Repéré à <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C778>
- Baltrus, J. P., & LaCount, R. B. (2001). Measurement of adsorption of air-entraining admixture on fly ash in concrete and cement. *Cement and Concrete Research*, 31(5), 819-824. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00494-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00494-X). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460100494X>
- Banfill, P. F. G. (2006). The rheology of fresh cement and concrete-a review. Dans *Proceedings of the 11th international cement chemistry congress* (Vol. 1, pp. 50-62).
- Benaïcha, M., Roguiez, X., Jalbaud, O., Burtschell, Y., & Alaoui, A. H. (2015). Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 84, 103-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.061>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815003086>
- Bessaies-Bey, H., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., & Roussel, N. (2015). Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 76, 98-106. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.012>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461500143X>
- Bessaies-Bey, H., Baumann, R., Schmitz, M., Radler, M., & Roussel, N. (2016). Organic admixtures and cement particles: Competitive adsorption and its macroscopic

- rheological consequences. *Cement and Concrete Research*, 80, 1-9. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.010>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615002720>
- Bey, H. B., Hot, J., Baumann, R., & Roussel, N. (2014). Consequences of competitive adsorption between polymers on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 54, 17-20. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.05.002>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514000791>
- Bonen, D., & Sarkar, S. L. (1995). The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss. *Cement and Concrete Research*, 25(7), 1423-1434. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00137-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00137-2). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884695001372>
- Bouvet, A., Ghorbel, E., & Bennacer, R. (2010). The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. *Cement and Concrete Research*, 40(10), 1517-1523. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001298>
- Bouzoubaâ, N., Zhang, M. H., & Malhotra, V. M. (1998). Superplasticized portland cement: production and compressive strength of mortars and concrete. *Cement and Concrete Research*, 28(12), 1783-1796. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00154-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00154-9). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698001549>
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208-1223. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>
- Caruso, F., Mantellato, S., Palacios, M., & Flatt, R. (2016). *ICP-OES method for the characterization of cement pore solutions and their modification by polycarboxylate-based superplasticizers* (Vol. 91). doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.007>
- Chandra, S., & Flodin, P. (1987). Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 17(6), 875-890. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90076-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90076-7). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884687900767>
- Clayton, S., Grice, T. G., & Boger, D. V. (2003). Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 70(1), 3-21. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00148-5). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751602001485>

- Dalas, F., Pourchet, S., Rinaldi, D., Nonat, A., Sabio, S., & Mosquet, M. (2015). Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A–CaSO4 hydration. *Cement and Concrete Research*, 69, 105-113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.007>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461400249X>
- Dejaeghere, I., Sonebi, M., & De Schutter, G. (2019). Influence of nano-clay on rheology, fresh properties, heat of hydration and strength of cement-based mortars. *Construction and Building Materials*, 222, 73-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.111>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819315405>
- Fernández-Altale, V., & Casanova, I. (2006). Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1222-1230. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.02.016>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000469>
- Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., & Plank, J. (2010). Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(1), 15-24. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710002730>
- Ferraris, C. F. (1999). Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104(5), 461-478. doi: 10.6028/jres.104.028. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4878862/>
- Ferraris, C. F., & Martys, N. S. (2003). Relating Fresh Concrete Viscosity Measurements from Different Rheometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 108(3), 229-234. doi: 10.6028/jres.108.021. Repéré à <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27413607>
- Figueiredo, S. C., Çopuroğlu, O., & Schlangen, E. (2019). Effect of viscosity modifier admixture on Portland cement paste hydration and microstructure. *Construction and Building Materials*, 212, 818-840. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.020>
- Flatt, R. (2004). Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and structures*, 37(5), 289-300. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02481674>
- Flatt, R. J., & Houst, Y. F. (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31(8), 1169-1176. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00534-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00534-8). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005348>

- Franceschini, A., Abramson, S., Mancini, V., Bresson, B., Chassenieux, C., & Lequeux, N. (2007). New covalent bonded polymer–calcium silicate hydrate composites. *Journal of Materials Chemistry*, 17(9), 913-922. doi: 10.1039/B613077A. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1039/B613077A>
- Gao, J., & Fourie, A. (2015). Spread is better: An investigation of the mini-slump test. *Minerals Engineering*, 71, 120-132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514003677>
- Giraudeau, C., D'Espinose De Lacaillerie, J.-B., Souguir, Z., Nonat, A., & Flatt, R. J. (2009). Surface and Intercalation Chemistry of Polycarboxylate Copolymers in Cementitious Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(11), 2471-2488. doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03413.x. Repéré à <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03413.x>
- Govin, A., Bartholin, M.-C., Schmidt, W., & Grosseau, P. (2019). Combination of superplasticizers with hydroxypropyl guar, effect on cement-paste properties. *Construction and Building Materials*, 215, 595-604. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.137>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819310232>
- Grabiec, A. M. (2013). Influence of viscosity modifying agent on some rheological properties, segregation resistance and compressive strength of self-compacting concrete. *Journal of Civil Engineering and Management*, 19(1), 1-8. doi: 10.3846/13923730.2012.737830. Repéré à <https://doi.org/10.3846/13923730.2012.737830>
- Han, D., & Ferron, R. D. (2015). Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste. *Construction and Building Materials*, 93, 278-288. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.124>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815006662>
- Hanehara, S., & Yamada, K. (1999). Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology. *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1159-1165. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00004-6). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699000046>
- Hosseini, P., Hosseinpourpia, R., Pajum, A., Khodavirdi, M. M., Izadi, H., & Vaezi, A. (2014). Effect of nano-particles and aminosilane interaction on the performances of cement-based composites: An experimental study. *Construction and Building Materials*, 66, 113-124. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.047>
- Hot, J., Bessaies-Bey, H., Brumaud, C., Duc, M., Castella, C., & Roussel, N. (2014). Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*,

- 63, 12-19. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.04.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614000945>
- Hsu, K.-C., Chiu, J.-J., Chen, S.-D., & Tseng, Y.-C. (1999). Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability. *Cement and Concrete Composites*, 21(5), 425-430. doi: [https://doi.org/10.1016/S09589465\(99\)00030-X](https://doi.org/10.1016/S09589465(99)00030-X). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894659900030X>
- Jansen, D., Goetz-Neunhoeffler, F., Lothenbach, B., & Neubauer, J. (2012). The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 134-138. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611002328>
- John, E., Matschei, T., & Stephan, D. (2018). Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*, 113, 74-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.003>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617306798>
- Juenger, M., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232-1243. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>
- Justnes, H., & Nygaard, E. C. (1996). Technical calcium nitrate as set accelerator for cement pastes at low temperatures. *Advances in Cement Research*, 8(31), 101-109. doi: 10.1680/adcr.1996.8.31.101. Repéré à <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/abs/10.1680/adcr.1996.8.31.101>
- Kanchanason, V., & Plank, J. (2018). Effectiveness of a calcium silicate hydrate – Polycarboxylate ether (C-S-H-PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement. *Construction and Building Materials*, 169, 20-27. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.053>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818300539>
- Kang, S.-H., Hong, S.-G., & Moon, J. (2017). Absorption kinetics of superabsorbent polymers (SAP) in various cement-based solutions. *Cement and Concrete Research*, 97, 73-83. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.03.009>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461630669X>
- Kantro, D. (1980). Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. *Cement, Concrete and Aggregates*, 2(2), 95-102. doi: 10.1520/CCA10190J. Repéré à https://compass.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/CCA/PAGES/CCA10190J.htm

- Kawashima, S., Kim, J. H., Corr, D. J., & Shah, S. P. (2012). Study of the mechanisms underlying the fresh-state response of cementitious materials modified with nanoclays. *Construction and Building Materials*, 36, 749-757. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.057>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812004497>
- Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., & Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*, 145, 639-647. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306657>
- Khayat, K., & Ghezal, A. (2003). Effect of viscosity-modifying admixture-superplasticizer combination on flow properties of SCC equivalent mortar. Dans *3 rd International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete* (pp. 369-385).
- Kolawole, J. T., Combrinck, R., & Boshoff, W. P. (2019). Measuring the thixotropy of conventional concrete: The influence of viscosity modifying agent, superplasticiser and water. *Construction and Building Materials*, 225, 853-867. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.240>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819319129>
- Kong, F.-R., Pan, L.-S., Wang, C.-M., Zhang, D.-L., & Xu, N. (2016). Effects of polycarboxylate superplasticizers with different molecular structure on the hydration behavior of cement paste. *Construction and Building Materials*, 105, 545-553. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.178>
- Kuo, W.-Y., Huang, J.-S., & Lin, C.-H. (2006). Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 36(5), 886-895.
- Land, G., & Stephan, D. (2012). Nanoparticles as accelerators for cement hydration. Dans *Proc. of the 3rd International Symposium on UHPC and nanotechnology in Construction* (pp. 93-99).
- Land, G., & Stephan, D. (2015). Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 57, 64-67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.12.003>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946514002248>
- Land, G., & Stephan, D. (2015). The synthesis of CSH seeds methods, variables and their impact on the ability to accelerate cement hydration. Dans *Proceedings of the 14th international conference on the chemistry of cement (ICCC), Beijing, China* (pp. 13-16).

- Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Gibb, A. G. F., & Thorpe, T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and structures*, 45(8), 1221-1232. doi: 10.1617/s11527-012-9828-z. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
- Leemann, A., Lothenbach, B., & Thalmann, C. (2011). Influence of superplasticizers on pore solution composition and on expansion of concrete due to alkali-silica reaction. *Construction and Building Materials*, 25(1), 344-350. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.06.019>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810002680>
- Leemann, A., & Winnefeld, F. (2007). The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29(5), 341-349. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.01.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946507000200>
- Legrand, C., & Wirquin, E. (1994). Influence of superplasticizer dosage on the quantity of hydrates needed to obtain a given strength for very young concrete. *Materials and structures*, 27(3), 135-137. doi: 10.1007/BF02473026. Repéré à <https://doi.org/10.1007/BF02473026>
- Lootens, D., Lindlar, B., & Flatt, R. J. (2008). Some peculiar chemistry aspects of shotcrete accelerators. Dans *Proceedings of the 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites* (pp. 1255-1261).
- Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.03.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460500075X>
- Marchon, D. (2016). *Controlling cement hydration through the molecular structure of comb copolymer superplasticizers* (Thèse de doctorat, ETH Zurich, Suisse).
- Marchon, D., Juilland, P., Gallucci, E., Frunz, L., & Flatt, R. J. (2017). Molecular and submolecular scale effects of comb-copolymers on tri-calcium silicate reactivity: Toward molecular design. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(3), 817-841. doi: 10.1111/jace.14695. Repéré à <https://doi.org/10.1111/jace.14695>
- Marchon, D., Kawashima, S., Bessaies-Bey, H., Mantellato, S., & Ng, S. (2018). Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 112, 96-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617314011>
- Mezger, T. G. (2015). *Applied rheology: with Joe flow on rheology road*. Anton Paar.

- Mikanovic, N., & Jolicoeur, C. (2008). Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 38(7), 907-919. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.015>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000276>
- Mirgozar Langaroudi, M. A., & Mohammadi, Y. (2018). Effect of nano-clay on workability, mechanical, and durability properties of self-consolidating concrete containing mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 191, 619-634. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.044>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818324437>
- Moragues, A., Macias, A., & Andrade, C. (1987). Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions. *Cement and Concrete Research*, 17(2), 173-182. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(87\)90100-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(87)90100-1)
- Morsy, M., Alsayed, S., & Aqel, M. (2010). Effect of nano-clay on mechanical properties and microstructure of ordinary Portland cement mortar. *International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS*, 10(01), 23-27.
- Neumann, B., & Sansom, K. G. (1970). Laponite clay—a synthetic inorganic gelling agent for aqueous solutions of polar organic compounds. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 21, 237-258.
- Nicoleau, L. (2013). The acceleration of cement hydration by seeding: influence of the cement mineralogy. *ZKG international (Deutsch-englische Ausgabe. 1995)*, (1), 40-49. Repéré à <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=26780432>
- Norhasri, M. S. M., Hamidah, M. S., & Fadzil, A. M. (2017). Applications of using nano material in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 133, 91-97. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816319110>
- Odler, I., & Abdul-Maula, S. (1987). Effect of Chemical Admixtures on Portland Cement Hydration. *Cement, Concrete and Aggregates*, 9(1), 38-43. doi: 10.1520/CCA10396J. Repéré à https://compass.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/CCA/PAGES/CCA10396J.htm
- Olivas, A., Ferraris, C. F., Guthrie, W. F., & Toman, B. (2015). *Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements*. National Institute of Standard and Technology.

- Olivas, A., Ferraris, C. F., Martys, N. S., George, W. L., Garboczi, E. J., & Toman, B. (2017). *Certification of SRM 2493: Standard Reference Mortar for Rheological Measurements*. National Institute of Standard and Technology.
- Olivas, A., Helsel, M. A., Martys, N. S., Ferraris, C. F., George, W. L., & Ferron, R. (2016). *Rheological Measurement of Suspensions Without Slippage: Experiment and Model*. NIST Technical Note 1946.
- Ouellet-Plamondon, C., Scherb, S., Köberl, M., & Thienel, K.-C. (2020). Acceleration of cement blended with calcined clays. *Construction and Building Materials*, 245, 118439. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118439>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006182030444X>
- Owens, K., Russell, M. I., Donnelly, G., Kirk, A., & Basheer, P. A. M. (2014). Use of nanocrystal seeding chemical admixture in improving Portland cement strength development: application for precast concrete industry. *Advances in Applied Ceramics*, 113(8), 478-484. doi: 10.1179/1743676114Y.0000000176. Repéré à <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000176>
- Paglia, C. (2000). *The influence of calciumsulfoaluminate as accelerating component within cementitious systems: hydration, microstructure, strength development, and sulfate resistance of the cement-based mixtures* (Thèse de doctorat, ETH Zurich, Suisse).
- Paglia, C., Wombacher, F., & Böhni, H. (2001). The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems: I. Characterization of the setting behavior. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 913-918. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00509-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00509-9). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601005099>
- Papatzani, S. (2016). Effect of nanosilica and montmorillonite nanoclay particles on cement hydration and microstructure. *Materials Science and Technology*, 32(2), 138-153. doi: <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000067>
- Pashias, N., Boger, D. V., Summers, J., & Glenister, D. J. (1996). A fifty cent rheometer for yield stress measurement. *Journal of Rheology*, 40(6), 1179-1189. doi: 10.1122/1.550780. Repéré à <https://sor.scitation.org/doi/abs/10.1122/1.550780>
- Pedrosa, H. C., Reales, O. M., Reis, V. D., Paiva, M. d. D., & Fairbairn, E. M. R. (2020). Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 129, 105978. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105978>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619309974>
- Perrot, A., Lecompte, T., Khelifi, H., Brumaud, C., Hot, J., & Roussel, N. (2012). Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(7), 937-944.

doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.015>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000683>

- Pigeon, M. (1981). Composition et hydratation du ciment Portland= Composition and hydration of Portland Cement. Dans *Séminaire progrès dans le domaine du béton*.
- Plank, J., & Winter, C. (2008). Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface. *Cement and Concrete Research*, 38(5), 599-605. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.003>
- Plank, J., Zhimin, D., Keller, H., Hössle, F. v., & Seidl, W. (2010). Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 45-57. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.013>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002282>
- Puertas, F., Santos, H., Palacios, M., & Martínez-Ramírez, S. (2005). Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, 17(2), 77-89. doi: <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.2.77>
- Qian, Y., & Kawashima, S. (2016). Use of creep recovery protocol to measure static yield stress and structural rebuilding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 90, 73-79. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.09.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616304306>
- Qian, Y., & Kawashima, S. (2018). Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy. *Cement and Concrete Composites*, 86, 288-296. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.019>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516308319>
- Quanji, Z., Lomboy, G. R., & Wang, K. (2014). Influence of nano-sized highly purified magnesium alumino silicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes. *Construction and Building Materials*, 69, 295-300. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.050>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814007740>
- Ramachandran, D., George, R. P., Vishwakarma, V., & Kamachi Mudali, U. (2017). Strength and durability studies of fly ash concrete in sea water environments compared with normal and superplasticizer concrete. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 21(4), 1282-1290. doi: 10.1007/s12205-016-0272-4. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s12205-016-0272-4>
- Reichenbach-Klinke, R., & Nicoleau, L. (2016). Use of CSH suspensions in well cementing: Google Patents.

- Roussel, N. (2005). Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1656-1664. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003746>
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S., & Brumaud, C. (2012). The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 148-157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611002353>
- Roussel, N., Stefani, C., & Leroy, R. (2005). From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 817-822. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.032>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003333>
- Saak, A. W., Jennings, H. M., & Shah, S. P. (2004). A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow. *Cement and Concrete Research*, 34(3), 363-371. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002837>
- Saric-Coric, M., Khayat, K. H., & Tagnit-Hamou, A. (2003). Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulose-based viscosity modifier. *Cement and Concrete Research*, 33(12), 1999-2008. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00214-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00214-X). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460300214X>
- Shi, C. (2004). Effect of mixing proportions of concrete on its electrical conductivity and the rapid chloride permeability test (ASTM C1202 or ASSHTO T277) results. *Cement and Concrete Research*, 34(3), 537-545. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.09.007>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003259>
- Singh, L. P., Zhu, W., Howind, T., & Sharma, U. (2017). Quantification and characterization of C-S-H in silica nanoparticles incorporated cementitious system. *Cement and Concrete Composites*, 79, 106-116. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516302074>
- Snyder, K. A., Feng, X., Keen, B. D., & Mason, T. O. (2003). Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations. *Cement and Concrete Research*, 33(6), 793-798. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01068-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01068-2). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000884602010682>
- Tan, H., Zou, F., Ma, B., Guo, Y., Li, X., & Mei, J. (2017). Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste. *Construction and Building Materials*, 144, 338-346. doi: <https://doi.org/10.1016>

[/j.conbuildmat.2017.03.211](http://j.conbuildmat.2017.03.211). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306062>

- Tan, Z., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2017). Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. *Materials and structures*, 50(6), 235. doi: <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1103-x>
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry* (Vol. 2). London: Thomas Telford London.
- Thomas, J. J., Jennings, H. M., & Chen, J. J. (2009). Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4327-4334. doi: 10.1021/jp809811w. Repéré à <https://doi.org/10.1021/jp809811w>
- Tregger, N., Ferrara, L., & Shah, S. P. (2008). Identifying viscosity of cement paste from mini-slump-flow test. *ACI Materials Journal*, 105(6), 558.
- Tregger, N. A., Pakula, M. E., & Shah, S. P. (2010). Influence of clays on the rheology of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 40(3), 384-391. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.001>
- Uchikawa, H., Hanehara, S., & Sawaki, D. (1997). The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27(1), 37-50. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(96\)00207-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(96)00207-4). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884696002074>
- Uchikawa, H., Sawaki, D., & Hanehara, S. (1995). Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. *Cement and Concrete Research*, 25(2), 353-364. doi: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00021-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00021-6). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884695000216>
- Ulm, F.-J., & Coussy, O. (1996). Strength Growth as Chemo-Plastic Hardening in Early Age Concrete. *Journal of Engineering Mechanics*, 122(12), 1123-1132. doi: 10.1061/(ASCE)0733-9399(1996)122:12(1123). Repéré à [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(1996\)122:12\(1123\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1996)122:12(1123))
- Vollpracht, A., Lothenbach, B., Snellings, R., & Haufe, J. (2016). The pore solution of blended cements: a review. *Materials and structures*, 49(8), 3341-3367. doi: 10.1617/s11527-015-0724-1. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0724-1>
- Wallevik, J. E. (2006). Relationship between the Bingham parameters and slump. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1214-1221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000615>

- Wang, X., Wang, K., Tanesi, J., & Ardani, A. (2014). Effects of Nanomaterials on the Hydration Kinetics and Rheology of Portland Cement Pastes. *Advances in Civil Engineering Materials*, 3(2), 142-159. doi: 10.1520/ACEM20140021. Repéré à https://compass.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/JOURNALS/ACEM/PAGES/ACEM20140021.htm
- Winnefeld, F., Becker, S., Pakusch, J., & Gotz, T. (2007). Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement and Concrete Composites*, 29(4), 251-262. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.12.006>
- Wray, P., & Scrivener, K. (2012). Straight talk with Karen Scrivener on cements, CO₂ and sustainable development *American Ceramic Society Bulletin* (Vol. 91, pp. 47-50).
- Yamada, K., Ogawa, S., & Hanehara, S. (2001). Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase. *Cement and Concrete Research*, 31(3), 375-383. doi: [https://doi.org/10.1016/S008-8846\(00\)00503-2](https://doi.org/10.1016/S008-8846(00)00503-2). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S008884600005032>
- Yang, P., Nair, S. K. A., & Neithalath, N. (2018). Discrete element simulations of rheological response of cementitious binders as applied to 3D Printing. Dans *RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication* (pp. 102-112). Springer. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-99519-9_10
- Yoon, J. Y., & Kim, J. H. (2018). Evaluation on the consumption and performance of polycarboxylates in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 158, 423-431. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817320342>
- Yoshioka, K., Tazawa, E.-i., Kawai, K., & Enohata, T. (2002). Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research*, 32(10), 1507-1513. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00782-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00782-2). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602007822>
- Zhang, M.-H., Islam, J., & Peethamparan, S. (2012). Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 650-662. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.02.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512000327>
- Zhao, Y., Nian, F., Pang, H., Huang, J., Zhao, H., Wang, K., & Liao, B. (2018). Regulating the arm structure of star-shaped polycarboxylate superplasticizers as a means to enhance cement paste workability. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(21). doi: 10.1002/app.46312. Repéré à <http://dx.doi.org/10.1002/app.46312>