

**Étude multiéchelle de l'efficacité de l'oxyde de graphène dans
les matériaux à base de ciment**

par

Thomas DUPLESSIS

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 10 AVRIL 2023

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

©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 média 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, Ing. M. Sc. Ph. D., directrice de mémoire
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Ricardo Izquierdo, président du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Éric Lachance-Tremblay, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Benoit Fournier, examinateur externe
Département de géologie et de génie géologique à l'Université Laval

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

LE 14 DÉCEMBRE 2022

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Claudiane Ouellet-Plamondon qui m'a soutenu pendant la réalisation de cette recherche de maîtrise. J'aimerais également remercier Victor Brial pour son aide, ses grandes connaissances et ses précieux conseils. Un merci spécial à mon collègue de maîtrise Philippe Fortin, avec qui j'ai pu échanger, rire et me plaindre pendant ces deux dernières années de pandémie à oublier. Merci également à l'équipe de techniciens : Sylvain, Mauricio, Francis; vous étiez toujours présents pour me donner vos conseils et pour débarrasser les locaux. Finalement merci à Vasilis, Michael, Pierre, Patrick, Silvia, Marc-André et tous les étudiants que j'ai côtoyés pendant mon parcours; je suis chanceux de vous avoir connus.

Étude multiéchelle de l'efficacité de l'oxyde de graphène dans les matériaux à base de ciment

Thomas DUPLESSIS

RÉSUMÉ

Cette étude a été réalisée dans le but d'évaluer l'effet de l'ajout d'un faible pourcentage (0,03%) d'oxyde de graphène (GO) sur les propriétés des matériaux à base de ciment. L'intérêt croissant des nanomatériaux a poussé plusieurs chercheurs à considérer l'utilisation de cette nouvelle génération de matériaux pour améliorer la performance de bétons. Ainsi, à travers un programme expérimental basé sur une caractérisation multiéchelle, l'effet du GO sur la performance des matrices cimentaires a été évaluée. La méthode de dispersion du GO (superplastifiants et sonication), le rapport e/l (0,35 et 0,40) et l'utilisation d'un liant binaire avec 30 % laitier de haut fourneau et d'un liant avec 8 % de fumée de silice sont également des variables qui ont été étudiées. Dans le but de rendre cette technologie potentiellement accessible aux producteurs de béton, du GO disponible commercialement a été utilisé pour la réalisation des essais.

Par l'entremise d'essais de calorimétrie isotherme et d'analyse thermogravimétrique (ATG), il a été possible de caractériser la réaction d'hydratation de pâtes cimentaires. Il advient que l'effet du GO est visible sur les courbes de taux de chaleur dégagée, particulièrement lorsque dispersé par un superplastifiant et par une combinaison de superplastifiant et de sonication. Cet effet, sur le ciment d'usage général (GU) et sur le liant binaire, est principalement noté sur l'amplitude du pic des alumates de calcium (C_3A). Ce changement observé sur l'allure du deuxième maxima d'hydratation peut être attribué au phénomène de nucléation apporté par le GO. Ensuite, des essais de résistance en compression ont permis d'évaluer la résistance mécanique de mortier à 1, 7 et 28 jours. Il en résulte d'abord que l'addition de GO aux mélanges vient significativement réduire l'étalement du mortier à l'état frais. Une baisse de la résistance en compression est également notée pour les mortiers sans superplastifiant. Les résultats montrent finalement qu'aucun avantage sur la résistance à la compression n'est retiré de l'utilisation de GO. L'effet du GO serait donc moins important dans des mélanges avec particules de tailles hétérogènes. Afin d'évaluer l'effet du GO d'un point de vue d'application pratique, des essais de pénétration des ions chlorures ont été menés, à 28, 56 et 91 jours, sur des bétons inspirés des mélanges de types V-S/C-1 et XIII/C-XL du ministère des Transports (MTQ) et de l'Association canadienne de normalisation (CSA). Il en est résulté que le GO permet de réduire la pénétration des ions chlorures entre 5,5 et 24,9%, dépendamment de l'échéance et de type de mélange, donc d'apporter une amélioration. L'utilisation de l'oxyde de graphène serait donc préférable dans d'autres conditions d'exposition et d'autres conceptions de mélanges.

Mots-clés : Oxyde de graphène, ajouts cimentaires, calorimétrie, tests rapides de perméabilité des ions de chlore, durabilité

Multiscale analysis of the impact of graphene oxide on cementitious materials

Thomas DUPLESSIS

ABSTRACT

This study was conducted to evaluate the impact of a small percentage (0.03%) of graphene oxide (GO) on the properties of cement-based materials. Derived from graphene, this nanomaterial consists of hexagonal arrangements of carbon atoms with several functional groups in its structure such as hydroxyl, epoxy, carboxyl and carbonyl. The growing interest in nanomaterials has led several researchers to consider the use of this new generation of materials to improve the performance of concrete. Thus, through an experimental program based on a multiscale characterization, the impact of GO on the performance of cementitious matrices has been evaluated. The GO dispersion method (superplasticizers and sonication), the W/B ratio (0.35 and 0.40) and the use of binary binders, one made of 30% blast furnace slag and the other with 8% of silica fume, were also variables that have been studied. To make this technology potentially accessible to concrete producers, commercially available GO was used for the trials.

Through isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis (TGA) tests, it was possible to characterize the hydration reaction of the GO modified cementitious materials. It turns out that the effect of GO is visible on the heat release rate curves, especially when dispersed by superplasticizer and by a combination of superplasticizer and sonication. This effect, on the general use cement (GU) and on the binary binder, is mainly noted on the amplitude of the calcium aluminate (C3A) peak. This observed change in the second hydration peak shape can be attributed to the nanofiller phenomenon provided by the GO. The TGA tests did not show that the use of GO affected the hydration products of the cement at 3, 7 and 28 days. Next, compressive strength tests were used to evaluate the mechanical strength of mortar at 1, 7, and 28 days. The first result is that the addition of GO to the mixes significantly reduces the flow of the mortar in the fresh state. A decrease in compressive strength is also noted for mortars without superplasticizer. The results finally show that no benefit on compressive strength is obtained from the use of GO. To evaluate the effect of GO from a practical application point of view, chloride ion penetration tests were carried out at 28, 56, and 91 days, on concretes based on the Ministère des Transports (MTQ) and Canadian standard association (CSA) V-S/C-1 and XIII/C-XL mixes. The results showed that GO reduces the penetration of chloride ions by between 5.5 and 24.9%, depending on the cure period and the type of concrete mix. However, mixes modified with GO do not meet the 1000-coulomb requirement of MTQ standard 3102. Concretes with silica fume showed far superior results. Thus, graphene oxide must be used in other environmental conditions and would be better in other mix design.

Keywords: Graphene oxide, supplementary cementitious materials, calorimetry, rapid chloride penetration tests, durability

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
Mise en contexte du mémoire	1
Objectifs de la recherche.....	3
Contributions originales	4
Organisation du mémoire	4
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	7
1.1 Principes fondamentaux des matériaux cimentaires et du béton	7
1.1.1 Production et composantes du ciment Portland.....	8
1.1.2 Hydratation du ciment Portland.....	9
1.1.3 Structure des pores d'une pâte de ciment	13
1.1.4 Durabilité du béton en lien avec la corrosion de l'acier d'armature	15
1.1.4.1 Diffusion des ions chlorures	16
1.1.5 Ajouts cimentaires	18
1.1.5.1 Cendres volantes	19
1.1.5.2 Laitier de haut-fourneau.....	20
1.1.5.3 Fumée de silice	23
1.2 Utilisation des nanomatériaux dans les matériaux cimentaires	24
1.2.1 Effet du GO sur la microstructure d'une pâte de ciment	26
1.2.2 Caractérisation et effet du GO sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux à base de ciment.....	30
1.2.3 Effet du GO sur les propriétés des bétons frais et durcis.....	34
1.2.4 Effet du GO sur la durabilité du béton.....	36
1.2.5 Ajouts cimentaires et oxyde de graphène	37
1.2.6 Dispersion des nanoparticules.....	38
1.2.7 « Effet filler ».....	39
1.2.8 Limites de l'utilisation du GO dans le domaine de la construction.....	41
1.3 Méthodes d'essais	42
1.3.1 Calorimétrie	42
1.3.2 Analyse thermogravimétrique.....	44
1.3.3 Pénétration des ions chlorures	47
1.4 Cadre normatif et exigences prescriptives et de performance en Amérique du Nord	48
1.5 Conclusion de la revue de la littérature.....	51
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES.....	53
2.1 Programme expérimental	53
2.2 Phase 1 : Essais sur pâtes cimentaires.....	56
2.2.1 Matériaux	57
2.2.2 Sonication du GO	61

2.2.3	Analyse thermogravimétrique.....	62
2.2.4	Calorimétrie	65
2.3	Phase 2 : Essais sur mortiers	67
2.3.1	Matériaux	67
2.3.2	Formulation des mélanges	68
2.3.3	Méthode d'essai pour la détermination de la résistance en compression	69
2.4	Phase 3 : Essais sur béton	69
2.4.1	Matériaux	69
2.4.1.1	Liants et ajouts cimentaires.....	69
2.4.1.2	Granulat fin	70
2.4.1.3	Granulat grossier.....	71
2.4.1.4	Adjuvants	73
2.4.2	Formulation des mélanges	73
2.4.3	Fabrication des mélanges.....	76
2.4.4	Résistance en compression	77
2.4.5	Mesure de pénétration des ions chlorures.....	78
2.5	Conclusion et résumé du plan expérimental	80
CHAPITRE 3 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS.....83		
3.1	Choix du superplastifiant et interactions SP-GO	83
3.2	Présentation des résultats des essais sur pâtes	85
3.2.1	Résultats des essais de calorimétrie	85
3.2.2	Analyse des résultats d'essais de calorimétrie	104
3.2.3	Résultats des essais d'analyse thermogravimétrique	107
3.2.4	Analyse des résultats d'analyse thermogravimétrique.....	110
3.3	Présentation des résultats des essais sur mortiers	111
3.4	Analyse des résultats sur mortiers.....	117
3.5	Présentation des résultats des essais sur bétons	119
3.5.1	Essais de caractérisation à l'état frais et durci	119
3.5.2	Résistance en compression à 28, jours.....	120
3.5.3	Essais de pénétration des ions chlorures.....	122
3.6	Analyse de l'effet du GO sur la pénétration des ions chlorures	126
CHAPITRE 4 DISCUSSION.....131		
4.1	Discussion	Erreur ! Signet non défini.
CONCLUSION		
		135
RECOMMANDATIONS		
		139
ANNEXE I FICHES TECHNIQUES DES MATÉRIAUX UTILISÉS		
		143
ANNEXE II ANALYSE ÉCONOMIQUE		
		148

ANNEXE III ARTICLE SCIENTIFIQUE : MULTI-SCALE ANALYSIS OF THE IMPACT OF GRAPHENE OXIDE IN CEMENT-BASED MATERIALS.....	151
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	197

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Taille et effet des différents types de pores sur la pâte de ciment	15
Tableau 1.2 Diamètres moyens de pores et porosité des mélanges modifiés au GO	32
Tableau 1.3 Tableau résumé d'articles sur les propriétés des matériaux cimentaires modifiés au GO.....	33
Tableau 1.4 Propriétés mécaniques de mélanges de béton modifiés au GO	36
Tableau 1.5 Principales composantes solides présentes dans les matériaux cimentaires et la température où un pic est observé sur la courbe de TGA.....	46
Tableau 1.6 Pénétrabilité aux ions chlorures en fonction de la charge envoyée Stanish et coll. (1997)	48
Tableau 1.7 Définition des classes d'exposition.....	49
Tableau 1.8 Exigences pour les bétons soumis aux classes C et CX-L.....	49
Tableau 1.9 Caractéristiques des bétons de masse volumique normale pour les ouvrages d'art.....	50
Tableau 2.1 Composition chimique des liants utilisés.....	57
Tableau 2.2 Analyse élémentaire de l'oxyde de graphène de Graphenea.	59
Tableau 2.3 Groupes fonctionnels associés aux différents pics de FTIR.	61
Tableau 2.4 Teneur en eau non évaporable pour le ciment complètement hydraté.....	64
Tableau 2.5 Liste des mélanges pour la calorimétrie.....	66
Tableau 2.6 Proportion des matériaux pour les différents mélanges de mortiers	68

Tableau 2.7 Propriétés physico-mécaniques des granulats.....	72
Tableau 2.8 Adjuvants utilisés pour les bétons.....	73
Tableau 2.9 Exigences des différents mélanges selon la norme CSA et MTQ	74
Tableau 2.10 Formulation des mélanges pour les bétons inspirés du type V-S/C-1	75
Tableau 2.11 Formulation des mélanges pour les bétons inspirés de type XIII/C-XL	76
Tableau 3.1 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type GU avec un rapport E/L de 0,4	90
Tableau 3.2 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type GU avec un rapport E/L de 0,35	93
Tableau 3.3 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type Gub-30S avec un rapport E/L de 0,4	98
Tableau 3.4 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type Gub-30S avec rapport E/L de 0,35	99
Tableau 3.5 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de GUb-8SF avec un rapport E/l de 0,4.	103
Tableau 3.6 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de Gub-8SF avec un rapport E/l de 0,35.	104
Tableau 3.7 Pourcentage d'augmentation de Ca(OH) ₂ mesuré à 3, 7 et 28 jours, par rapport au témoin	109
Tableau 3.8 Propriétés du béton à l'état frais pour chacun des mélanges	119
Table-A III-4.1 Chemical analysis of binders.....	157
Table-A III-4.2 : Materials proportions for mortar mixes	162

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Processus simplifié de la formation du clinker.....	9
Figure 1.2 Pourcentage d'hydratation des différentes phases du clinker de ciment selon le temps d'hydratation	10
Figure 1.3 Formation des produits d'hydratation du ciment dans le temps.....	12
Figure 1.4 Évolution de la chaleur d'hydratation du ciment dans le temps.....	13
Figure 1.5 Schéma détaillant les différents types de pores dans une pâte cimentaire	14
Figure 1.6 Diagramme ternaire SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃ liants et ajouts cimentaires	19
Figure 1.7 Position du laitier (bfs) dans le diagramme ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	20
Figure 1.8 Figure illustrant la taille des différents pores pour un mélange de ciment avec 40 % de laitier.....	22
Figure 1.9 Taille des particules (nm) et surface spécifique (m ² /kg) pour différents matériaux utilisés dans la fabrication du béton.....	24
Figure 1.10 (a) arrangement d'une feuille de graphène (b) arrangement d'une feuille d'oxyde de graphène	25
Figure 1.11 Images obtenues au MEB pour des pâtes de ciment à 28 jours.....	27
Figure 1.12 Images obtenues au MEB pour des pâtes de ciment avec différents dosages en GO à 28 jours allant jusqu'à 0,006 %.....	27
Figure 1.13 Représentation schématique d'une structure de C-S-H modifiée avec GO	29
Figure 1.14 Représentation d'un réseau de particules de GO et de ciment hydraté	30
Figure 1.15 Schéma représentant l'interaction entre le GO et le superplastifiant(PC)	39
Figure 1.16 Exemple de l'effet filler observé pour différents types d'ajouts cimentaires	40

Figure 1.17 a) Taux de production de chaleur et b) chaleur d'hydratation pour un ciment à prise rapide et un ciment à prise lente.....	43
Figure 1.18 Exemple de courbes obtenues par TGA. La courbe pleine correspond à la perte de masse et la courbe lignée à sa dérivée	45
Figure 1.19 Schéma du fonctionnement de l'essai de pénétration des ions chlorures.....	47
Figure 2.1 Organigramme du plan expérimental pour la phase 1.....	54
Figure 2.2 Organigramme du plan expérimental pour les phases 2 et 3.....	55
Figure 2.3 Analyse granulométrique des liants.....	58
Figure 2.4 Oxyde de graphène observé au microscope électronique en transmission.....	59
Figure 2.5 Mesure d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de GO. Courbe de perte de masse en noir et dérivée en rouge.....	60
Figure 2.6 Spectre FTIR du GO.....	60
Figure 2.7 Sonicateur utilisé pour la dispersion des solutions eau-GO	62
Figure 2.8 Appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique.....	63
Figure 2.9 Calorimètre isotherme TAM AIR utilisé pour les essais.....	67
Figure 2.10 Courbe granulométrique du sable à béton	70
Figure 2.11 Courbe granulométrique du granulat de type calcaire et limites de la norme CSA.....	71
Figure 2.12 Courbe granulométrique du granulat de type granitique et limites de la norme CSA	72
Figure 2.13 Presse hydraulique utilisée pour la détermination de la résistance en compression	78
Figure 2.14 Montage de l'appareil d'essai pour la pénétration des ions chlorures.....	80
Figure 3.1 Allure du béton à la suite de l'interaction SP-GO	84
Figure 3.2 a) Bécher de gauche : agglomération des particules de GO et de de SP, bécher de droite : bonne dispersion des nanoparticules, b) filtrat de particules de GO-SP.....	84

Figure 3.3 Taux de chaleur dégagée (mW/g) selon le temps en heures pour les 12 mélanges sans GO	86
Figure 3.4 Chaleur cumulée en j/g pour les 12 mélanges sans GO.	87
Figure 3.5 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,4	89
Figure 3.6 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,4.....	90
Figure 3.7 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction tu temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,35.	92
Figure 3.8 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,35.....	93
Figure 3.9 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,40.....	95
Figure 3.10 : Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,40.	96
Figure 3.11 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,35.....	97
Figure 3.12 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,35.....	98
Figure 3.13 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,40.	100
Figure 3.14 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,40.	101
Figure 3.15 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,35.	102
Figure 3.16 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,35.....	103
Figure 3.17 Chaleur d'hydratation cumulée en j/g et taux de chaleur dégagée en mW/g normalisé à 1 g de ciment Portland	106
Figure 3.18 Graphique de ATG et de DTG obtenu à partir du logiciel Pyris, pour un échantillon testé dans le cadre de ce projet.....	108

Figure 3.19 Quantité de Ca(OH) ₂ mesurée à 3, 7 et 28 jours	109
Figure 3.20 Degré d'hydratation des pâtes à 3, 7 et 56 jours.....	110
Figure 3.21 Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type GU à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais.	113
Figure 3.22 : Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type Gub-30S à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais.....	115
Figure 3.23 Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type Gub-8SF à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais.	116
Figure 3.24 Vides causés par un mauvais compactage du mortier	118
Figure 3.25 Résistance en compression pour tous les mélanges de béton à 28, 56 et 91 jours	121
Figure 3.26 Relation entre la teneur en air (%) et la résistance en compression (MPa) pour tous les bétons	122
Figure 3.27 Valeurs de résistance à la pénétration des ions chlorures à 28, 56 et 91 jours pour les mélanges inspirés de type V-S	123
Figure 3.28 Valeurs de résistance à la pénétration des ions chlorures à 28, 56 et 91 jours pour les mélanges inspirés de type XIII.....	125

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

ACI	<i>American Concrete Institute</i>
AFm	Monosulfoaluminate de calcium
AFt	Ettringite
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATG	Analyse thermogravimétrique
CSA	Association canadienne de normalisation
C-S-H	Silicates de calcium hydratés
C ₃ S	Silicate tricalcique
C ₂ S	Silicate bicalcique
C ₃ A	Aluminate tricalcique
C ₄ AF	Aluminoferrite tétracalcique
CH	Hydroxyde de calcium
DRX	Diffractio[n] des rayons-X
DTG	Dérivée de l'ATG
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
E/L	Rapport eau-liant
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GO	Oxyde de graphène
GU	Ciment à usage général
GO+	Oxyde de graphène dispersé par sonication
HDPE	Polyéthylène haute densité
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
MTQ	Ministère des Transports du Québec
SF	Fumée de silice
SP	Superplastifiant

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$\alpha(t)$	Degré d'hydratation
A	Aire
f_m	Résistance en compression
kN	Kilonewton
MPa	Mégapascal
P	Charge en kN
nm	Nanomètre
mm	millimètre
R^2	Coefficient de détermination linéaire
W_L	Eau évaporée
$W_n(t)$	Quantité d'eau liée au temps (t) pour 100 g d'échantillon
$W_n(\infty)$	Quantité d'eau liée correspondant à l'hydratation complète pour 100 g d'échantillon.

INTRODUCTION

Mise en contexte du mémoire

Étant la matière la plus utilisée dans le monde, après l'eau, le béton de ciment fait partie intégrante de l'environnement bâti et du paysage urbain du monde moderne (Scrivener, John, et Gartner 2018a). Ce matériau abordable, aux propriétés grandement avantageuses, présente toutefois certaines problématiques, notamment en lien avec les émissions de CO₂ résultant de la production de ciment Portland. D'une part, par la décomposition des carbonates en oxydes lors de la transformation des matières premières utilisées pour la fabrication du ciment et de d'autre part, par la combustion d'énergie fossile pour alimenter les fours des cimenteries, l'industrie du ciment contribue à près de 8 % des émissions anthropogéniques de CO₂ (Andrew 2022). Ces problématiques amènent les scientifiques à se questionner sur l'avenir de l'utilisation massive, et qui ne cesse de croître, du béton dans les prochaines décennies. Il existe toutefois des pistes de solutions quant à la réduction des émissions de CO₂. Parmi celles-ci, l'utilisation d'ajouts cimentaires pour remplacer une partie du ciment Portland dans le béton reste l'une des méthodes les plus traditionnelles et efficaces.

D'autres problématiques sont les mécanismes de détérioration qui peuvent grandement affecter la performance, la durabilité et la durée de vie en service des structures de béton. Que ce soit par la corrosion des armatures, l'attaque sulfatique, la réaction alcalis-silice, l'action du gel-dégel, le béton est généralement soumis à plusieurs conditions environnementales agressives. Afin de réduire les coûts environnementaux et sociaux liés à une détérioration trop rapide d'un ouvrage d'art ou d'une chaussée en béton, il est primordial d'adopter une approche fonctionnelle basée sur des exigences prescriptives et de performance pour assurer l'intégrité des constructions en béton. De telles exigences sont présentées dans la norme canadienne « CSA A23.1 : Constituants et exécution des travaux » et ministérielle « Transports Québec 3101, Béton de masse volumique normale » (Groupe CSA 2019).

En considérant l'effet environnemental de l'utilisation du ciment Portland et en considérant les exigences en matière de performance du béton, les producteurs de béton cherchent à produire un matériau respectueux de l'environnement tout en respectant les exigences de performance des différentes normes. Dans cette optique, certains chercheurs se sont tournés vers l'utilisation de nanomatériaux pour améliorer les propriétés du béton. Un prix Nobel a été attribué en 2010 pour la découverte du graphène en 2004 (Novoselov et coll. 2004). Le graphène est un arrangement du carbone en deux dimensions qui a une résistance mécanique et une conductivité électrique supérieure. Des études sont en cours globalement pour déterminer la portée des améliorations potentielles de l'oxyde de graphène. Il a été documenté par des recherches dans les laboratoires de l'ÉTS que l'utilisation dans le béton d'un très faible pourcentage de nanomatériaux, plus spécifiquement l'oxyde de graphène, permettrait d'améliorer ses propriétés physico-mécaniques, ainsi que physico-chimiques sur la résistance à la corrosion avec un fort remplacement du ciment par le laitier haut-fourneau (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021; Bhojaraju, Mousavi, et Ouellet-Plamondon 2022). En effet, l'ajout d'un faible pourcentage de nanoparticules d'oxyde de graphène (GO) dans les matrices cimentaires pouvait affecter positivement l'hydratation du ciment Portland en contribuant comme site de nucléation pour la croissance des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Le GO consiste en un arrangement hexagonal d'atomes de carbones qui comporte, en son arrangement, plusieurs groupes fonctionnels comme l'hydroxyle, l'époxy, le carboxyle et le carbonyle (Chuah, Pan, Sanjayan, Wang, & Duan, 2014; Wang, Xu, Wu, Zhang, & Hu, 2020). L'oxygène présent dans ces groupes fonctionnels rend le GO hydrophile et facilement dispersable dans l'eau, d'où son avantage face à d'autres types de matériaux dans la famille du graphène. Les études menées sur l'utilisation du GO dans les matériaux cimentaires montrent qu'il offre une très grande surface spécifique pour la nucléation des C-S-H. Bref, cette contribution à l'hydratation des C-S-H octroierait aux pâtes cimentaires une meilleure résistance en compression et en flexion, une diminution de la porosité et une meilleure durabilité (Chuah et coll., 2014). Des questions sont ouvertes sur la préparation du GO pour utilisation dans les matériaux cimentaires et sur l'étude des propriétés à l'échelle des mortiers et des bétons.

Lors de la récente convention virtuelle de la *American Concrete Institute* (ACI) en octobre 2021, une séance a été dédiée aux adjuvants à base de graphène; il est apparent qu'un intérêt se développe sur l'utilisation de cette nouvelle technologie de nanomatériaux dans le béton de ciment. En vue de poursuivre la recherche sur le GO et de possiblement considérer l'utilisation de ce matériau dans la production de béton au Québec et au Canada, il est nécessaire de mener davantage d'essais de caractérisation en accord avec les normes ASTM, CSA et les exigences des bétons de masses volumiques normales du MTQ. De plus, puisque les nanomatériaux utilisés dans les recherches étaient souvent synthétisés en laboratoire, il est important de voir si les résultats sont reproductibles lorsque de l'oxyde de graphène commercial est utilisé. En effet, les recherches sur ces nouveaux types de matériaux ont été menées du point de vue de la recherche fondamentale, sans toutefois évaluer si les résultats étaient reproductibles dans un contexte industriel et normé au Québec et Canada. Ce mémoire vise à combler un grand nombre de lacunes au sujet de l'utilisation de l'oxyde de graphène dans les matériaux cimentaires.

Objectifs de la recherche

L'objectif principal de la recherche est d'étudier le comportement de l'oxyde de graphène intégré aux matériaux cimentaires, afin d'évaluer s'il améliore les propriétés physiques, chimiques, de performance et de durabilité du béton. Un grand enthousiaste existe autour du graphène et des vérifications expérimentales sont nécessaires pour valider son utilisation pour une application industrielle. Plus précisément, la présente étude vise à compléter les objectifs spécifiques suivants :

1. Mener une étude multiéchelle sur pâtes, mortiers et bétons sur l'ajout de GO;
2. Évaluer l'effet du GO sur le ciment d'usage général et sur des liants binaires (GUb-S et GUb-SF);
3. Comparer les méthodes de dispersion du GO (superplastifiant (SP), sonication et combinaison de superplastifiant et de sonication);
4. Étudier l'influence du rapport eau-liant (e/l) sur la performance du GO;

5. Évaluer la performance des bétons modifiés au GO du point de vue de leur application pratique, en se référant aux exigences de performance (pénétration des ions chlorures) prescrites par les normes canadiennes et québécoises.

Contributions originales

Ce projet de recherche se veut une opportunité de faire un lien entre la recherche fondamentale et le contexte pratique et grandement normé du domaine des nanomatériaux en construction. Des résultats prometteurs permettraient d'intéresser des producteurs de béton ou des entreprises d'adjuvants pour qu'ils considèrent la possibilité de poursuivre la recherche sur le GO. De plus, cette étude pourrait être vue comme une porte d'entrée sur l'utilisation des nanomatériaux comme matériaux innovants dans le domaine des matériaux cimentaires. À ce jour, une grande partie des publications sur le GO provient de l'Asie; des conclusions encourageantes pourraient pousser les chercheurs canadiens à la réalisation de projets de plus grande envergure sur cette nouvelle génération de matériaux.

Organisation du mémoire

Dans un premier temps, le **chapitre 1** consiste en une revue de la littérature sur des notions jugées nécessaires pour bien répondre aux objectifs de la recherche. D'abord, les concepts fondamentaux en lien avec les propriétés du ciment Portland, l'hydratation du ciment et des ajouts cimentaires sont présentés. Ensuite, la consultation d'articles scientifiques a permis de mener une étude exhaustive sur l'effet du GO sur les matériaux cimentaires, particulièrement sur l'hydratation, la microstructure, la performance et sur les propriétés chimiques et physiques. Ensuite, les méthodes d'analyse, de calorimétrie, d'analyse thermogravimétrique et de pénétration des ions chlorures sont présentées dans la section méthodes d'essais. Finalement, les normes prescriptives et de performance en vigueur au Québec et au Canada pour le béton de masse volumique normale sont présentées.

Le **chapitre 2** inclut les matériaux et méthodes utilisés pour la réalisation du programme expérimental de la recherche. Séparé en trois étapes, le plan expérimental est également décrit de manière détaillée au chapitre 2. La première étape a été réalisée pour mieux comprendre la

microstructure et le processus d'hydratation des pâtes cimentaires combinées avec de l'oxyde de graphène. L'effet du superplastifiant, de la dispersion du GO, du type et de liant et du rapport E/L a également été observé à travers ces essais. Ainsi, pour caractériser l'effet du GO sur l'hydratation des liants, de l'analyse thermogravimétrique et de la calorimétrie isotherme ont été réalisées sur différents mélanges. La deuxième étape a consisté en la réalisation d'essais de résistance en compression ainsi que d'essais d'étalement sur mortier. Pour cette phase de la recherche, les proportions des matériaux et les procédures d'essais de la norme CSA A3004 C-2 ont été respectées (Groupe CSA 2018). Encore une fois, le type de liant, l'utilisation de superplastifiant et la dispersion du GO sont des variables manipulées. Le troisième sous-objectif a permis d'étudier les propriétés du GO dans un contexte d'application plus pratique. Des mélanges de béton ont donc été fabriqués dans le but de respecter les exigences en matière de spécification et de performance des normes québécoises (MTQ) et canadiennes (CSA A23.1) (Groupe CSA 2019). Ainsi, les mélanges incorporant l'oxyde de graphène sont comparés à des mélanges de référence de type V et de type XIII. Une fois la fabrication des échantillons complétée, des essais de résistance en compression et de pénétration des ions chlorures sur béton ont été faits à 28, 56 et 91 jours. Une caractérisation du béton à l'état frais (masse volumique, affaissement et teneur de l'air) a également été réalisée sur les différents mélanges. Des reprises de mélanges ont aussi été effectuées dans le but d'étudier l'effet de deux types de superplastifiants sur l'interaction avec l'oxyde de graphène.

Pour poursuivre, les résultats obtenus à la suite de la réalisation de chacune des étapes du plan expérimental sont présentés dans le **chapitre 3**. Une analyse des résultats ainsi qu'une discussion viennent conclure le chapitre. Les résultats présentés au chapitre 3, pour chacune des étapes du programme expérimental, permettent de vérifier si, dans un contexte d'application pratique, le GO peut rivaliser avec les matériaux hautement performants utilisés présentement. Il sera également possible d'évaluer si les qualités du GO sont reproductibles avec des matériaux facilement accessibles à l'échelle du béton.

Finalement, des conclusions et des recommandations sur l'utilisation de l'oxyde de graphène sont tirées des résultats obtenus. Des perspectives de recherches sur l'utilisation de l'oxyde de graphène dans les matériaux cimentaires sont également présentées dans la conclusion.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

Cette section consiste en une revue de littérature sur les différents thèmes jugés importants pour une bonne compréhension des concepts et des méthodes liés aux objectifs de la recherche. D'abord, la première partie de la revue de la littérature porte sur la production et les composantes du ciment Portland et sur le processus d'hydratation du ciment. La microstructure d'une pâte de ciment et sa porosité sont également discutées dans cette partie. Ensuite, les problèmes de durabilité du béton en lien avec la corrosion de l'acier d'armature sont présentés. Pour poursuivre, les principaux ajouts cimentaires et leurs effets sur les propriétés des matrices cimentaires composées et du béton sont abordés. La consultation d'articles scientifiques a été poursuivie dans le but d'obtenir de l'information sur l'utilisation des nanomatériaux dans les matériaux cimentaires et de connaître leurs effets sur les propriétés du béton à l'état frais et durci. Les méthodes d'analyse de calorimétrie isotherme, d'analyse thermogravimétrique et de pénétration des ions chlorures sont présentées dans la section méthodes d'essais. Finalement, la revue de littérature est conclue par une discussion sur les normes prescriptives et de performance en vigueur au Québec et ailleurs au Canada, pour le béton de masse volumique normale.

Principes fondamentaux des matériaux cimentaires et du béton

Cette première section de la revue de la littérature vient introduire les concepts fondamentaux en lien avec le ciment, les ajouts cimentaires et le béton. Ainsi, la production du ciment, les composantes, l'hydratation et la microstructure d'une pâte cimentaire sont présentées. La durabilité du béton en lien avec la pénétration des ions chlorures et une section sur les ajouts cimentaires viennent conclure la première partie de la revue de la littérature.

1.1.1 Production et composantes du ciment Portland

Le ciment Portland est obtenu par le broyage du clinker, composé en majorité de silicates de calcium hydraulique, auquel est ajouté du sulfate de calcium (gypse), ainsi que différents produits d'addition comme du calcaire. Les principaux oxydes essentiels à la fabrication du clinker sont la silice, la chaux et les alumines. Les matières premières utilisées pour produire le clinker sont composées d'environ 80 % en masse de calcaires et d'environ 20 % de matières argileuses (argiles et schistes) (Kosmatka et coll. 2011). Ces matières sont ensuite transformées chimiquement par calcination à 1450°C pour obtenir le clinker (G. C. Bye 2011).

La composition minéralogique du ciment est constituée à 90 % de quatre phases. La portion restante consiste en du gypse et d'autres additifs qui sont ajoutés au moment du broyage. Les quatre phases principales du ciment Portland sont les suivantes :

- Silicate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_3S (alite).
- Silicate bicalcique $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_2S (belite).
- Aluminate tricalcique $3\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3$ ou C_3A .
- Aluminoferrite tétracalcique $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF .

Le C_3S constitue 50 à 70 % de la masse totale du clinker et le C_2S 15 à 30 %. Quant à elles, les phases d'aluminates et de ferrites forment respectivement 5 à 10 % et 5 à 15 % du matériau (Kosmatka et coll. 2011). La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre le processus de formation des différentes phases du clinker en fonction de la température. À partir d'une température de 700°C, le calcaire forme de la chaux vive (CaO) et libère du CO_2 . La chaux réagit ensuite avec la silice pour former du C_2S et avec les alumines pour former de l'aluminate de calcium. L'augmentation de la température entraîne ensuite la formation de C_3S . Le clinker est ensuite refroidi rapidement pour éviter de perdre les propriétés hydrauliques du matériau. Le produit final est composé principalement des quatre phases nommées plus haut (MacLaren et White 2003).

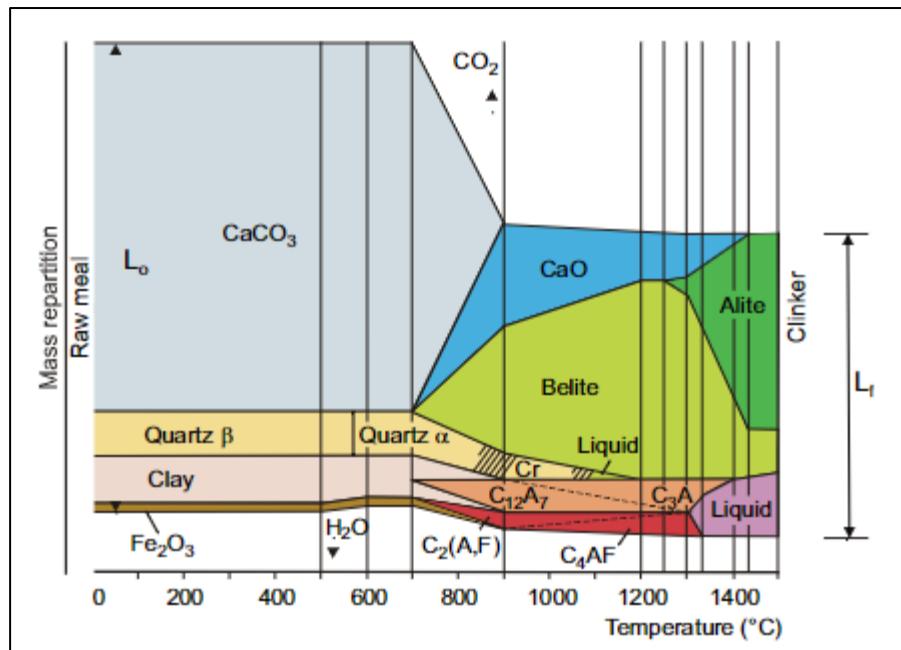


Figure 1.1 Processus simplifié de la formation du clinker

Tiré de Aïtcin (2016)

1.1.2 Hydratation du ciment Portland

La réaction de prise et de durcissement du ciment est causée par des réactions chimiques qui se produisent entre les composantes du ciment et l'eau. Ce phénomène est appelé hydratation. Les principales composantes du ciment Portland ont des comportements différents lors de l'hydratation du ciment.

L'hydratation du silicate tricalcique (C_3S) est responsable de la prise et du gain de résistance initiale. Le silicate bicalcique (C_2S) s'hydrate plus lentement et contribue au gain de résistance à plus long terme. L'aluminate tricalcique (C_3A) libère une grande quantité de chaleur pendant l'hydratation et contribue peu au gain de résistance initiale. L'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) contribue très peu aux propriétés mécaniques du ciment. Il est le produit résultant de l'utilisation de certaines matières premières utilisées pour réduire la température de calcination pendant la fabrication du clinker. Finalement, le sulfate de calcium (gypse) empêche la prise rapide du ciment en contrôlant l'hydratation du C_3A . Il est également responsable de la

formation d'ettringite (Kosmatka et coll. 2011). Les processus d'hydratation des composantes du clinker de ciment se produisent à différents moments à partir du début de l'hydratation. La Figure 1.2 présente l'hydratation des différentes phases du ciment selon le temps.

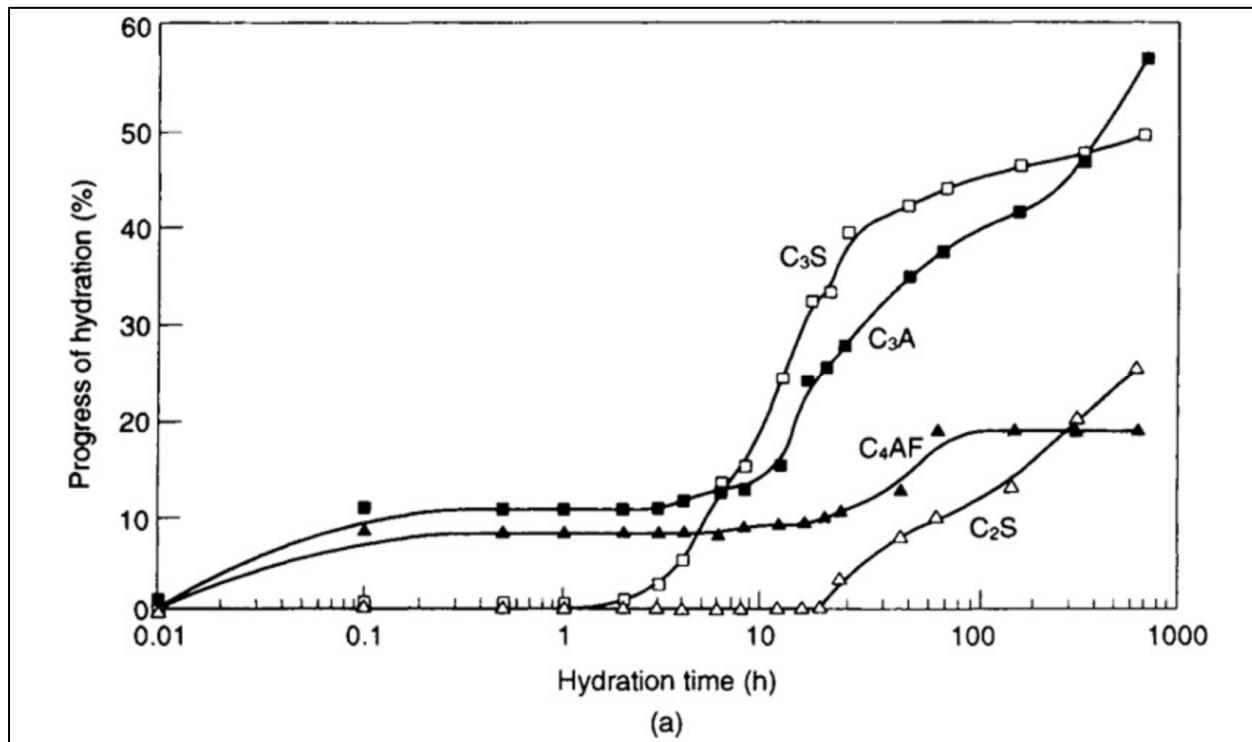
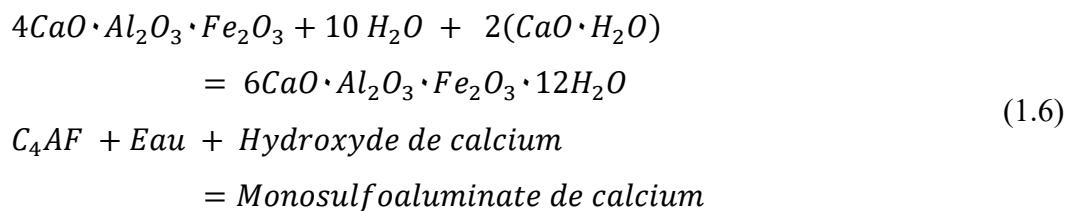
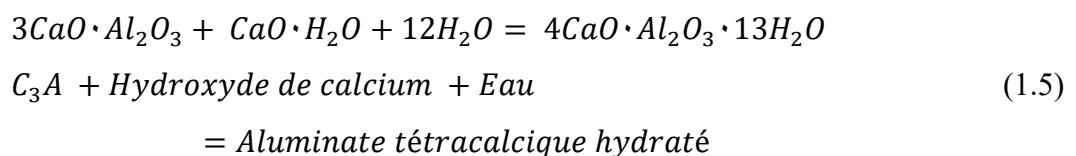
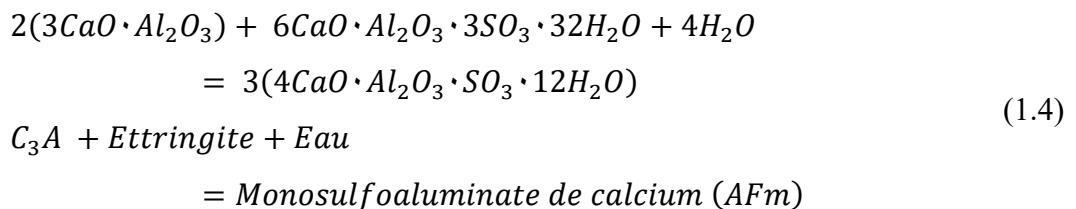
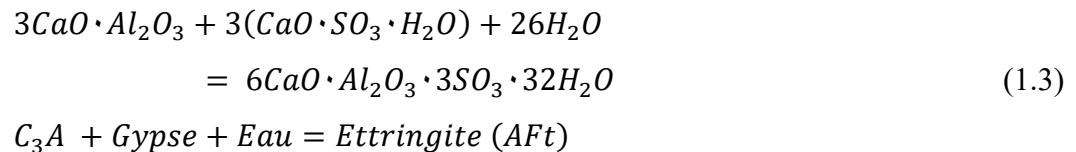
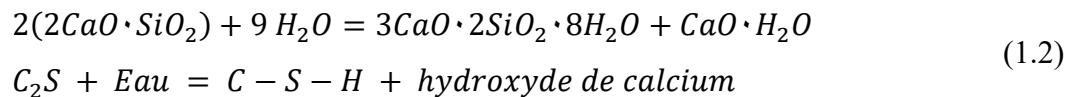
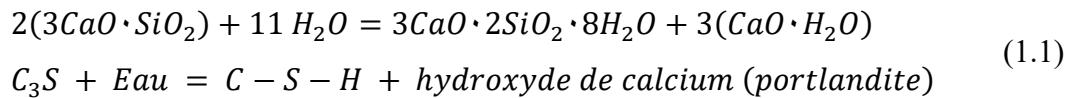


Figure 1.2 Pourcentage d'hydratation des différentes phases du clinker de ciment selon le temps d'hydratation
Tiré de Hewlett et Liska (2019)

Au départ, l'hydratation de l'alite est caractérisée par une forte réaction durant quelques minutes. Elle est suivie de la période dormante où l'hydratation du C₃S est ralenti. Une quantité importante d'alite s'hydrate dans les 28 premiers jours. L'hydratation du C₂S se manifeste plusieurs heures après le début de l'hydratation du C₃S. Le pourcentage d'hydratation de la bélite, durant les 28 premiers jours, est grandement inférieur à celui de l'alite au même moment. Le C₃A réagit en partie dans les premières minutes après le malaxage. Sa vitesse de réaction est toutefois réduite avec l'ajout de sulfate de calcium. L'hydratation du C₃A est poursuivie après la période de dormance et une grande quantité s'hydrate dans les 28 premiers jours de cure. Finalement, la ferrite réagit comme l'aluminato tricalcique, mais de

manière plus lente (Hewlett et Liska 2019). Les principales réactions d'hydratation du ciment ainsi que leurs notations simplifiées sont les suivantes :



En contact avec l'eau, les silicates de calcium forment de l'hydroxyde de calcium et des silicates de calcium hydratés (C-S-H) qui sont responsables des propriétés mécaniques du béton. Durant les 24 premières heures, le C₃A réagit avec le gypse et l'eau pour former de

l’ettringite (AFt) (Hewlett & Liska, 2019). En consommant de l’ettringite, le C₃A est également responsable de la formation de monosulfoaluminate de calcium (AFm) et d’aluminate de calcium hydraté. Finalement, le C₄AF forme du monosulfoaluminate de calcium avec de l’eau et de l’hydroxyde de calcium (Kosmatka et coll. 2011). La formation de ces produits d’hydratation selon le temps d’hydratation est présentée à la Figure 1.3

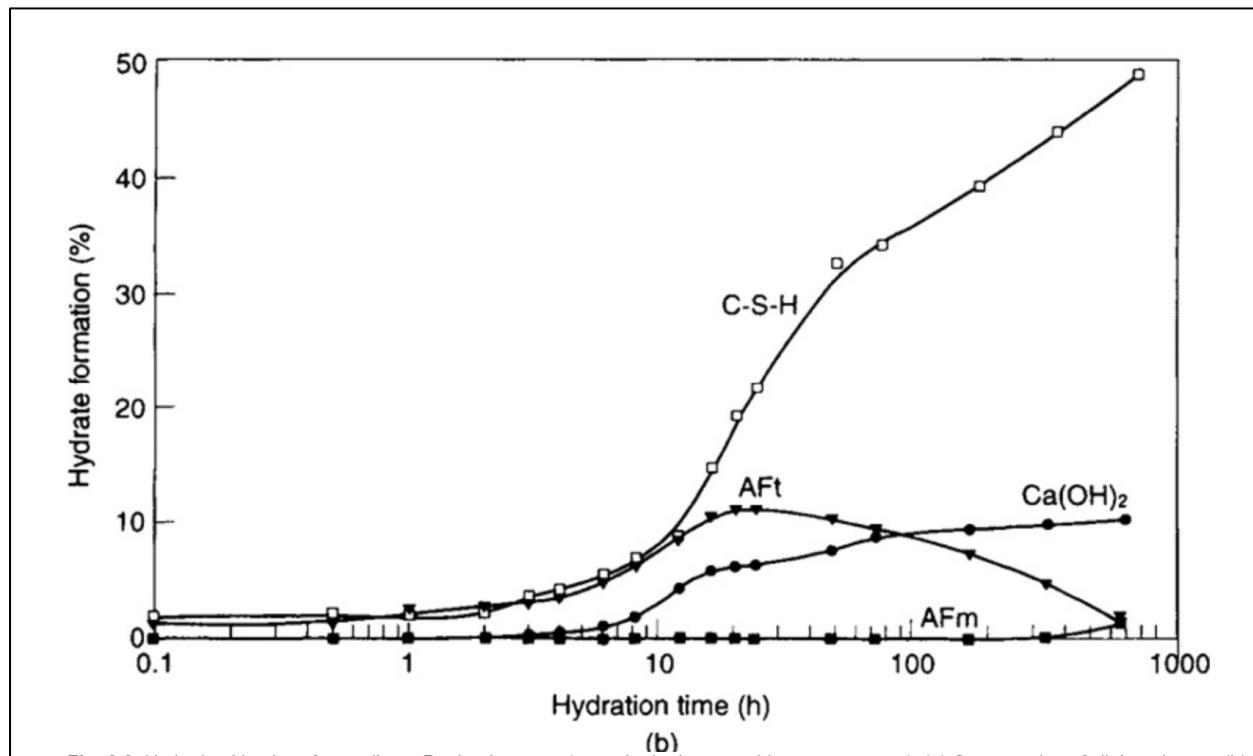


Figure 1.3 Formation des produits d’hydratation du ciment dans le temps
Tiré de Hewlett et Liska (2019)

L’hydratation du ciment génère une quantité de chaleur importante qui varie en fonction du temps. La chaleur dégagée dépend de la composition chimique du ciment, particulièrement de la quantité de C₃A et de C₃S, de la finesse du ciment et de la température de cure. La Figure 1.4 illustre l’évolution de la chaleur d’hydratation en fonction du temps. La phase 1 correspond à la phase d’hydrolyse initiale, la phase 2 étant une période de dormance. La chaleur libérée par l’hydratation du C₃S et C₂A correspond aux pics de la phase 3 tandis que la phase 4 coïncide

au ralentissement des produits d'hydratation. La phase 5 est liée à la formation lente et à long terme des produits d'hydratation (Kosmatka et coll. 2011).

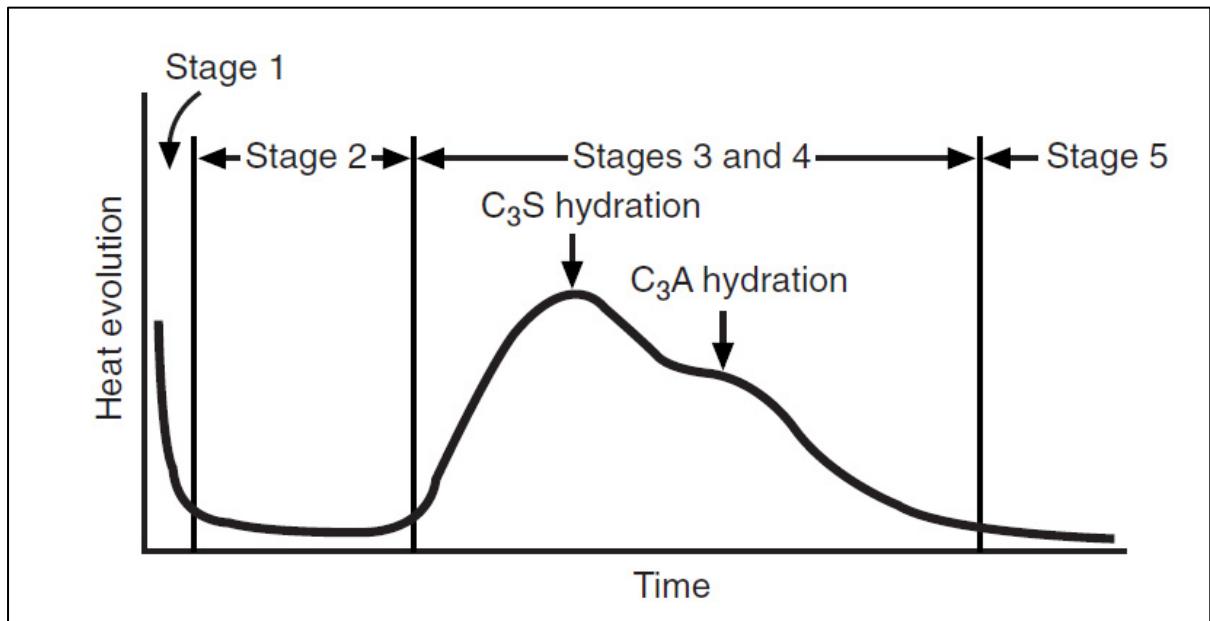


Figure 1.4 Évolution de la chaleur d'hydratation du ciment dans le temps
Tiré de Kosmatka et coll., (2011)

1.1.3 Structure des pores d'une pâte de ciment

Les propriétés microscopiques et les différentes phases d'une pâte de ciment hydratée sont des facteurs déterminants pour la durabilité, la résistance et la performance des bétons. Pour une pâte de ciment hydratée avec un rapport eau/liant de 0,5 et un âge de 14 mois, le pourcentage de volume pour les différentes phases se situe aux alentours de 48,7% pour les C-S-H; 13,6 % de CH; 11,1 % de AFm; 3,6 % de AFt, 16,0 % de pores et 2,6 % de ciment non hydraté selon la documentation (G. Bye 2011). La porosité est l'une des propriétés qui influencent considérablement les caractéristiques des pâtes de ciment telles que la résistance, la perméabilité, le retrait et le fluage. Les types de pores retrouvés dans une pâte sont les pores de gels, les pores capillaires et l'air entraîné. Les premiers sont retrouvés à l'intérieur d'assemblages de particules de C-S-H, tandis que les deuxièmes sont des pores de plus grandes tailles contenues entre les différentes régions et phases cristallines des hydrates. Les pores

capillaires affectent, entre autres, la résistance et la perméabilité, alors que les pores de gels affectent le retrait et le fluage (G. Bye 2011). Ces deux types de pores sont représentés de manière simplifiée à la Figure 1.5.

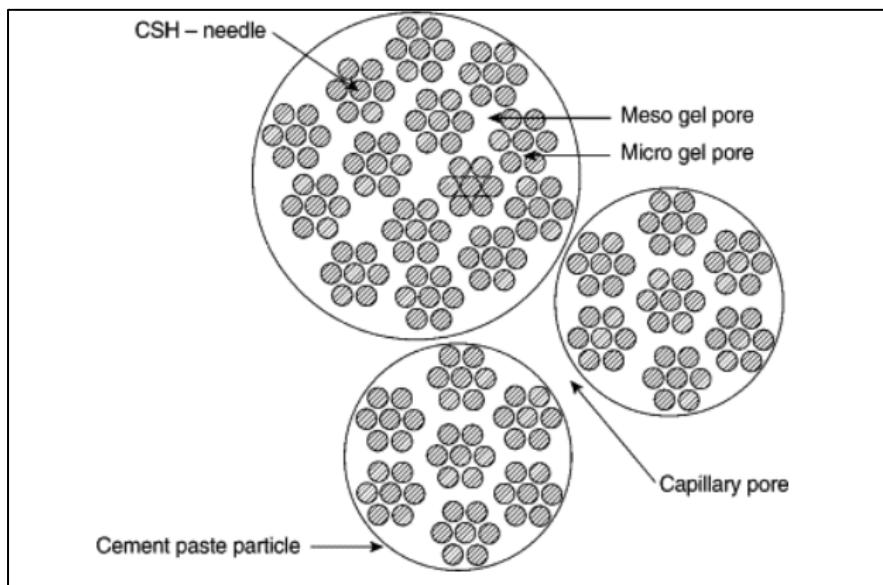


Figure 1.5 Schéma détaillant les différents types de pores dans une pâte cimentaire
Tiré de Rubner et coll. (2010)

Finalement, un agent entraîneur d'air peut être ajouté pendant le malaxage pour induire un réseau de pores dans la matrice cimentaire d'un béton. Ces bulles d'air, beaucoup plus grosses que les pores de gels ou capillaires, servent à fournir au béton une meilleure résistance face aux cycles répétés de gel et de dégel. Le Tableau 1.1 présente les différents types de pores, leurs tailles et l'effet qu'ils ont sur la pâte de ciment. De manière générale, la taille des pores et la porosité sont grandement influencées par la formulation du mélange (rapport e/l). L'utilisation d'ajout cimentaire est également un facteur qui influence la porosité et la taille des pores. Pour cette raison, certains types d'ajouts cimentaires sont utilisés dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité du béton.

Tableau 1.1 Taille et effet des différents types de pores
sur la pâte de ciment
Adapté de Bye (2011)

Type de pores	Taille	Effet sur la pâte de ciment
Gels	<0,01 µm	Retrait et fluage
Capillaires	10-0,01µm	Perméabilité, résistance
Air entraîné	1000-10µm	Résistance, durabilité au gel/dégel

1.1.4 Durabilité du béton en lien avec la corrosion de l'acier d'armature

Pour la construction d'ouvrages de génie civil, l'utilisation d'armatures dans le béton est indispensable pour compenser la mauvaise résistance en flexion du béton. Or, certaines conditions environnementales sévères ainsi que l'utilisation d'un béton non adapté aux conditions d'exposition peuvent être responsables de la corrosion prématuée de l'acier d'armature qui mène à une dégradation rapide des structures en béton.

Le pH basique du ciment Portland ($\text{pH} < 12,5$) agit comme une barrière protectrice contre la corrosion de l'acier d'armature. Cette couche de passivation, d'une épaisseur inférieure à 10 nm, est un revêtement d'oxyde ou d'hydroxyde qui ralentit de façon importante la dissolution de l'acier. Or, la destruction de cette couche protectrice, nommée dépassivation, accélère de façon importante la corrosion de l'armature du béton. L'oxydation du fer entraîne alors la formation de produits expansifs qui peuvent fissurer le béton et causer des plans de délamination importants dans les structures de béton armé (ACI 2000; Poursaeed 2016).

La dégradation de cette couche de passivation et la vitesse de corrosion peuvent être le résultat de plusieurs facteurs. Il y a, entre autres, la carbonatation du béton qui entraîne une diminution importante du pH du béton et la pénétration des ions chlorures qui peuvent décomposer la couche protectrice sur l'acier (Kosmatka et coll. 2011). La perméabilité du béton est également une propriété importante, puisque c'est à travers la porosité capillaire que les chlorures et l'oxygène pénètrent et se rendent jusqu'à l'armature.

Il existe de nombreuses solutions pour protéger le béton armé contre la corrosion. Généralement, la formulation du béton est l'étape primordiale qui permet de maximiser la résistance à la pénétration des chlorures jusqu'à l'acier d'armature. Il est recommandé d'utiliser un rapport E/L maximal de 0,40 et d'utiliser des ajouts cimentaires, comme la fumée de silice, ce qui permettrait d'améliorer les propriétés du béton (Kosmatka et coll. 2011).

Pour certains bétons de masse volumique normale utilisés pour la fabrication d'ouvrages d'art, des exigences en matière de pénétration des ions chlorures sont prescrites par les normes du ministère des Transports du Québec (Transports Québec 2019). Il est donc primordial que la formulation des bétons permette de résister à la diffusion des ions chlorures.

1.1.4.1 Diffusion des ions chlorures

Plusieurs mécanismes sont responsables de la pénétration des ions chlorures dans la matrice cimentaire du béton. Il y a l'absorption capillaire, la pression hydrostatique et la diffusion. Le mécanisme le plus commun est la diffusion, soit le déplacement des ions chlorures sous un gradient de concentration. Ce phénomène nécessite une phase liquide continue et un gradient de concentration des ions chlorures. Les deux autres mécanismes ont un effet moins significatif sur la pénétration des ions chlorures. Puisque les pores dans le béton demeurent saturés d'eau et que le mouvement des ions chlorures est contrôlé par des gradients de concentration, la diffusion est grandement responsable du phénomène de pénétration des ions chlorures (Stanish, Hooton, et Thomas 1997).

Le processus de diffusion est contrôlé par la 1^{re} loi de Fick qui stipule qu'un flux se déplace d'une région avec une grande concentration vers une région de faible concentration. L'équation est la suivante :

$$J = -D_{eff} \frac{dC}{dx} \quad (1.7)$$

Où J est le flux des ions chlorures, D_{eff} est le coefficient de diffusion, C est la concentration en ions chlorures et x est une variable de position. Cependant, cette équation est seulement valide lorsqu'il n'y a pas de changement en concentration dans le temps. Lorsque la concentration change, la 2^e loi de Fick doit être appliquée :

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_{eff}t}}\right) \quad (1.8)$$

Où C_0 est la concentration en surface, t est le temps et erf est une fonction d'erreur.

Puisque le béton n'est pas un matériau homogène et qu'il possède une matrice cimentaire poreuse composée de phases liquides et solides, le taux de diffusion est non seulement contrôlé par le coefficient de diffusion, mais également par la structure capillaire des pores du béton. Dans ce cas-ci, D_{eff} considère les propriétés de la matrice cimentaire.

La structure poreuse du béton est affectée par les matériaux utilisés, les pratiques de construction et l'âge du béton. D'abord, il est documenté que le rapport eau-liant (E/L) et l'utilisation d'ajouts cimentaires affectent la structure poreuse du béton. Le niveau d'hydratation du liant affecte aussi les pores de la matrice cimentaire. Plus le ciment est hydraté, plus la microstructure des pores est affinée. Finalement, la capacité du liant à lier les chlorures contribue également à réduire le taux de diffusion des ions chlorures. En effet, une quantité d'ions peut se lier physiquement ou chimiquement à la matrice du béton (Stanish et coll. 1997).

De plus, afin de réduire la pénétration des ions chlorures qui peut entraîner la corrosion prématuée de l'acier d'armature du béton, il est important de bien contrôler les mélanges de béton en s'assurant de produire un matériau peu perméable avec une structure poreuse de petite taille et non continue.

1.1.5 Ajouts cimentaires

Dans le but de réduire l'empreinte environnementale de la production de ciment Portland, de nombreuses cimenteries et producteurs de béton se tournent vers l'utilisation d'ajouts cimentaires pour remplacer une certaine quantité de ciment. En plus des avantages environnementaux que procurent les ajouts cimentaires, les propriétés à l'état durci et en durabilité des bétons peuvent également être améliorées par l'utilisation de ces matériaux. Ces ajouts cimentaires peuvent montrer des propriétés liantes selon des réactions hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Les principaux ajouts cimentaires utilisés sont les cendres volantes (pouzzolanique), les laitiers de hauts fourneaux (hydraulique latente) et la fumée de silice (pouzzolanique).

Contrairement aux liants cimentaires, qui agissent avec l'eau pour former des liens chimiques solides, les liants pouzzolaniques réagissent avec l'hydroxyde de calcium produit par l'hydratation du ciment. Les liants pouzzolaniques sont généralement siliceux ou silico-alumineux, tandis que les liants hydrauliques s'approchent de la composition du ciment Portland (*Groupe CSA, 2018*). La Figure 1.6 présente les différents liants et ajouts cimentaires dans un diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂.

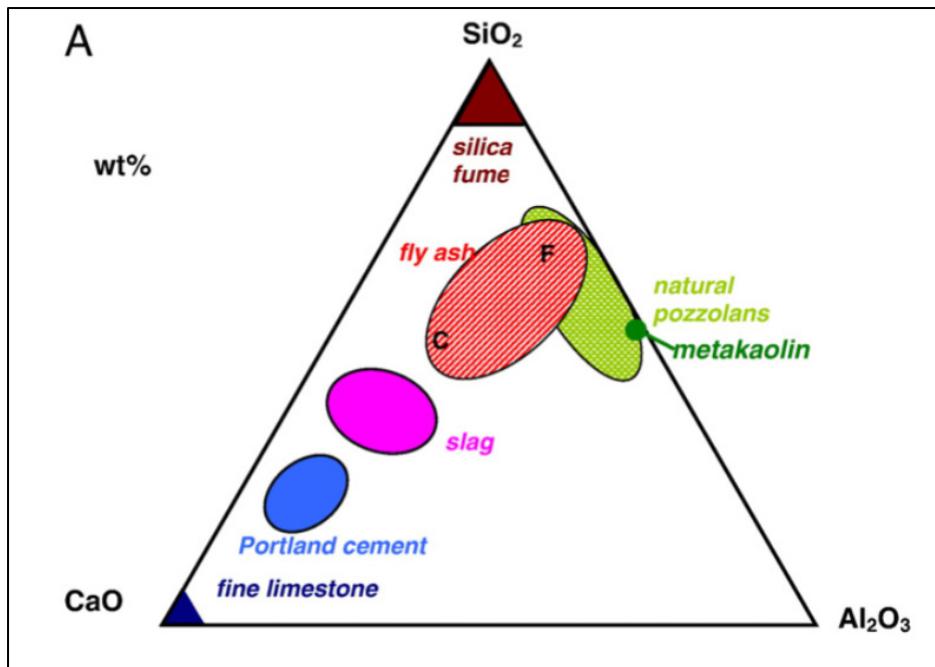


Figure 1.6 Diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ liants et ajouts cimentaires

Tiré de Lothenbach, Scrivener, & Hooton (2011)

1.1.5.1 Cendres volantes

Les cendres volantes sont des résidus résultant de la combustion du charbon des centrales thermiques. Le dépoussiéreur de la centrale récupère les cendres volantes des gaz de combustion avant qu'ils soient rejetés dans l'atmosphère. Ces particules, qui ont une forme sphérique d'un diamètre variant entre $<1 \mu\text{m}$ et $150 \mu\text{m}$ (Ramezanianpour 2014a), ont une composition chimique qui varie selon le type de charbon utilisé où elles ont été obtenues. Typiquement, il existe les cendres volantes de type CI, CH et de Type F, définis selon la teneur en oxyde de calcium. Les cendres volantes de type F possèdent une faible teneur en oxyde de calcium, celles de type CI, une teneur moyenne, et les cendres volantes de type CH, une haute teneur en oxyde de calcium (Groupe CSA, 2018).

1.1.5.2 Laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut-fourneau est un produit dérivé de l'industrie métallurgique. Il est obtenu à partir du laitier liquide, qui flotte au-dessus de la fonte dans les hauts fourneaux. Le liquide est ensuite refroidi rapidement et broyé pour former un matériau granulaire vitreux (Kosmatka et coll., 2011; Ramezanianpour, 2014). Le laitier est principalement composé de silicates, d'aluminate et de calcium, ainsi qu'une certaine quantité de magnésium. La Figure 1.7 place le laitier dans un diagramme ternaire $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, au côté de différents minéraux. Puisque le laitier est un sous-produit industriel de la production d'acier, la composition chimique de celui-ci dépend du procédé utilisé et de la qualité du matériau brut transformé.

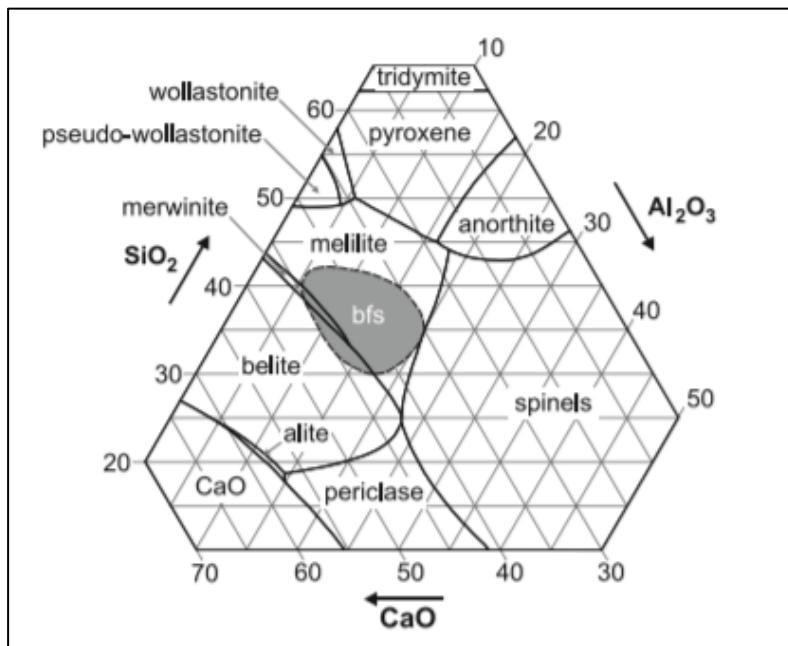


Figure 1.7 Position du laitier (bfs) dans le diagramme ternaire $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$
Tiré de Matthes et coll. (2018)

L'avantage de l'utilisation du laitier dans les ciments composés provient de sa réactivité hydraulique latente. Toutefois, seulement en présence d'eau, la réaction d'hydratation du laitier n'est pas complète puisqu'un film protecteur vient se former, empêchant ainsi la progression de l'hydratation. Cependant, en présence d'un activateur basique, comme la chaux, qui permet

de maintenir un pH suffisamment élevé, la réaction peut être accélérée et intensifiée. Généralement, le ciment Portland consiste en l'activateur le plus commun, bien que d'autres matériaux alcalins puissent être utilisés. Le gain de résistance provenant de l'utilisation du laitier provient, dans la majorité des cas, de la formation de silicates de calcium hydratés. Le pourcentage de remplacement du ciment par du laitier varie entre 20 et 80 % (Matthes et coll. 2018).

L'utilisation de laitier de haut fourneau comme ajout cimentaire affecte les propriétés du béton à l'état frais et durci. La rhéologie, la résistance en compression, le temps de prise, la chaleur d'hydratation, la perméabilité et la résistance à la pénétration des ions chlorures sont des exemples de propriétés du béton qui peuvent être affectées par l'utilisation de laitier de haut fourneau. D'abord avec un taux de remplacement élevé, le laitier permet d'améliorer la maniabilité du béton à l'état frais. Ainsi, le rapport eau/liant (E/L) et la quantité de superplastifiant peuvent être réduits pour la fabrication du béton. Ce phénomène s'explique par la texture lisse des particules de laitier qui permettent aux grains de glisser plus facilement entre eux (Matthes et coll. 2018).

Puisque la réaction d'hydratation du laitier est plus lente que celle du ciment Portland, le temps de prise des liants composés de ciment Portland et de laitier est naturellement plus long. Il en est de même pour la chaleur d'hydratation du liant où la réaction latente du laitier entraîne la réduction de la chaleur dégagée pour les mélanges incorporants du laitier (Matthes et coll. 2018).

Pour une cure standard, la résistance en compression, en jeune âge, d'un béton fabriqué avec du laitier est plus faible qu'un béton de référence. Or, à plus long terme, entre 10 et 35 jours, les mélanges avec laitier rencontrent et peuvent dépasser les propriétés de résistance d'un béton témoin. Il est également documenté que le taux de remplacement optimal du ciment par du laitier se situe aux alentours de 50 %. La cure, la température, la réactivité et la finesse du laitier sont également des facteurs qui peuvent influencer le gain de résistance du béton (Matthes et coll. 2018).

Ensuite, l'une des propriétés importantes pour la durabilité des bétons est sa perméabilité. Cette propriété dépend de la taille, de la forme, de la distribution et de la tortuosité des pores. Il a été observé que l'ajout de laitier contribuait à réduire la perméabilité, permettant ainsi de réduire le risque d'agents agressifs de pénétrer le béton. Cette réduction de la perméabilité est attribuée à la structure des pores dans la pâte. La Figure 1.8 montre que la taille et la quantité de pores, pour une pâte de ciment avec 40 % de remplacement, sont inférieures à celles d'une pâte de ciment Portland. La structure affinée que confère le laitier à la pâte est responsable de la réduction de perméabilité des bétons (Hooton 2000; Matthes et coll. 2018). Finalement, l'affinage des pores résultant de l'utilisation de laitier contribue à améliorer la résistance à la pénétration des ions chlorures (Hooton 2000).

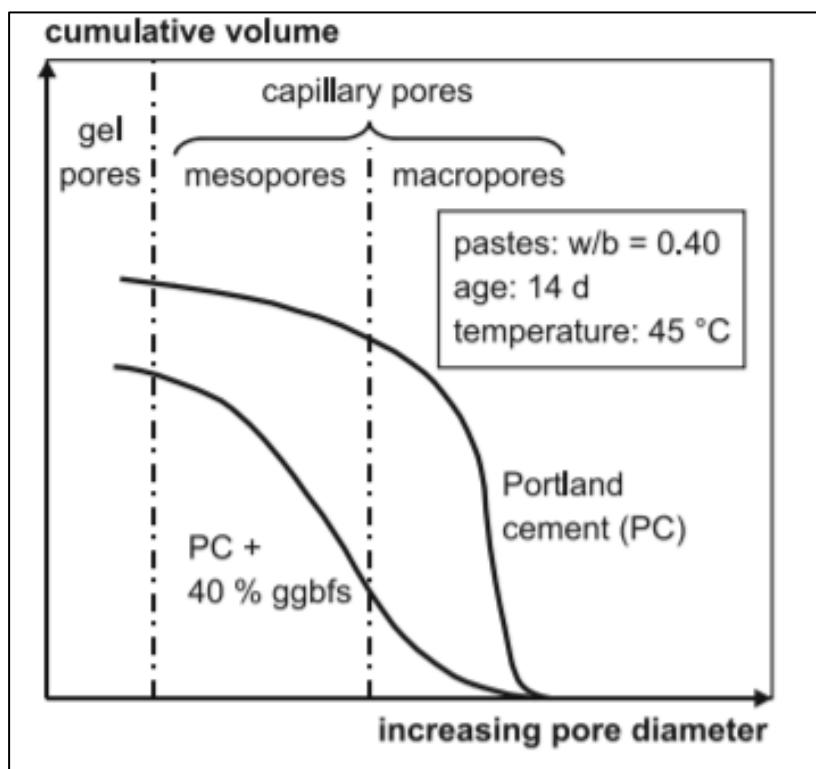


Figure 1.8 Figure illustrant la taille des différents pores pour un mélange de ciment avec 40 % de laitier
Tiré de Matthes et coll. (2018)

1.1.5.3 Fumée de silice

La fumée de silice est un ajout cimentaire pouzzolanique obtenu à partir de la production de silicium ou d'alliages de ferrosilicium. Les minéraux siliceux utilisés pour la production de silicium métallique sont chauffés, avec des combustibles, à des températures de 2000°C dans un four à arc électrique. La vapeur émise par les oxydes de quartz se condense alors pour former de fines particules dans la partie supérieure du four. Les particules sont finalement filtrées par des ventilateurs et captées dans des dépoussiéreurs. La granulométrie des particules est très fine, avec plus de 95 % de grains de taille inférieure à 1 µm (Kosmatka et coll. 2011; Ramezanianpour 2014c).

Tout comme le laitier, les propriétés du béton frais et durci sont affectées par l'utilisation de fumée de silice. Il est bien documenté que la fumée de silice contribue à améliorer la durabilité et la performance des bétons. L'amélioration des bétons incorporant de la fumée de silice est expliquée par la finesse élevée et la haute teneur en silice de l'ajout cimentaire. Cet ajout cimentaire contribue de trois manières à l'amélioration des propriétés du béton :

- L'affinement des pores et la densification de la matrice cimentaire;
- La réactivité pouzzolanique entre la silice et la portlandite;
- L'affinement de l'interface pâte de ciment et granulats (Khan et Siddique 2011).

La perméabilité d'un béton incorporant de la fumée de silice se voit considérablement réduite. Cette faible perméabilité permet ainsi d'améliorer considérablement la durabilité du béton. Par rapport à un béton de référence, la diffusion des chlorures dans le béton peut être réduite de 500 à 1000 fois (De Belie, Soutsos, et Gruyaert 2018). En plus de la résistance à la pénétration des ions chlorures, un béton fabriqué avec de la fumée de silice montre généralement une détérioration face aux attaques chimiques et physico-chimiques moins importantes qu'un mélange traditionnel. En effet, la fumée de silice permet de contrôler les mécanismes de détérioration du béton tels que l'attaque sulfatique ou la réaction alcalis-silice (De Belie et coll. 2018).

Utilisation des nanomatériaux dans les matériaux cimentaires

En vue d'obtenir des bétons de plus en plus durables et performants, des chercheurs se sont penchés sur l'incorporation d'un très faible pourcentage d'une nouvelle génération de nanoparticules à base de carbone dans les matériaux à base de ciment. Parmi ces types de nanomatériaux, les nanotubes de carbone, le graphène et l'oxyde de graphène sont des exemples. La Figure 1.9 montre la taille et la surface spécifique de cette famille de nanocarbone par rapport aux matériaux traditionnellement utilisés dans le béton conventionnel et le béton de haute performance.

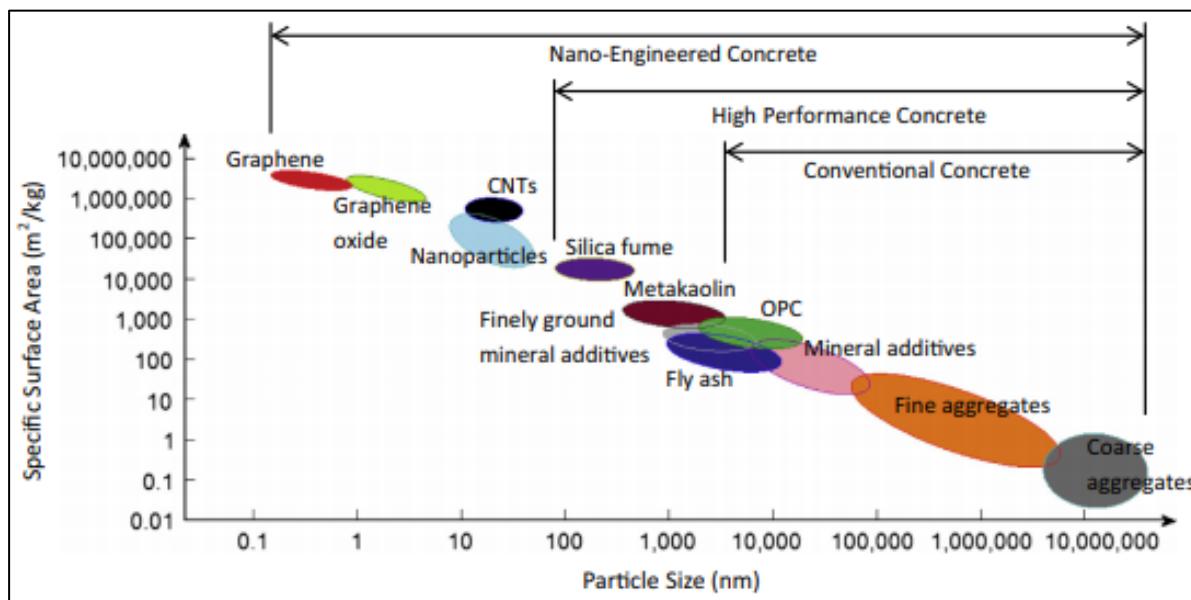


Figure 1.9 Taille des particules (nm) et surface spécifique (m^2/kg) pour différents matériaux utilisés dans la fabrication du béton
Tiré de Chuah et coll., (2014)

Découvert en 2004 par les récipiendaires d'un prix Nobel Andre Geim et Konstantin Novoselov, le graphène consiste en une seule épaisseur atomique d'une feuille carbone, arrangée en forme hexagonale (Figure 1.10 (a)). Pour ne mentionner que quelques propriétés de ce matériau unique, le graphène possède un module d'élasticité extrêmement élevé proche de 1 TPa, une résistance en tension entre 11 et 63 Gpa et d'excellentes propriétés thermiques

et électriques (Chuah et coll. 2014). Utilisé dans les appareils électroniques, dans la nanofiltration ou dans les nanocomposites, c'est seulement dans les dernières années qu'un intérêt s'est développé pour l'incorporation du graphène dans les matrices cimentaires.

L'oxyde de graphène (GO) (Figure 1.10 (b)) est quant à lui un dérivé du graphène plus facile à produire. Tout comme le graphène, le GO consiste en un arrangement hexagonal d'atomes de carbones. Toutefois, le GO comporte plusieurs groupes fonctionnels comme l'hydroxyle, l'époxy, le carboxyle et le carbonyle (Chuah et coll. 2014; J. Wang et coll. 2020). L'oxygène présent dans ces groupes fonctionnels rend le GO hydrophile et facilement dispersable dans l'eau, d'où son avantage face au graphène. Les études menées sur l'utilisation du GO dans les matériaux cimentaires ont montré qu'il offre une très grande surface spécifique pour la nucléation des C-S-H, améliorant ainsi les propriétés des matériaux à base de ciment (Chuah et coll. 2014).

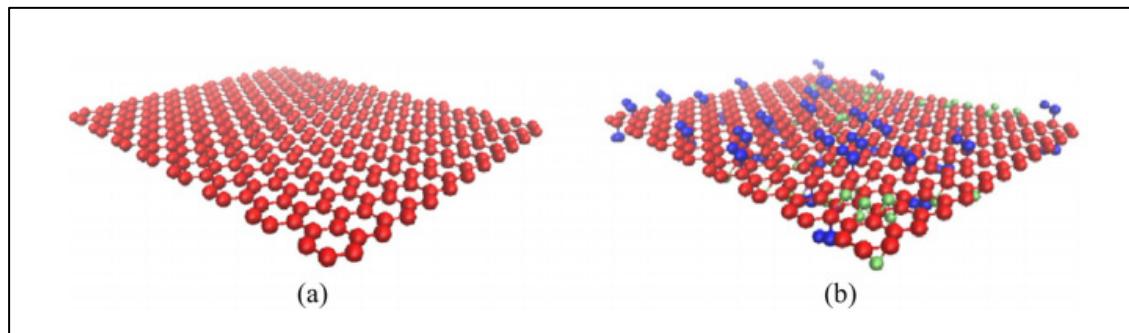


Figure 1.10 (a) arrangement d'une feuille de graphène (b) arrangement d'une feuille d'oxyde de graphène
Tiré de Wang et coll. (2020)

L'un des facteurs importants à considérer concernant l'utilisation des nanomatériaux dans les matériaux cimentaires est la dispersion des particules dans la matrice. Une bonne dispersion des nanomatériaux est nécessaire à l'obtention d'un matériau avec des propriétés de résistance et de durabilité améliorées (Chuah et coll. 2014). Une mauvaise dispersion peut entraîner la formation de vides dans la matrice cimentaire, causant ainsi des points de faiblesse dans le matériau (Chuah et coll. 2014).

Bien que plusieurs études aient été réalisées sur l'effet de nanosilice, des CNT et du graphène sur les propriétés des matériaux cimentaires, la section suivante porte essentiellement sur le GO. Dans un premier temps, les mécanismes de l'interaction-ciment-GO sont discutés. Ensuite, l'effet du GO sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de pâtes et mortiers de ciment est présenté. Finalement, les propriétés des bétons modifiés au GO, l'effet du GO sur des matrices de liants composés et l'effet filler sont abordés.

1.1.6 Effet du GO sur la microstructure d'une pâte de ciment

Premièrement, il est nécessaire de comprendre l'effet de l'oxyde de graphène sur l'hydratation du ciment Portland et la formation des cristaux de C-S-H. Lv et coll. (2014) se sont intéressés à la morphologie des cristaux d'hydratation du ciment avec et sans GO. Après analyse au microscope électronique à balayage, il en a résulté que des pâtes de ciment préparées sans GO montraient des structures de C-S-H s'apparentant à des aiguilles ou à des tiges. Cette morphologie des cristaux d'hydrates, présente sous forme désordonnée, était dominante dans les pâtes de ciment traditionnelles (Figure 1.11). Après un ajout d'oxyde de graphène à différents dosages dans les pâtes de ciment, il advient que la structure des cristaux d'hydrates était modifiée et qu'elle s'apparentait à des agglomérations des tiges observées dans l'échantillon témoin. À un dosage en GO supérieur à 0,05 %, des cristaux en forme polyèdre ont été observés. À la lumière de ces observations, l'auteur suggérait que l'ajout d'oxyde de graphène permet la formation d'agglomérations de cristaux d'hydrates et ainsi de mener à des structures en polyèdre et sous forme de « fleurs » (Figure 1.12) (Lv, Liu, et coll. 2014).

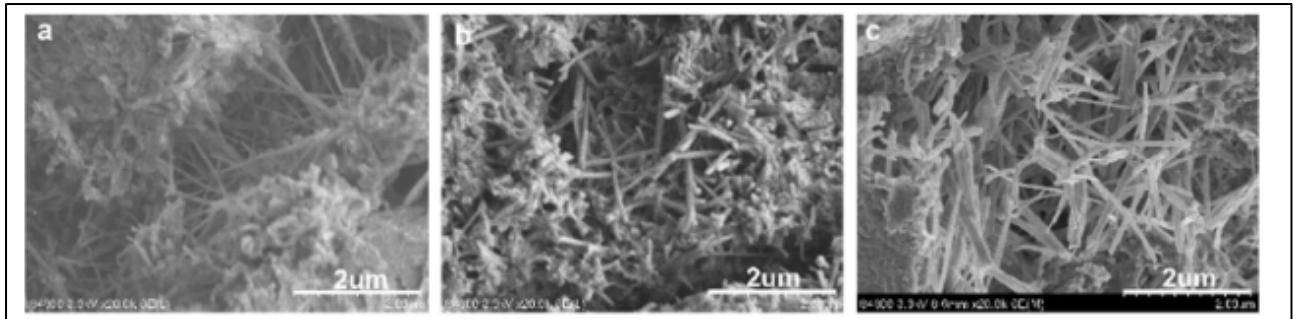


Figure 1.11 Images obtenues au MEB pour des pâtes de ciment à 28 jours
Tiré Lv et coll. (2014)

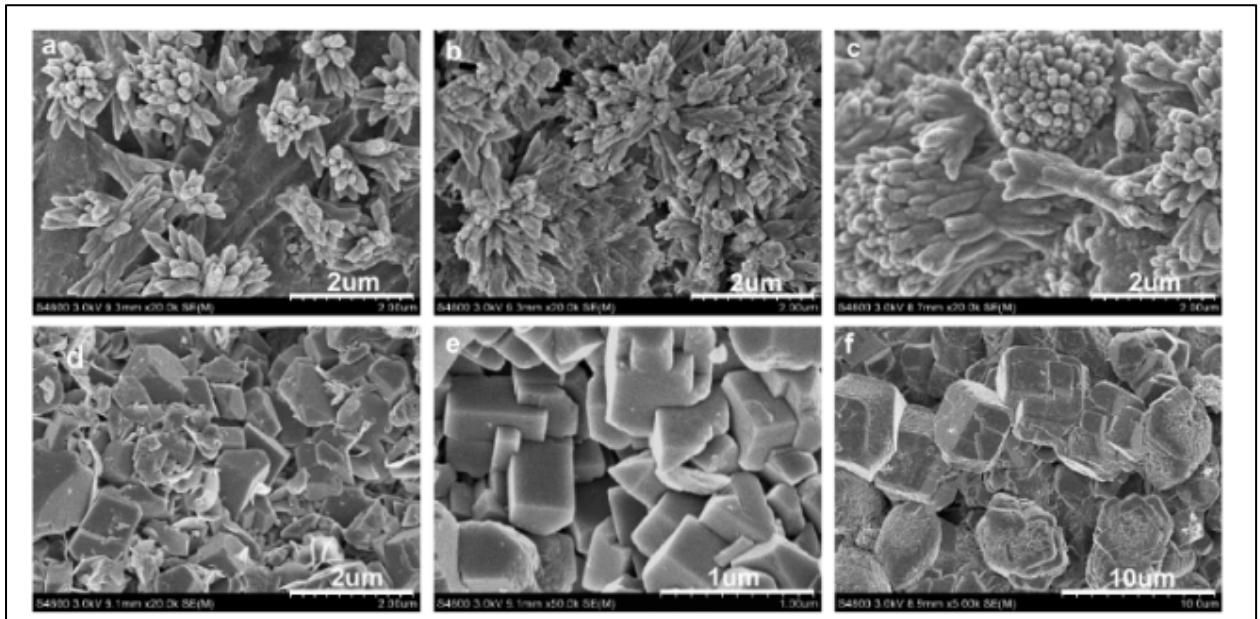


Figure 1.12 Images obtenues au MEB pour des pâtes de ciment avec différents dosages en GO à 28 jours allant jusqu'à 0,006 %
Tiré de Lv et coll. (2014)

Il a aussi été observé que la taille des particules de GO affectait la formation des structures en forme de « fleurs » et en polyèdre des hydrates. Effectivement, plus la taille des nanoparticules est petite, plus l'effet sur l'hydratation de la pâte est notable. Ce phénomène a été identifié dans d'autres études comme étant l'effet de nucléation que le GO apporte pour la croissance des hydrates (Chuah et coll. 2014; Gong et coll. 2015; J. Wang et coll. 2020).

Bien que plusieurs recherches aient montré que l'effet positif de l'ajout de GO dans les matrices cimentaires était associé à la croissance des C-S-H sous forme de fleurs, des essais de résonance magnétique nucléaire, de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de diffraction des rayons X menés par Yang et coll. (2017), ont montré que le GO ne change pas la microstructure des C-S-H. Il conclut également que l'amélioration des propriétés mécaniques provient de l'accélération du degré d'hydratation et des interactions chimiques (Yang et coll. 2017). Par ailleurs, les conclusions de Lv et coll. (2014) sur le mécanisme d'hydratation des C-S-H ont été critiqués par Cui et coll. (2017). Ces auteurs soutiennent que les formes de « fleurs » observées auraient pu être du carbonate de calcium, résultant de la carbonatation de l'échantillon lors de la préparation d'échantillons, et non des C-S-H (Cui et coll. 2017). En effet, une reconstitution des essais et une analyse en Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et de diffraction des rayons-X (DRX) ont montré que les structures en « fleurs » étaient constituées de carbone, d'oxygène et de calcium et qu'il s'agissait donc de calcite.

Zhao et coll. (2018) proposent quant à eux l'hypothèse selon laquelle les structures 3D des C-S-H sont responsables du renforcement des matrices cimentaires modifiées du GO. Initialement, les C-S-H sont caractérisés par un modèle ressemblant à un « sandwich », avec en son centre un étage d'oxyde de calcium recouvert de tétraèdres de silicates. Pour les spécimens modifiés au GO, il a été déduit que l'oxyde de graphène s'insère dans la structure des C-S-H par liaisons ioniques avec le Ca^{2+} . Cette structure en 3D est illustrée à la Figure 1.13. Ce phénomène contribue ainsi à remplir les pores des gels de la pâte de ciment pour lui donner une microstructure plus dense.

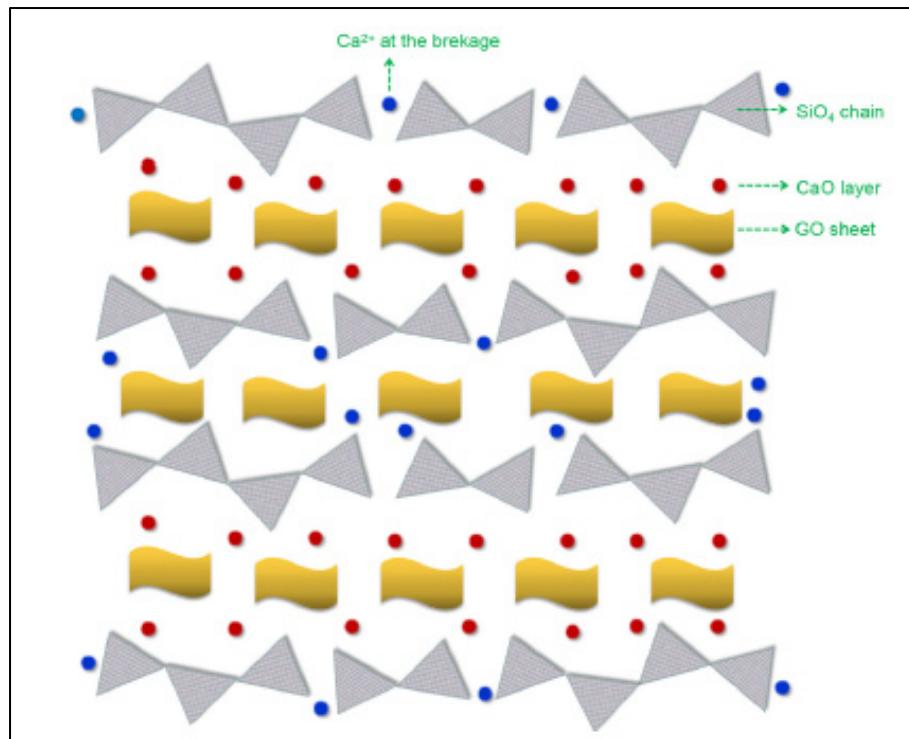


Figure 1.13 Représentation schématique d'une structure de C-S-H modifiée avec GO
Tiré de Zhao et coll. (2018)

Wang et coll. (2016) présente un autre modèle 3D qui est représenté par une liaison de feuillets de GO. Les feuillets de GO se lient entre eux, par le –COOH du GO et le Ca²⁺ dans les produits d’hydratation du ciment, pour former une structure en 3D. La Figure 1.14 montre une représentation d'un réseau de particules de GO et de ciment hydraté. Ces formes seraient responsables de l'amélioration des propriétés des pâtes avec GO. Cependant, cette étude a été réalisée sur un échantillon de pâte cimentaire avec un dosage de 50 % de GO. Ce dosage a été utilisé afin d'observer clairement les structures issues de la combinaison de ciment et de GO. Or, le dosage de GO typiquement utilisé dans la littérature se situe entre 0,01 et 0,1 %.

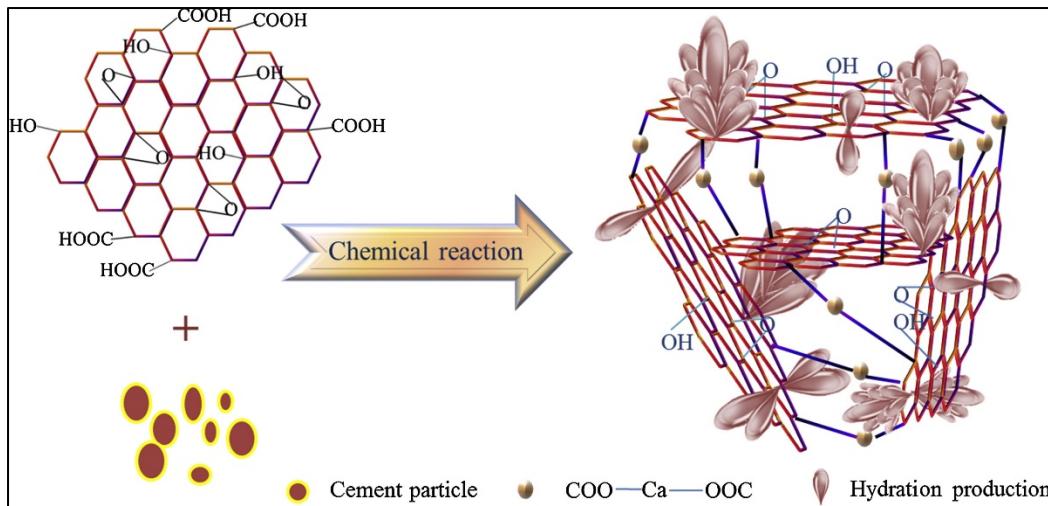


Figure 1.14 Représentation d'un réseau de particules de GO et de ciment hydraté
Tiré de Wang et al (2016)

L'inconsistance des conclusions sur la compréhension de l'effet du GO sur la microstructure de la pâte de ciment hydraté montre que le phénomène n'est pas clairement compris. La nucléation des produits d'hydratation du ciment sur les particules de GO demeure l'explication la plus répandue pour expliquer les performances des pâtes modifiées au GO.

1.1.7 Caractérisation et effet du GO sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux à base de ciment

Des analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de caractériser l'hydratation du ciment. L'ATG permet en effet de mesurer l'eau non évaporable et la quantité de portlandite dans les mélanges cimentaires hydratés. Avec un dosage de GO de 0,03 %, il est montré qu'à 3, 7 et 28 jours, la quantité d'eau liée est supérieure à celle d'un mélange de référence. La même tendance est observable pour la teneur en hydroxyde de calcium (Gong et coll. 2015). Ces résultats concordent avec l'hypothèse selon laquelle le phénomène de nucléation résultant de l'ajout d'un faible pourcentage de GO affecte le degré d'hydratation du ciment.

L'essai de calorimétrie est un outil intéressant pour évaluer le taux et la chaleur d'hydratation des matériaux cimentaires. L'utilisation d'un calorimètre isotherme pour analyser les pâtes

cimentaires permet entre autres d'obtenir la courbe de chaleur d'hydratation dans le temps. L'effet du GO sur l'hydratation des pâtes cimentaires peut par le fait même être caractérisé par des essais de calorimétrie isotherme. Meng et coll., (2021) ont étudié l'effet de l'ajout de GO sur la chaleur d'hydratation du ciment Portland. Les résultats montrent que la période dormante de l'hydratation est plus longue que le mélange témoin. Cependant, le pic de chaleur d'hydratation et la chaleur totale cumulée sont quant à elles supérieurs de 9,8 % et 6 %, respectivement. Des résultats semblables ont également été observés par Lu et coll. (2017), où des essais ont montré que le GO affectait le taux de dissolution du ciment, dans les premières minutes d'hydratation (stage 1 d'hydratation). Toutefois, contrairement à Meng et coll. (2021), les résultats indiquent que le GO accélère l'hydratation du ciment en contribuant à améliorer la dissolution du ciment dans l'eau en raison des interactions physiques et chimiques entre l'oxyde de graphène et le ciment. En plus d'affecter la phase initiale d'hydratation, le GO affecte aussi l'intensité des pics de silicates et de C₃A, tout en les déplaçant vers la gauche. Finalement, la chaleur d'hydratation semble également proportionnelle au dosage en GO, puisque la réaction semble plus violente avec une quantité plus importante de nanomatériaux (Lu et coll. 2017).

La structure des pores d'une pâte de ciment se voit également affectée par l'ajout de faible quantité d'oxyde de graphène. Des essais menés avec un porosimètre au mercure ont montré que la porosité est réduite avec l'ajout de GO dans les mélanges. La taille des pores, la surface des pores et la taille médiane des pores sont également réduites avec des mélanges incorporants du GO (Gong et coll. 2015; Lv, Liu, et coll. 2014; Zhao et coll. 2018). La quantité de pores de gels ($d < 10\text{nm}$) est plus importante pour les mélanges avec GO, tandis que les pores capillaires ($10\text{nm} < 10\mu\text{m}$) sont plus importants dans les échantillons sans GO. Ces résultats peuvent être expliqués par l'affinement des pores que l'oxyde de graphène octroie à la microstructure de la pâte de ciment, qui est attribuable à l'effet de nucléation du GO. L'augmentation des pores de gels est quant à elle est attribuée à une plus grande formation de C-S-H pour les pâtes avec GO (Gong et coll. 2015). Le Tableau 1.2 montre les résultats obtenus par Lv et coll. (2014) et Gong et coll. (2015) pour la porosité et le diamètre moyen des pores de pâtes de ciment incorporant du GO. Il en résulte que pour un dosage de 0,03 % et avec des rapports e/c de 0,3 et de 0,5, le

diamètre moyen des pores est réduit de 54 % et de 37 %, respectivement. La porosité totale est quant à elle réduite de 35 % et de 14 %. En considérant ces deux études, l'effet de l'oxyde de graphène est plus notable sur des mélanges ayant un rapport e/c plus faible. Ces résultats sont cohérents avec d'autres articles consultés (Pan et coll. 2015; Zhao et coll. 2018).

Tableau 1.2 Diamètres moyens de pores et porosité des mélanges modifiés au GO

Diamètre moyen des pores (nm)	Porosité (%)	Mélange (28 jours)	Auteur
31,6	22,61	Témoin 0,3 e/c	Lv et coll. (2014)
27,46	19,78	0,01 % GO (0,3 e/c)	
23,4	16,2	0,02 % GO (0,3 e/c)	
14,38	14,67	0,03 % GO (0,3 e/c)	
9,28	11,94	0,04 % GO (0,3 e/c)	
8,28	10,78	0,05 % GO (0,3 e/c)	
7,34	10,55	0,06 % GO (0,3 e/c)	
21,3	32,8	Témoin (0,5 e/c)	Gong et coll. (2015)
13,5	28,2	0,03 GO (0,5 e/c)	

Puisque les matériaux cimentaires sont principalement utilisés dans un contexte de construction, où des sollicitations mécaniques importantes sont présentes, la réalisation d'essais mécaniques reste l'un des moyens les plus efficaces permettant d'évaluer la performance de ce type de matériaux. Ainsi, une caractérisation mécanique des matériaux renforcés au GO est un moyen simple de documenter l'effet du GO.

Les pâtes observées au MEB par Lv et coll. (2014) ont également été soumises à des essais de résistance en compression et de flexion à 28 jours. Les résultats montrent que les résistances en flexion et en compression augmentent jusqu'à un dosage de 0,04 %. Cette augmentation à 0,04 % est respectivement de 142,1 % et de 134,5 %. Ces résultats sont attribués à l'effet de nucléation du GO.

Comme de nombreuses recherches ont été menées sur l'effet du GO sur la performance des matériaux à base de matrices cimentaires, une description exhaustive de chacune de ces

recherches serait une lourde tâche. Un résumé de chacune de ces études est présenté au Tableau 1.3. Ce tableau présente l'augmentation de la résistance en compression et en flexion des mélanges modifiés au GO, pour un dosage optimcoll. Il présente également les principales conclusions obtenues par les auteurs.

Tableau 1.3 Tableau résumé d'articles sur les propriétés des matériaux cimentaires modifiés au GO

Dosage optimal de GO (%)	Âge	Pourcentage d'augmentation		Conclusions	Auteur
		Flexion	Compression		
0,03 %	28j	50,7	45,3	Des essais de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de spectroscopie ont montré qu'un certain type de superplastifiant pouvait améliorer la dispersion du GO. Il a aussi été déterminé que les fortes forces d'interfaces entre les hydrates et le GO, résultant du groupe fonctionnel époxy du GO, contribuait à la réaction d'hydratation du ciment.	Yuan et coll. (2018)
0,05 %	28 j	12,0	26,0	Pour cette étude, l'amélioration des propriétés des pâtes cimentaires est liée au meilleur transfert de charges et à l'affinage des microfissures apporté par le GO. Les essais d'ATG ont montré qu'il y a un accroissement de l'hydratation. Ensuite, le réseau de pores de la microstructure des pâtes se voit également affiné. Les observations au MEB ont indiqué que la densité des C-S-H est augmentée. Finalement, il s'avère que le GO permettrait de freiner la propagation des fissures dans la matrice cimentaire.	Long et coll. (2018)
0,04 %	28 j	14,2	37,0	Cette étude affirme également que par rapport à un échantillon de référence, la densité de la microstructure est améliorée. Il est aussi mentionné qu'une quantité plus importante de produits d'hydratation est observable au pourtour des pores des pâtes cimentaires. Ces observations se révèlent en accord avec la plus grande chaleur d'hydratation obtenue en jeune âge.	Li et coll. (2017)
0,03 %	28j	60,7	38,9	Les auteurs montrent encore une fois que les particules de GO contribuent à la formation de cristaux d'hydrates sous forme de « fleurs ». Des essais de résistance mécanique ont également montré que la résistance en compression, en flexion et en traction est améliorée.	LV et coll.(2014)

Dosage optimal de GO (%)	Âge	Pourcentage d'augmentation		Conclusions	Auteur
		Flexion	Compression		
0,05 %	28 j	41-59	15-33	Les auteurs proposent plusieurs raisons pouvant expliquer l'amélioration des propriétés des matériaux cimentaires. Il y a « un meilleur emboîtement par la morphologie plissée », une forte interaction entre les fissures et les feuillets de GO et le développement d'interactions entre les groupes fonctionnels du GO et les produits d'hydratation.	Pan et coll. 2015
0,03 %	28 j		9 %	Pour ces auteurs, l'amélioration des propriétés est le résultat d'une bonne dispersion des nanoparticules et permet aux groupes fonctionnels du GO d'agir comme site de nucléation pour l'hydratation du ciment.	Jing et coll. 2019
0,05 %	28j	-18 %	-11 %	Contrairement aux autres études, ces auteurs notent une réduction de la résistance du matériau résultant de l'utilisation de GO. Les résultats sont liés à une compaction insuffisante du mortier lié à sa mauvaise maniabilité. L'observation visuelle des échantillons a également montré des agglomérats de GO et la présence de pores de taille importante.	Krystek et coll. (2019)

1.1.8 Effets du GO sur les propriétés des bétons frais et durcis

La caractérisation des pâtes et mortiers de ciment fabriqués avec de l'oxyde de graphène a montré que, dans la plupart des cas, l'hydratation du ciment était accélérée, que la taille des pores et la porosité étaient réduites et que la résistance en compression et en flexion était améliorée (Chuah et coll. 2014; Gong et coll. 2015; Lv, Liu, et coll. 2014). Or, il est important de vérifier si les phénomènes observés sur les pâtes sont aussi observables sur le béton.

Devi et Khan (2020) se sont intéressés aux propriétés physico-mécaniques d'un béton standard ($E/C = 0,45$) conçu avec des dosages de GO de 0, 0,02 %, 0,04 %, 0,06 % et 0,08 %. Des essais au cône d'affaissement sur béton frais ont d'abord montré que la maniabilité du béton est réduite avec l'augmentation du dosage en GO. Ces résultats concordent avec les expériences réalisées sur des pâtes, où la viscosité et la contrainte de cisaillement étaient augmentées avec l'ajout de GO (Gong et coll. 2015). Ce phénomène peut être attribué à la surface spécifique très élevée du GO ($2620 \text{ m}^2/\text{g}$) qui吸orbe l'eau du mélange de béton (Devi et Khan 2020). La résistance en compression des différents mélanges avec GO s'est toutefois améliorée par

rapport au béton de référence. Cette augmentation de la résistance est plus remarquable pour des dosages en GO plus élevé. À 90 jours, le mélange avec 0,08 % GO montre la plus grande augmentation, soit 49 %. Il en est de même pour les essais de fendage, où plus la résistance est considérablement augmentée, plus le dosage en GO est élevé.

Des essais de caractérisation des propriétés mécaniques menés par Chen et coll. (2020) ont aussi montré une augmentation de la résistance en compression et en flexion. Avec un dosage en GO de 0,02 %, 0,05 % et 0,08 %, une augmentation de la résistance en compression de 4, 8 et 13 % est observée, à 28 jours, respectivement. À 3 jours, l'augmentation est plus importante, avec des pourcentages d'augmentation de 5, 15 et 22 %, respectivement.

Jyothimol et coll. (2020) ont testé l'effet de l'oxyde de graphène sur les propriétés mécaniques du béton. Avec un rapport E/C de 0,43 et un des dosages en GO de 0,03, 0,05 et 0,07 %, les mélanges de béton ont montré une augmentation de la résistance en compression, particulièrement à jeune âge (3 j), avec une augmentation de 113 % pour un dosage de 0,05 %. La résistance en fendage, en flexion, en compression et le module d'élasticité se sont également vus améliorés avec un dosage optimal à 0,05 % de GO.

Le Tableau 1.4 présente l'amélioration de certaines propriétés du béton, telle que notée par les différents auteurs. En général, l'ajout du dosage de GO variant entre 0,02 % et 0,08 % permet d'améliorer la résistance en compression, en traction, en flexion et le module d'élasticité. Toutefois, cette augmentation peut varier grandement d'une étude à l'autre. Cela peut possiblement être expliqué par le fait que des facteurs, autres que le dosage en GO, auraient pu influencer les résultats.

Tableau 1.4 Propriétés mécaniques de mélanges de béton modifiés au GO

Auteur	Amélioration en pourcentage p/r au témoin					
	Dosage en GO	Âge	Compression	Traction	Flexion	Module élastique
Chen et coll. (2020)	0,02	28 jours	4 %	-	4 %	4 %
	0,05	28 jours	8 %	-	5%	6 %
	0,08	28 jours	13 %	-	7%	10 %
Devi, et Khan et coll. (2020)	0,02	90 jours	21 %	2 %	-	-
	0,08	90 jours	55 %	38 %	-	-
Jyothimol et coll. (2020)	0,03	28 jours	6 %	6 %	20 %	12 %
	0,05	28 jours	10 %	13 %	36 %	18 %
	0,07	28 jours	6 %	4 %	14 %	3 %

1.1.9 Effet du GO sur la durabilité du béton

Les attaques chimiques et les conditions environnementales sévères sont des facteurs qui affectent grandement la durabilité des structures en béton. Pour cette raison, certains adjuvants et ajouts cimentaires sont utilisés pour donner au béton de ciment une meilleure durabilité à long terme. Puisque les essais menés sur l'effet du GO sur les matériaux cimentaires ont montré que la microstructure d'une pâte était améliorée avec l'ajout d'un faible pourcentage d'oxyde de graphène, il est pertinent de vérifier si la réduction de la porosité peut avoir un effet sur la résistance du béton face aux attaques chimiques. Puisque l'utilisation de GO dans les matrices cimentaires reste une branche de la recherche sur les matériaux relativement récents, peu d'articles sont disponibles sur l'effet du GO sur la durabilité des bétons de ciment.

L'un des facteurs importants sur la durabilité et la durée de vie en service des structures en béton est la corrosion de l'acier d'armature. Pour des ouvrages exposés aux sels de déglaçage, des exigences limites à la pénétration des ions chlorures sont spécifiées. De ce fait, des essais de résistance à la pénétration des ions chlorures menés par Guo et coll. (2019) ont montré que la charge électrique moyenne en Coulombs obtenue pour un mélange de référence et pour des mélanges avec 0,03 %, 0,06 % et 0,09 % de GO est respectivement de 1814; 1631; 1532 et

1560 Coulombs. La meilleure diminution de la pénétration des ions chlorures est obtenue avec l'addition de 0,06 % de GO, pour une baisse de 15,5 % par rapport au mélange témoin. Une amélioration de la résistance à la pénétration des ions chlorures peut donc être obtenue avec l'ajout d'oxyde de graphène.

1.1.10 Ajouts cimentaires et oxyde de graphène

Dans un contexte où l'utilisation d'ajouts cimentaires devient de plus en plus encouragée dans l'industrie du béton. (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021) se sont intéressés à l'effet de l'oxyde de graphène sur les propriétés des matériaux cimentaires composés, particulièrement sur les liants binaires de ciment Portland avec laitier de haut fourneau. Une caractérisation des pâtes, des mortiers et des bétons a été menée dans le but d'évaluer l'interaction du GO sur des liants binaires. D'abord, l'ajout de laitier aux pâtes modifiées avec GO permet de réduire la viscosité et la maniabilité de celles-ci. Puisque les particules vitreuses du laitier agissent comme un fluidifiant dans les matrices cimentaires, ces résultats étaient attendus. Pour la chaleur d'hydratation, la combinaison du GO et du liant binaire avec laitier vient réduire considérablement la période de dormance, l'intensité du pic de chaleur d'hydratation, ainsi que la chaleur cumulée (Bhojaraju, Di Mare, et Ouellet-Plamondon 2021).

Une autre particularité de la combinaison entre l'oxyde de graphène et le laitier réside dans les résultats de facteurs de formation. Le facteur de formation est défini comme le ratio de la résistivité du béton sur la résistivité de la solution poreuse du béton. Cette expression est également inversement reliée au produit de la porosité et de la connectivité des pores du matériau. L'utilisation du facteur de formation est, entre autres un paramètre utile pour caractériser la durabilité d'un béton et estimer la durée de vie en service. L'équation suivante est utilisée pour définir le facteur de formation :

$$F = \frac{\rho}{\rho_o} \cong \frac{1}{\phi} \times \frac{1}{\beta} \quad (1.9)$$

Où ρ correspond à la résistivité du béton, ρ_o à la résistivité de la solution poreuse, ϕ à la porosité et β à la connectivité des pores (Weiss et coll. 2018).

Il en résulte que les mélanges avec GO et laitier montrent un facteur de formation élevé, signifiant une bonne résistance aux agents agressifs et à la corrosion de l'acier d'armature (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021).

1.1.11 Dispersion des nanoparticules

Les effets du GO sur les propriétés des matériaux cimentaires dépendent, entre autres, du niveau de dispersion des nanoparticules. Cependant, il est bien documenté que cette dispersion peut grandement être affectée par plusieurs conditions. L'incompatibilité du GO avec certaines composantes chimiques est l'un des phénomènes qui peut affecter la dispersion des particules, notamment la présence Ca^{2+} et le OH^- (C. Liu et coll. 2021). Zhao et coll. (2020) ont étudié l'interaction du GO avec des solutions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CaCl_2 . Il a été observé qu'une agglomération du GO est observable lorsqu'en contact avec du Ca^{2+} . Le pH élevé du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraînerait davantage la formation de groupes fonctionnels (COO^-), permettant ainsi une réticulation du Ca^{2+} menant à une floculation des particules.

La sensibilité du GO face à ces interactions a mené plusieurs chercheurs à développer des méthodes de dispersion permettant de faciliter l'utilisation du GO. Certaines de ces méthodes s'avèrent cependant trop complexes et exigent un temps de préparation élevé (C. Liu et coll. 2021). Toutefois, l'utilisation de superplastifiants, un adjuvant bien connu dans le domaine du béton, semblerait être une méthode simple et peu coûteuse qui permettrait d'agir comme dispersant. Le mécanisme expliquant l'efficacité du SP réside dans le fait qu'il se comporte comme une barrière protectrice autour du GO. Les -COOH du polymère peuvent absorber les Ca^{2+} , permettant ainsi d'éviter que le Ca^{2+} n'entre directement en contact avec le GO (Figure 1.15). Le phénomène d'encombrement stérique permettait également de conserver une bonne dispersion du GO (C. Liu et coll. 2021).

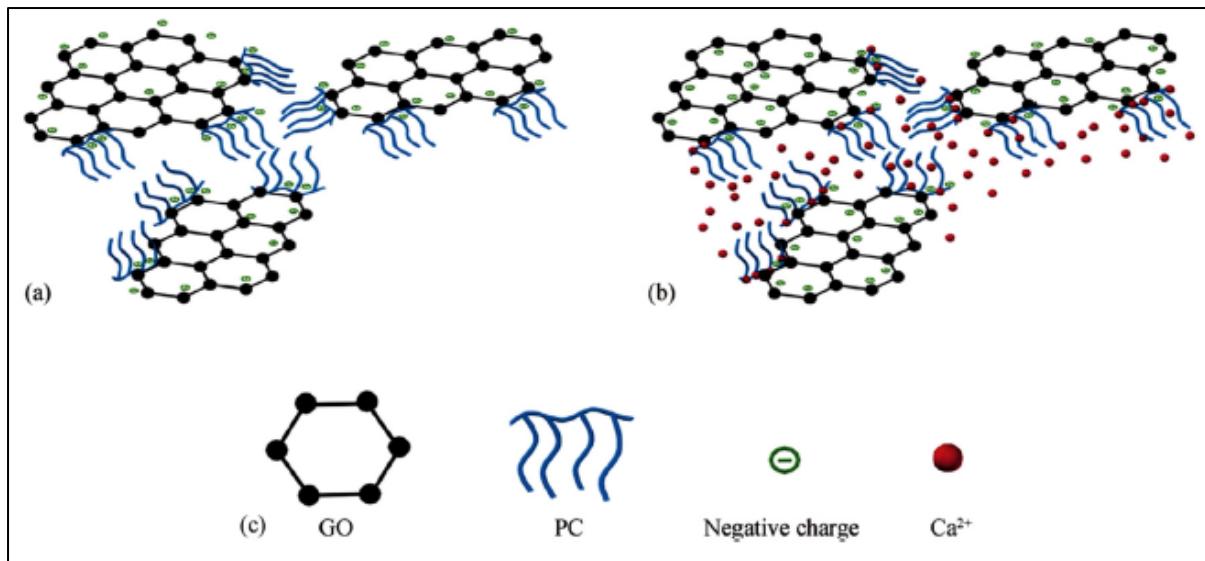


Figure 1.15 Schéma représentant l’interaction entre le GO et le superplastifiant(PC)
Tiré de C. Liu et coll. (2021)

En plus de l’utilisation de SP, la sonication de la dispersion du GO est une approche souvent employée. De nombreux chercheurs ont eu recours à la sonication, comme méthode de dispersion (Bhojaraju, Di Mare, et coll. 2021; Gong et coll. 2015; Lv, et coll. 2014; Meng et coll. 2021). Or, la procédure de dispersion pour les méthodes de sonication reste différente d’une étude à l’autre. Le temps de sonication, l’amplitude, le volume à disperser et l’appareil utilisé sont des paramètres qui peuvent varier d’un laboratoire à l’autre.

1.1.12 « Effet filler »

La revue de littérature menée sur l’effet de l’oxyde de graphène sur l’hydratation du ciment Portland a montré que la contribution du GO sur les propriétés du ciment Portland résultait principalement des sites de nucléation que les nanomatériaux fournissaient pour la croissance des cristaux de C-S-H. Il advient que cette explication est également utilisée pour expliquer l’effet des « *fillers minéraux* » dans les matériaux cimentaires. Les « *fillers minéraux* » sont des matériaux non réactifs utilisés pour remplacer une partie du ciment Portland. Généralement de la poudre de calcaire, les « *fillers minéraux* » permettent d’augmenter le taux de réaction du

ciment. La contribution de ce type de matériau sur l'amélioration de la réaction du ciment provient à priori de la nucléation des C-S-H sur les surfaces énergétiquement favorables des particules de « *filler* » (Kumar et coll. 2017; Lothenbach, Scrivener, et Hooton 2011). La Figure 1.16 montre un exemple de l'effet *filler* du quartz, du laitier de haut fourneau et des cendres volantes. Normalisé à 1 g de ciment, les pics d'hydratation des mélanges avec 40 % de substitution se voient amplifiés par rapport au mélange témoin (OPC).

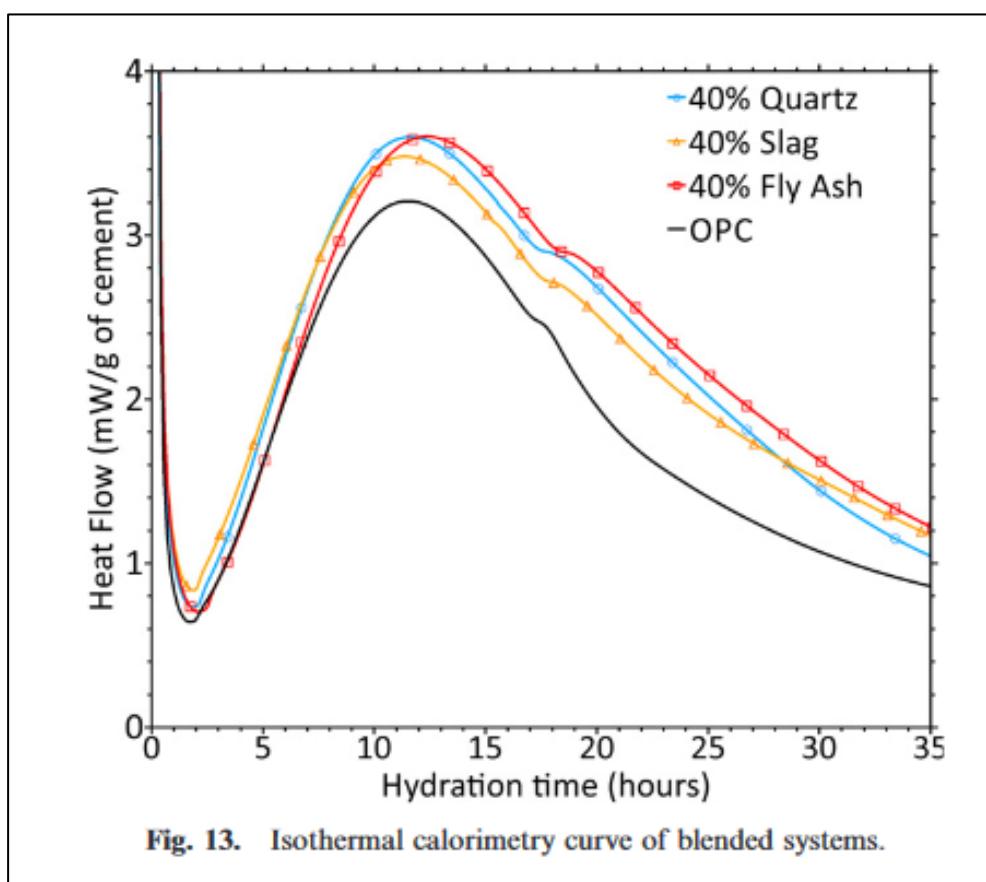


Figure 1.16 Exemple de l'effet *filler* observé pour différents types d'ajouts cimentaires

Tiré de Berodier et Scrivener (2014)

D'autres explications sont proposées par des chercheurs pour expliquer la contribution du « *filler minéral* » sur l'hydratation du ciment. L'une d'elles est l'amélioration du cisaillement lors du malaxage qui est causé par la présence de particules très fines. Un meilleur cisaillement

permettrait de diminuer l'accumulation d'ions chargés en surface des particules de ciment Portland et ainsi d'améliorer leur dissolution (Berodier et Scrivener 2014). Il est également observé que certains types de « *fillers minéraux* » performent mieux que d'autres en raison de leur nature. Par exemple, le calcaire contrairement au quartz, à cause d'une meilleure structure de surface permet une meilleure nucléation des C-S-H (Kumar et coll. 2017).

1.1.13 Limites de l'utilisation du GO dans le domaine de la construction

La maniabilité des mélanges de matériaux est une propriété importante pour assurer une bonne mise en place ou une bonne pompabilité du matériau. En considérant que la taille des particules d'oxyde de graphène est de l'ordre du nanomètre, il est attendu que la rhéologie des pâtes sera affectée négativement par l'introduction du GO dans les mélanges cimentaires. En effet, les groupes hydrophiles du GO viennent directement affecter la fluidité du mélange et exigeront une demande en eau supérieure pour un mélange de béton (C. Liu et coll. 2021). Il n'est également pas déterminé si les avantages de l'utilisation du GO justifient l'utilisation d'un béton peu fluide qui nécessiterait l'utilisation de plus d'adjuvants réducteurs d'eau.

Un second aspect qui limite l'utilisation du GO à grande échelle est la méthode de dispersion des nanoparticules. Les études menées jusqu'à maintenant sur l'utilisation du GO dans le ciment ont été réalisées à petite échelle dans des laboratoires aux conditions contrôlées. Les méthodes de dispersion peuvent sembler efficaces dans ces contextes, mais il n'est pas déterminé si ces procédures peuvent être réalisables sur de plus grands volumes. Il n'y a également pas encore de standards quant à la méthode de dispersion.

Finalement, la grande variabilité des résultats entre les différentes études et l'inconsistance des conclusions quant aux phénomènes expliquant l'amélioration des propriétés des matériaux cimentaires sont également des aspects qui nécessitent d'être explorés avant d'envisager l'utilisation du GO pour des projets à grande échelle.

Méthodes d'essais

La prochaine section porte sur différentes méthodes utilisées pour caractériser les propriétés des matériaux cimentaires. L'effet de l'oxyde de graphène sur les propriétés des pâtes de ciment peut d'abord être étudié avec la calorimétrie et l'analyse thermogravimétrique. Ces essais permettront d'évaluer l'effet du GO sur l'hydratation du ciment.

La durabilité des bétons et des matériaux cimentaires peut ensuite être évaluée avec divers tests, tels que celui de la résistance à la pénétration des ions chlorures, de la résistance à l'attaque sulfatique, avec le calcul du facteur de formation, etc.

1.1.14 Calorimétrie

La calorimétrie est la mesure de la chaleur et du taux de production de la chaleur. L'une des applications les plus communes de l'utilisation de la calorimétrie est pour étudier l'hydratation du ciment. Le fonctionnement d'un calorimètre isotherme consiste en la mesure de la production de chaleur d'un petit échantillon par un capteur de flux de chaleur. Son utilisation nécessite d'analyser un échantillon de référence qui possède la même capacité thermique que l'échantillon étudié, mais qui ne libère pas de chaleur. La valeur de sortie du calorimètre correspond à la différence entre le signal de l'échantillon à l'étude et le signal de la référence. Dans le domaine du ciment, l'objectif de l'utilisation d'un calorimètre est d'étudier la cinétique et la réaction d'hydratation du ciment. La Figure 1.17 a) montre les courbes typiques de libération de chaleur, en mW/g de ciment, pour différents ciments, tandis que la Figure 1.17 b) donne la chaleur cumulative en J/g de ciment.

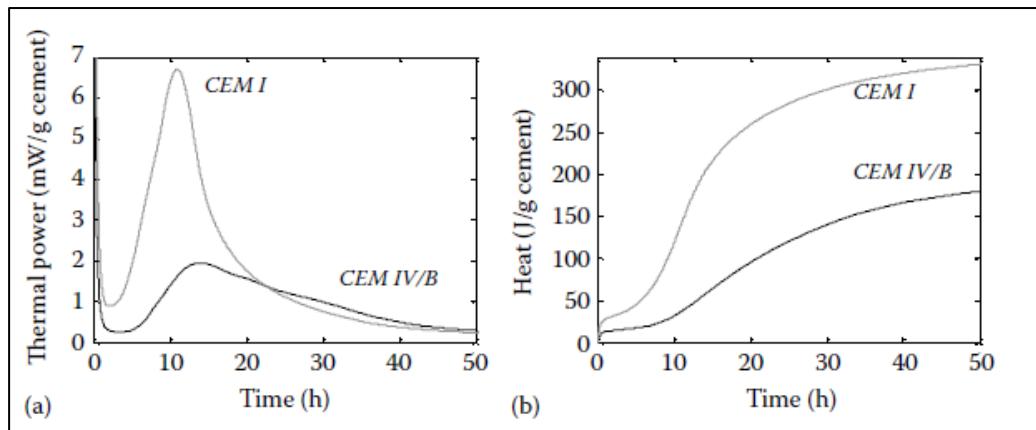


Figure 1.17 a) Taux de production de chaleur et b) chaleur d'hydratation pour un ciment à prise rapide et un ciment à prise lente
Tiré de Lothenbach et coll. (2015)

Comme toutes manipulations expérimentales, l'utilisation d'un calorimètre possède son lot de sources d'erreurs possibles. Afin de minimiser les sources d'erreurs, certaines procédures importantes peuvent être suivies. D'abord, le calorimètre doit être calibré en mesurant les coefficients de calibration, le « *baseline* », et les constantes de temps. Le coefficient de calibration est le paramètre qui transforme le voltage reçu du capteur de flux de chaleur en valeur de taux de production de chaleur. Le signal « *baseline* » est le signal obtenu par le calorimètre lorsqu'aucune chaleur n'est produite. Finalement, la constante du temps est généralement considérée lorsque les réactions initiales de l'hydratation sont étudiées.

La calorimétrie est utilisée pour diverses applications dans le domaine des matériaux cimentaires. Par exemple, l'influence du rapport e/l sur la cinétique d'hydratation peut être étudiée. Il advient qu'une baisse du rapport e/l est caractérisée par des cinétiques d'hydratation plus hâties. Ce phénomène peut être expliqué par une concentration plus élevée d'ions alcalins dans la solution des pores qui provoquent une dissolution des phases anhydres. Un faible rapport e/l donne cependant un degré d'hydratation plus faible à long terme (Scrivener, Snellings, et Lothenbach 2015a).

La réactivité des ajouts cimentaires peut aussi être étudiée avec des essais de calorimétrie isotherme. Des mesures peuvent être réalisées avec différentes proportions d'ajouts

cimentaires pour évaluer l'effet de l'ajout sur le taux d'hydratation du ciment (Scrivener et coll. 2015a).

1.1.15 Analyse thermogravimétrique

Une autre méthode d'analyse microstructurale grandement appliquée dans le domaine du ciment est l'analyse thermogravimétrique. Elle permet d'étudier la réaction du ciment Portland en analysant la quantité d'eau liée et la quantité de portlandite dans un échantillon. Elle permet aussi d'évaluer la réactivité des ajouts cimentaires et d'identifier des hydrates amorphes tels les C-S-H et le AH₃.

Cette méthode est basée sur le fait que les minéraux et les hydrates subissent de nombreuses réactions thermiques, comme la déshydratation, la déhydroxylation, la décarbonation, l'oxydation, la décomposition et le changement de phase et que ces réactions sont souvent associées avec un changement de masse et une libération de chaleur. Pendant l'analyse thermogravimétrique, un échantillon est chauffé et la perte de masse est enregistrée. La dérivée de la courbe de perte de masse obtenue permet une meilleure résolution et une identification plus claire des pertes de masses consécutives (DTG). La Figure 1.18 montre un exemple de courbes obtenues par TGA pour la portlandite.

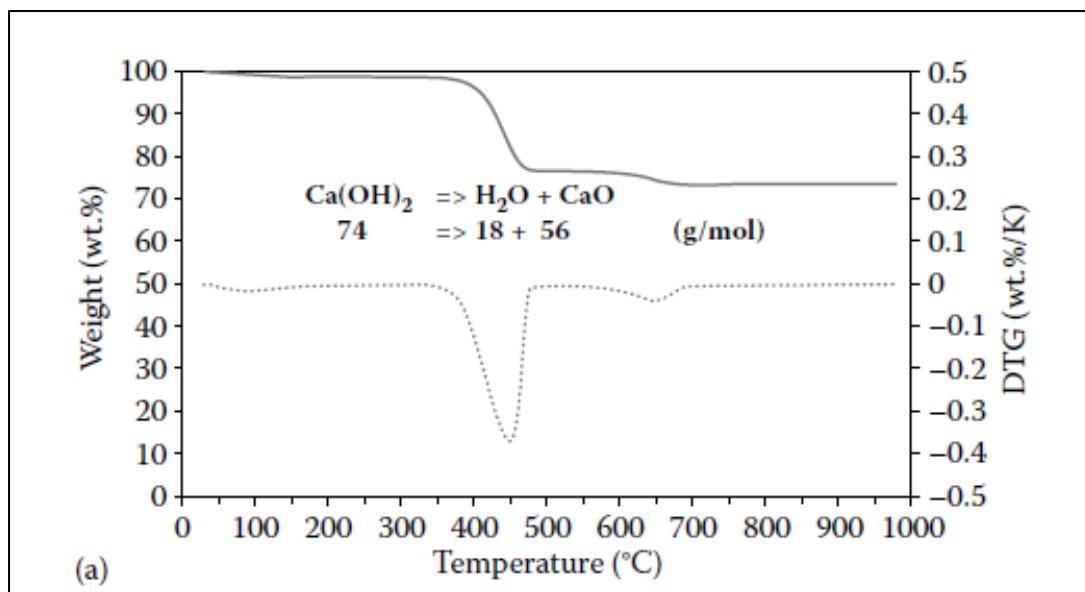


Figure 1.18 Exemple de courbes obtenues par TGA. La courbe pleine correspond à la perte de masse et la courbe lignée sa dérivée
Tiré de Lothenbach et coll. (2015)

De nombreux facteurs peuvent affecter les mesures thermogravimétriques, ce qui rend la reproductibilité des résultats d'un laboratoire à l'autre très difficile. Les facteurs qui peuvent influencer les résultats sont les suivants :

- Le flux de chaleur, l'utilisation d'un récipient fermé et la circulation de gaz;
- La masse de l'échantillon;
- La préparation de l'échantillon. L'objectif de préparer l'échantillon est de retirer l'eau libre dans le spécimen afin de conserver les hydrates dans un état ou à un âge précis. Certains solvants sont utilisés pour stopper l'hydratation du ciment et pour enlever l'eau des échantillons. Des méthodes pour la préparation d'échantillons sont décrites dans la littérature. Or, il a été observé que ces solvants peuvent interagir avec des hydrates du ciment.

La carbonatation de l'échantillon durant l'entreposage peut également affecter les mesures de thermogravimétrie. Il est donc extrêmement important de suivre une procédure claire sans y dévier pour que les résultats obtenus, pour différents échantillons testés, soient significatifs.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique montrent des pics, à différentes températures, qui peuvent être associés aux solides présents dans les matériaux cimentaires. Le Tableau 1.5 montre les principaux solides associés aux pics observés à différentes températures.

Tableau 1.5 Principales composantes solides présentes dans les matériaux cimentaires et la température où un pic est observé sur la courbe de TGA

Composante	Température (°C)	Réaction
Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100-140 et 140-150	Hémihydrate et anhydrite
Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	460	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$	420	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
Magnésite MgCO_3	500-600	$\text{MgO} + \text{CO}_2$
Calcite CaCO_3	600-800	$\text{CaO} + \text{CO}_2$
C-S-H	50 -600	Perte d'eau
C-S-H	800	Wollastonite
Ettringite	100 et 200-400	Perte d'eau et déhydroxylation
Thaumasite	130-400	Perte d'eau

L'une des applications de l'analyse thermogravimétrique est de déterminer le degré de réaction du ciment Portland en observant la quantité d'eau liée dans la pâte de ciment hydratée. En considérant qu'à une température de 105°C l'eau des pores s'évapore, la différence de masse entre un échantillon chauffé à 105 et à 1000°C permet d'obtenir la quantité d'eau liée.

Une autre application est la détermination de la quantité de portlandite présente dans l'échantillon. Pour ce faire, la masse perdue par évaporation de l'eau est utilisée, avec les masses moléculaires de la portlandite et de l'eau pour calculer la quantité de portlandite. De la même manière, la quantité de calcite peut être déterminée.

Cependant, pour une pâte de ciment hydratée, les pics sur une courbe de TGA se chevauchent grandement, ce qui rend l'analyse difficile pour certaines composantes, entre autres, les C-S-H. La quantification se voit donc seulement limitée à certaines phases (Scrivener, Snellings, et Lothenbach 2015b).

1.1.16 Pénétration des ions chlorures

L'essai de pénétration aux ions chlorure est utilisé afin d'obtenir une indication rapide de la résistance à l'infiltration des ions chlorures d'un béton. Cette méthode en accord avec l'ASTM C1202 consiste à mesurer la conductance électrique d'un échantillon de béton en lui appliquant à ses extrémités un potentiel de 60 V pendant 6 h. L'échantillon est placé entre deux cellules, la première est remplie d'une solution de 3 % de chlorure de sodium et la deuxième est remplie d'une solution de 0,3 M d'hydroxyde de sodium. Les ions chargés négativement migrent vers la borne positive, ce qui provoque un courant dans l'échantillon. La Figure 1.19 montre un schéma du montage de l'essai.

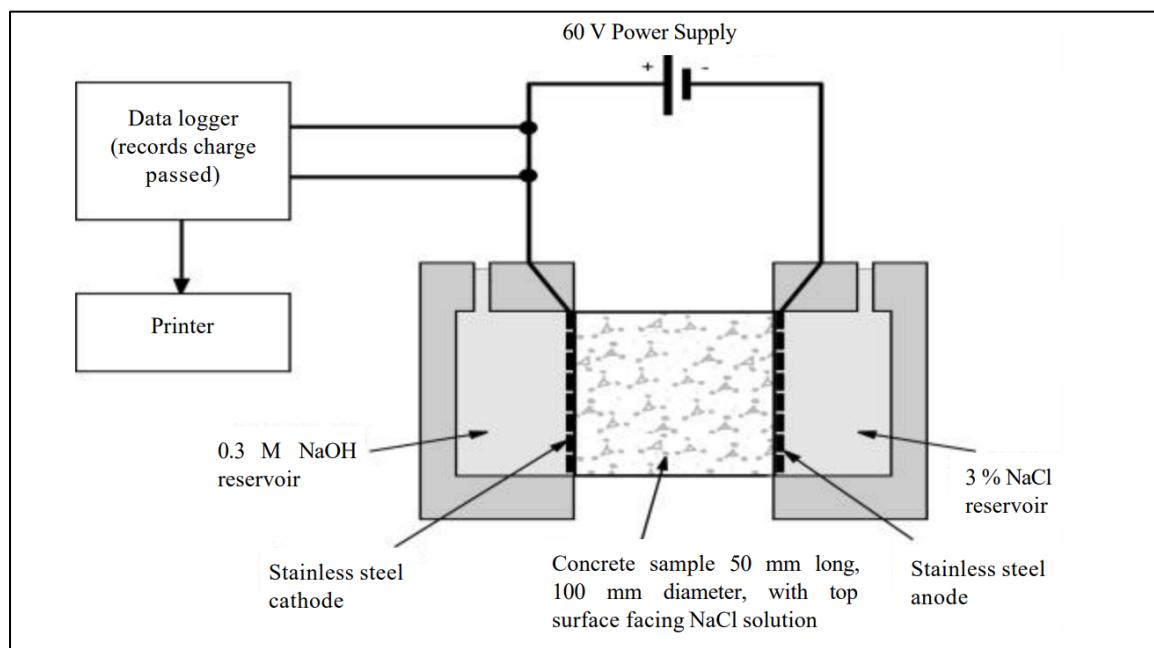


Figure 1.19 Schéma du fonctionnement de l'essai de pénétration des ions chlorures
Tiré de Stanish et coll. (1997)

Avec les valeurs de courant mesurées pendant l'essai, la charge totale exprimée en Coulombs est mesurée. Cette charge correspond à la résistance à la pénétration d'ions chlorures de l'éprouvette. Les valeurs obtenues servent ensuite à catégoriser le béton soumis à l'essai ou à valider un mélange de béton en se basant aux exigences des différentes normes. Le Tableau 1.6 présente une classification de la pénétration aux ions chlorures en fonction de la valeur en Coulombs.

Tableau 1.6 Pénétrabilité aux ions chlorures en fonction de la charge envoyée
Stanish et coll. (1997)

Coulombs	Perméabilité aux ions chlorures	Mélange typique
> 4000	Élevé	E/C > 0,5
4000 – 2000	Modéré	E/C 0,4 à 0,5
2000 – 1000	Faible	E/C < 0,4
1000 – 100	Très faible	Béton modifié au latex
< 100	Négligeable	Béton polymère

Cadre normatif et exigences prescriptives et de performance en Amérique du Nord

La majorité de ces études ont été réalisées dans un contexte de recherche en laboratoire, souvent dans des conditions contrôlées. La plupart des résultats ont montré que le GO avait des effets positifs sur les matériaux cimentaires. Or, d'un point de vue d'application pratique, il n'a pas été établi que les effets positifs du GO dans les mélanges de béton pouvaient contribuer de manière considérable à répondre à certaines exigences strictes en matière de performance. Au Québec et au Canada, ces exigences sont spécifiées dans les normes CSA-A23.1 et dans la norme 3101 du tome VII du ministère des Transports (Groupe CSA 2018; Transports Québec 2019).

Les conditions environnementales sévères en Amérique du Nord exigent que des normes soient respectées afin d'assurer la qualité et la durabilité des constructions en béton. Par exemple, le

Tableau 1 de la norme CSA-A23.1 présente des classes d'expositions environnementales et des exigences relatives pour les bétons soumis à ces classes. Des exemples de classes d'exposition sont présentés au Tableau 1.7. Pour ces classes hautement sollicitées, les exigences prescriptives et de performances sont présentées au Tableau 1.8.

Tableau 1.7 Définition des classes d'exposition
Adapté du Tableau 1 de CSA-A23.1 (2019)

Classe d'exposition	Définition
C-XL	Béton armé exposé aux chlorures ou à d'autres environnements agressifs, soumis ou non au gel-dégel, pour lequel les attentes en matière de durabilité sont plus élevées que celles des classes C-1.
C-1	Béton armé exposé aux chlorures, soumis ou non au gel-dégel. Exemples : tabliers de ponts, planchers et rampes d'ouvrages de stationnement, parties d'ouvrages maritimes situées à l'intérieur des zones de marnage et d'éclaboussement, ouvrages en béton exposés aux éclaboussements d'eau de mer et piscines d'eau salée. Pour les expositions à l'eau salée et aux embruns d'eau salée, les exigences relatives à une exposition S-3 doivent également être respectées.

Tableau 1.8 Exigences pour les bétons soumis aux classes C et CX-L
Adapté du tableau 2 de la norme CSA-A23.1 (2019)

Caractéristiques des bétons selon le tableau 2 de la norme A23.1	Exigences	
	C	C-XL
Résistance (MPa)	35 à 28 jours	50 à 56 jours
Rapport eau/liant	> 0,4	> 0,4
Teneur en air (%)	5-8	5-8
Perméabilité ions chlorures (coulombs)	1500	1000

En ce qui concerne le MTQ, des exigences sont présentées pour différents types de béton utilisés pour les ouvrages routiers et les ouvrages d'art. Le Tableau 1.9 présente les caractéristiques des bétons de masse volumique normale utilisés dans la construction d'ouvrages d'art.

Tableau 1.9 Caractéristiques des bétons de masse volumique normale pour les ouvrages d'art
Tiré de Tome VII : Matériaux (2021)

Tableau 3101-2 Caractéristiques des bétons de masse volumique normale pour les ouvrages d'art													
Type	Résistance à 28 jours (MPa)	Masse minimale de liant (kg/m³)	Type de liant	Rapport eau/liant maximal ou dans l'intervalle	Gros granulats (mm)	Teneur en air (%)	Affaissement (mm)		Étalement (mm) ± 50	L _{max} (μm)	Perméabilité aux ions chlorure max. (coulombs)	Écaillage – Masse de débris maximale après 56 cycles (kg/m³)	
							± 30	± 40					
V	35	340	GUb-SF	0,45	5-20	5-8	80 ⁽¹⁾	—	—	230 ⁽⁷⁾	1500	—	
		365	GUb-F/SF, GUb-S/SF		5-20	5-8	— ⁽²⁾	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
V-DC	35	340	GUb-SF	0,35	5-20	5-8	— ⁽²⁾	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
		390	GUb-SF, HEB-SF, HEB-N		5-14 5-20	5-8	150	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	0,50	
V-P	35	410	GUb-F/SF, GUb-S/SF										
		340	GUb-SF	0,38 à 0,42	5-20	6-9	130	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	0,50	
V-S	35	365	GUb-F/SF, GUb-S/SF		5-20	6-9	130	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	0,50	
		410	GUb-SF		5-14	5-8	—	180	—	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
VIII	50	410	GUb-SF	0,37	5-14	5-8	—	180	—	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
IX	60	410	GUb-SF	0,35	5-14	5-8	—	180	—	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
XI	30	340	GU, GUL, GUb-S	0,50	5-20	4-7	150	—	—	—	—	—	
		330	GUb-SF, GUb-F/SF, GUb-S/SF		5-20	4-7	150	—	—	—	—	—	
XIII	50	410	GUb-SF, GUb-F/SF, GUb-S/SF	0,34 à 0,38	5-14	5-8	170	—	—	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
XIV-C	35 ⁽³⁾	400	GUb-SF	0,45	5-14	6-9	—	—	625	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
		420	GUb-F/SF, GUb-S/SF		5-14	6-9	—	—	675	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
XIV-R	35 ⁽³⁾	460	GUb-F/SF, GUb-S/SF	0,35 à 0,40 ⁽⁴⁾	2,5-10 ⁽⁵⁾	6-9	—	—	675	250 ⁽⁸⁾	1000	—	
XIV-S	35	—	GUb-SF, GUb-F/SF, GUb-S/SF	—	2,5-10	5-9	—	—	650	300	1500	—	
XV	35	450	GUb-SF	0,42	2,5-10 ⁽⁶⁾	6-9	—	200	—	230 ⁽⁷⁾	1500	—	
XVI-5	35	390	GUb-SF, GUb-F/SF, GUb-S/SF	0,40	2,5-10	5-9	120	—	—	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
XVI-15 ⁽⁹⁾	35	390	GU, GUb-F/SF, GUb-S/SF	0,40	2,5-10 5-14	4-8	170	—	—	— ⁽¹⁰⁾	1500	0,50	
XVII	35	400	GUb-SF	0,41	5-14 5-20	6-9	—	—	500	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
		420	GUb-F/SF, GUb-S/SF						500	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
XVII-P	35	380	GUb-SF	0,40	5-14 5-20	6-9	—	—	500	230 ⁽⁷⁾	1000	—	
		420	GUb-F/SF, GUb-S/SF, HEB-SF						500	230 ⁽⁷⁾	1000	—	

Il en résulte que les exigences imposées par le MTQ sont basées sur la performance du béton, mais également sur le plan de la formulation du mélange. Dans tous les mélanges, excepté le XI, une valeur maximale de perméabilité aux ions chlorures est exigée. De plus, à l'exception du type XI, tous les bétons sont formulés avec de la fumée de silice (SF). Pour la formulation de béton avec liants composés, la norme 3101 présente quelques spécifications sur le dosage des ajouts cimentaires. En plus de la norme CSAA3000 « Compendium des matériaux liants », les liants doivent respecter les exigences suivantes :

- le liant binaire de type Gub–SF doit contenir au moins 8 % de fumée de silice;
- les liants ternaires de types Gub–F/SF et Gub–S/SF doivent contenir au moins 5 % de fumée de silice et au moins 15 % de cendres volantes ou de laitier. La masse totale des ajouts cimentaires (cendres volantes, fumée de silice et laitier) ne doit pas être supérieure à 30 % de la masse totale du liant;
- le liant binaire de type Gub–S doit contenir au plus 15 % de laitier.

La formulation de béton basée sur les exigences de ces normes peut donc servir de référence afin d'évaluer le potentiel de nouveaux types de matériaux et de déterminer si ceux-ci peuvent rivaliser avec ce qui est actuellement en usage.

Conclusion de la revue de la littérature

La revue de la littérature a, dans un premier temps, permis de présenter les concepts généraux en lien avec la fabrication, l'hydratation, les propriétés du béton durci et les ajouts cimentaires traditionnellement utilisés. L'objectif de la section 1.1 vise essentiellement à bien comprendre les phénomènes qui seront observés lors de la partie expérimentale, notamment sur la cinétique d'hydratation du ciment, sur les différentes phases du ciment hydraté et sur le comportement du béton face aux ions chlorures.

Ensuite, la section 1.2 a permis d'introduire les avancées sur l'utilisation des nanomatériaux dans les matériaux cimentaires, particulièrement sur l'utilisation de l'oxyde de graphène. Il en résulte que l'ajout d'un faible pourcentage d'oxyde de graphène dans une matrice cimentaire permet d'améliorer de façon non négligeable ses propriétés mécaniques et sa microstructure. Il est conclu que l'effet de nucléation du GO est responsable de cette modification des propriétés. Cette section porte également sur les méthodes de dispersion du GO et sur les différents modèles théoriques visant à expliquer le comportement et l'interaction du GO en contact avec le ciment.

En 1.3, il a été question des méthodes de calorimétrie, d'analyse thermogravimétrique et de résistance à la pénétration des ions chlorures par conductivité électrique. Finalement, les exigences prescriptives et de performance en vigueur au Québec et au Canada, pour le béton de masse volumique normale ont été présentées.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Programme expérimental

En vue de poursuivre la recherche sur le GO et de considérer potentiellement l'utilisation de ce matériau dans la production de béton, il est nécessaire de mener davantage d'essais de caractérisation afin de mieux comprendre et documenter l'effet de l'oxyde de graphène sur les propriétés des matériaux cimentaires. De ce fait, l'objectif de la recherche est d'évaluer l'effet de l'ajout d'un faible pourcentage d'oxyde de graphène sur la performance et la durabilité des bétons et des matériaux cimentaires. En plus d'étudier le comportement du GO avec du ciment Portland GU seul, l'effet du GO combiné avec un mélange de liant binaire a été étudié (Gub-SF et Gub-S). Finalement, l'importance de la dispersion des nanoparticules est étudiée par l'entremise de plusieurs techniques de préparation d'échantillons. Pour répondre aux objectifs de la recherche, divers essais ont été réalisés sur différents mélanges de pâtes cimentaires, de mortiers et de bétons. Les organigrammes des Figure 2.2 présentent les différentes étapes de la réalisation du projet de recherche.

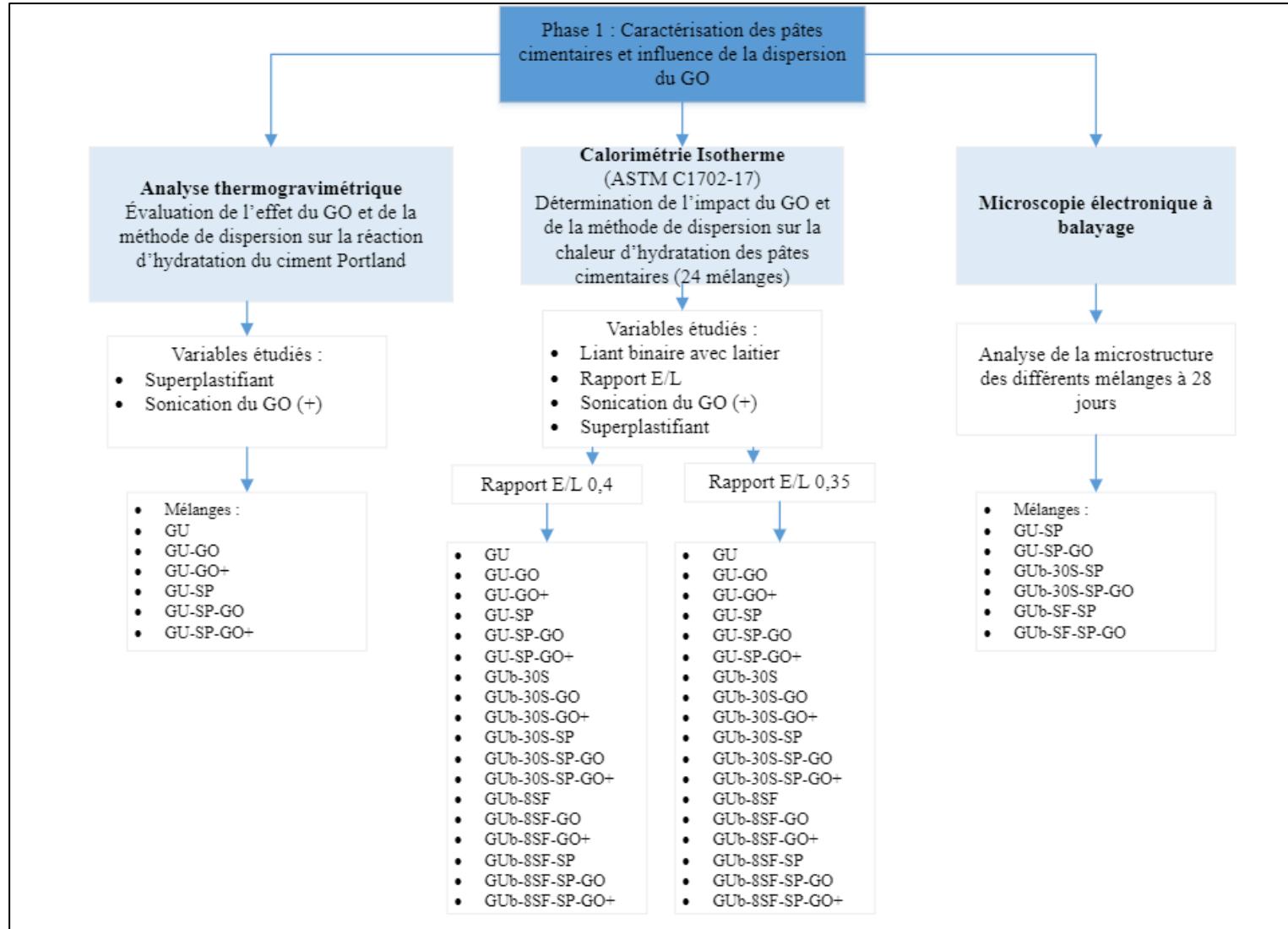


Figure 2.1 Organigramme du plan expérimental pour la phase 1

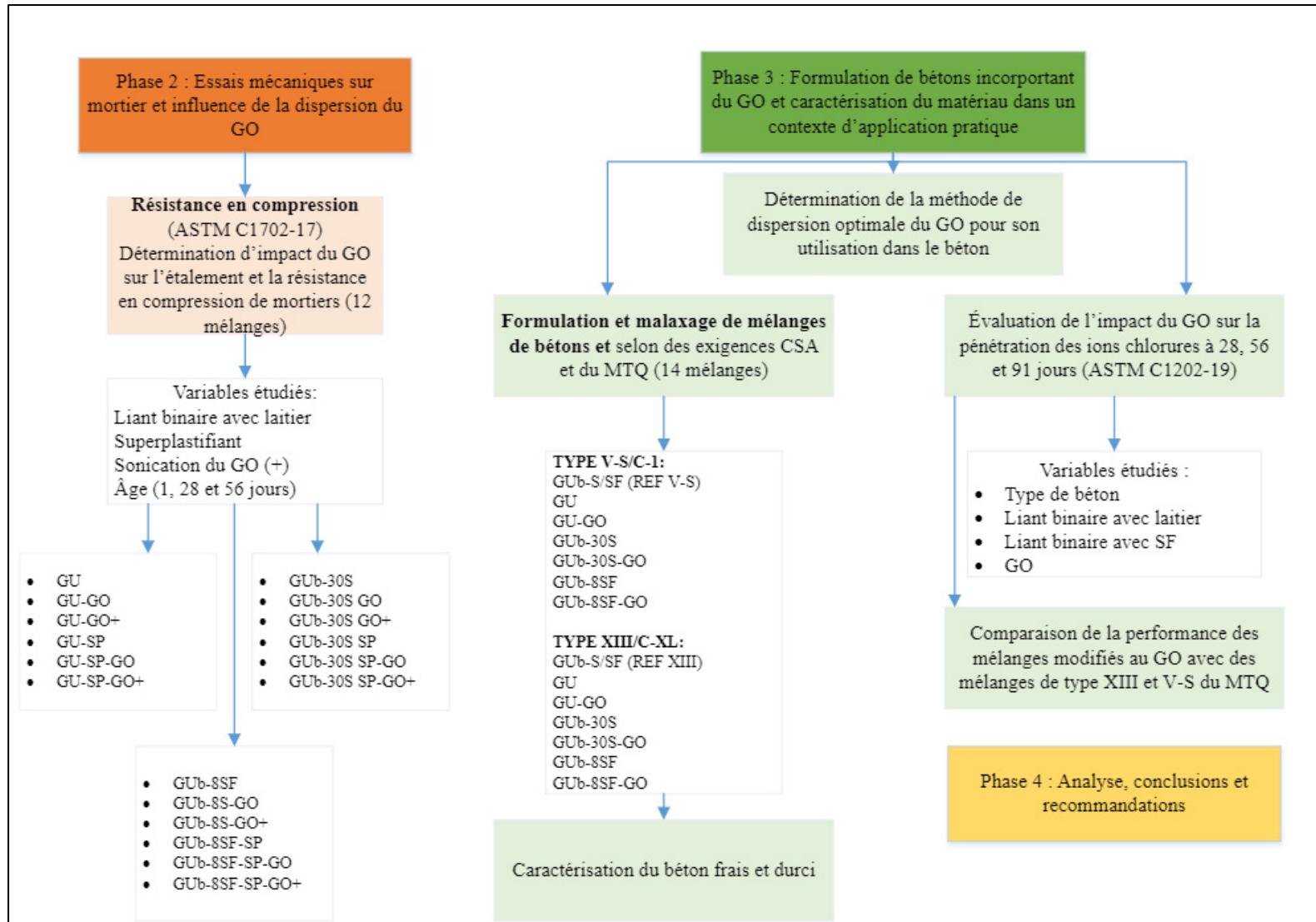


Figure 2.2 Organigramme du plan expérimental pour les phases 2 et 3

La première étape du programme expérimental a été réalisée pour mieux comprendre la microstructure et le processus d'hydratation des pâtes cimentaires combinées avec de l'oxyde de graphène. L'effet du superplastifiant, de la dispersion du GO, du type de liant et du rapport E/L a également été observé à travers ces essais. Ainsi, de l'analyse thermogravimétrique, de la calorimétrie isotherme et de la microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur différents mélanges ayant des compositions différentes.

La deuxième étape a consisté en la réalisation d'essais de résistance en compression, ainsi que des essais d'étalement sur mortier. Pour cette phase de la recherche, les proportions des matériaux et les procédures d'essais de la norme CSA A3004 C-2 ont été respectées. Encore une fois, le type de liant, l'utilisation de superplastifiant et la dispersion du GO sont des variables manipulées.

La troisième étape a permis d'étudier les propriétés du GO dans un contexte d'application plus pratique. Des mélanges de béton ont donc été fabriqués dans le but de respecter les exigences en matière de spécification et de performance des normes québécoises (MTQ) et canadiennes (CSA A23.1). Ainsi, les mélanges incorporant l'oxyde de graphène sont comparés à des mélanges de référence de type V et de type XIII du MTQ. Une fois la fabrication des échantillons complétée, des essais de résistance en compression et d'essais de pénétration des ions chlorures sur béton ont été réalisés à 28, 56 et 91 jours. Une caractérisation du béton à l'état frais (masse volumique, affaissement et teneur d'air) a également été faite sur les différents mélanges. Des reprises de mélanges ont aussi été réalisées dans le but d'étudier l'effet de deux types de superplastifiants (SP) sur l'interaction avec l'oxyde de graphène. Les sections suivantes présentent en détail les méthodes et les matériaux utilisés pour la réalisation des différents sous objectifs de la recherche.

Phase 1 : Essais sur pâtes cimentaires

La première phase de la recherche consiste à étudier l'effet de l'ajout d'un faible pourcentage d'oxyde de graphène sur les propriétés de différents mélanges de pâtes cimentaires avec et sans

GO. Dans un premier temps, des essais d'analyse thermogravimétriques ont été menés sur les mélanges dans le but d'évaluer le niveau de réaction de pâtes avec et sans GO. Ensuite, des essais de calorimétrie ont été réalisés pour quantifier la vitesse de réaction, les tendances observées sur les courbes de calorimétrie et le taux de chaleur libéré des pâtes. Finalement, de la microscopie électronique à balayage a permis de caractériser la microstructure des pâtes à l'état durci.

2.1.1 Matériaux

Pour la fabrication des pâtes, un ciment Portland de type (GU) provenant de la cimenterie CRH de Joliette et un laitier de haut-fourneau (GGBS) Maxcem de Lafarge sont utilisés. La composition chimique des liants utilisés est présentée au Tableau 2.1. Ces compositions ont été mesurées par fluorescence des rayons X.

Tableau 2.1 Composition chimique des liants utilisés

Composition chimique (%)	Laitier de haut fourneau	SF	GU
SiO ₂ (%)	36,3	96,5	20,4
Al ₂ O ₃ (%)	10,3	0,5	4,4
Fe ₂ O ₃ (%)	0,9	0,5	2,5
CaO (%)	43,4	0,4	63,0
MgO (%)	6,6	0,4	1,7
Na ₂ O _{eq} (%)	0,5	0,1	0,5
S (%)	0,9	-	-
SO ₃ (%)	0,2	0,1	3,7
LOI	2,1	-	-

Une caractérisation physique a également été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser afin d'observer la distribution des tailles de particules. La Figure 2.3 montre le pourcentage en volume des particules en fonction de leur taille.

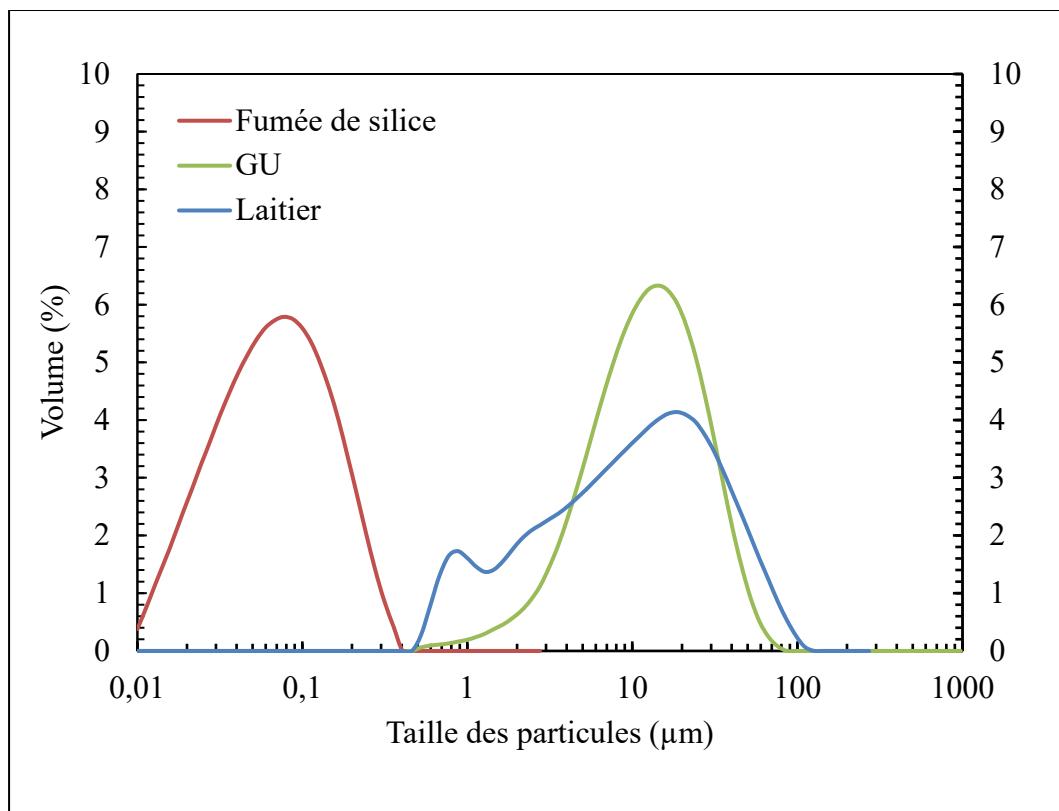


Figure 2.3 Analyse granulométrique des liants

Une dispersion de 0,4 % d’oxyde de graphène dans une solution d’eau est utilisée pour la réalisation des mélanges. Cette dispersion d’oxyde de graphène est produite par l’entreprise Graphenea. La fiche technique du produit est présentée en Annexe A. La Figure 2.4 correspond à une image des particules obtenue à l’aide d’un microscope électronique à transmission (MET). L’analyse au MET montre que la taille des particules est inférieure à $10\mu\text{m}$. L’analyse élémentaire présente sur la fiche technique est présentée au Tableau 2.2. Une analyse thermogravimétrique, présenté à la Figure 2.5, a également été menée sur un échantillon d’oxyde de graphène. Les évènements principaux, représentant des pertes de masse importantes sont associés à l’évaporation de l’eau <100°C, à l’élimination des groupes fonctionnels (100–300 °C) et à la pyrolyse des structures de carbone (450–1000 °C) (Farivar et coll. 2021). Une caractérisation au FTIR a également été réalisée afin d’identifier certaines liaisons présentes dans le GO (Figure 2.6). Pour chacun des pics majeurs observés, il est possible d’identifier des liaisons correspondantes (Tableau 2.3).

Tableau 2.2 Analyse élémentaire de l'oxyde de graphène de Graphenea

Élément	Pourcentage massique (%)
Carbone	53 ± 3
Hydrogène	1.5 ± 0.5
Azote	0.5 ± 0.5
Soufre	3 ± 1
Oxygène	46 ± 5

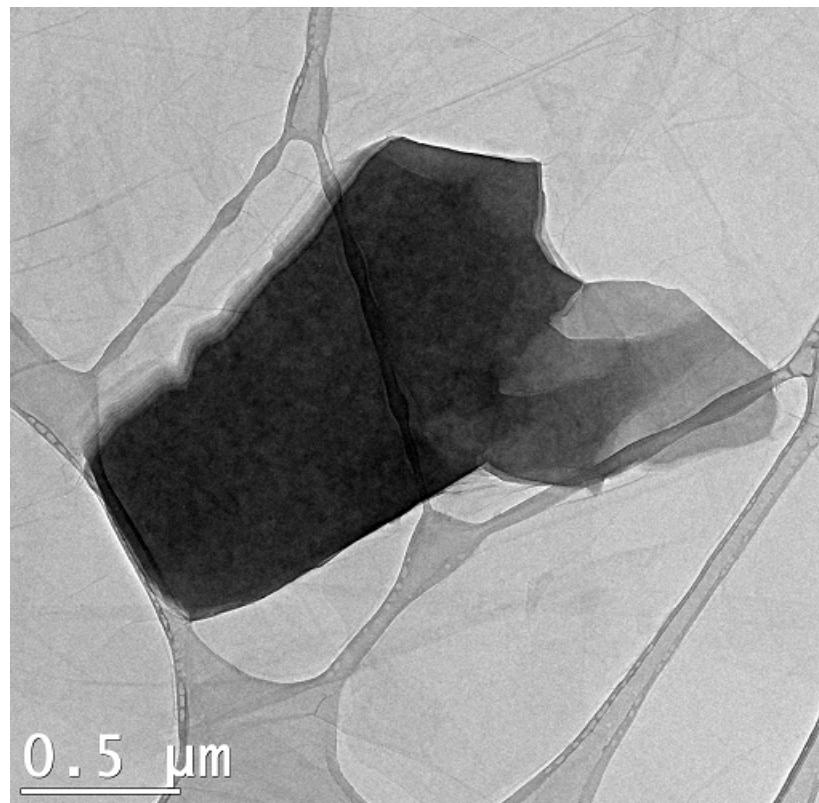


Figure 2.4 Oxyde de graphène observé au microscope électronique en transmission

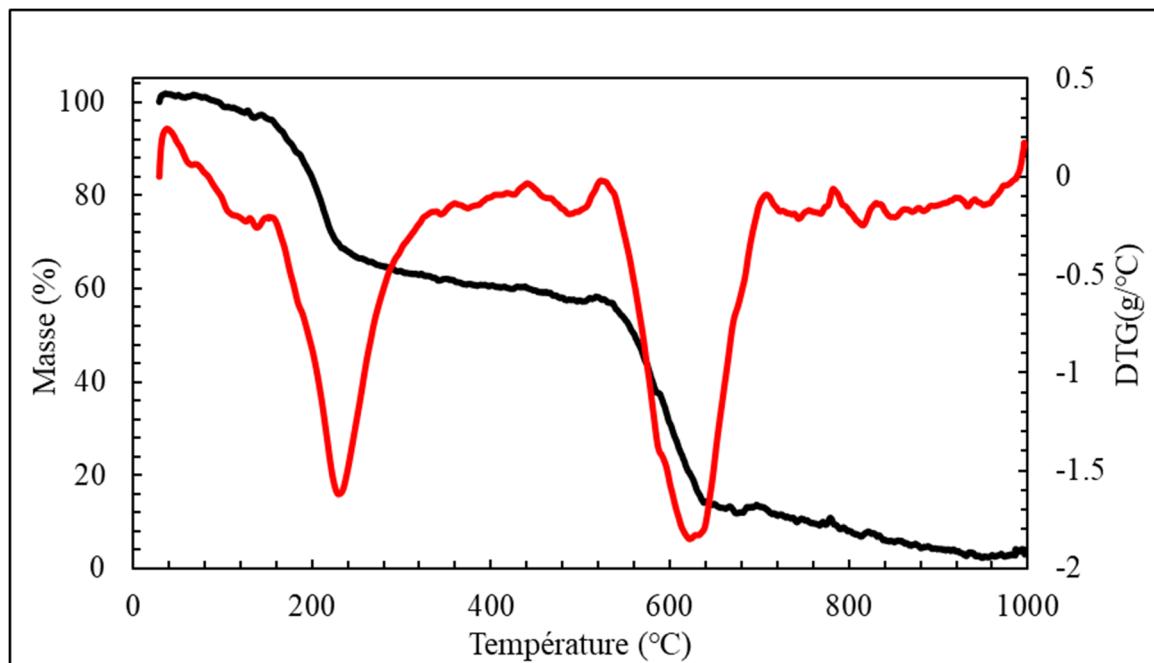


Figure 2.5 Mesure d'analyse thermogravimétrique d'un échantillon de GO. Courbe de perte de masse en noir et dérivée en rouge

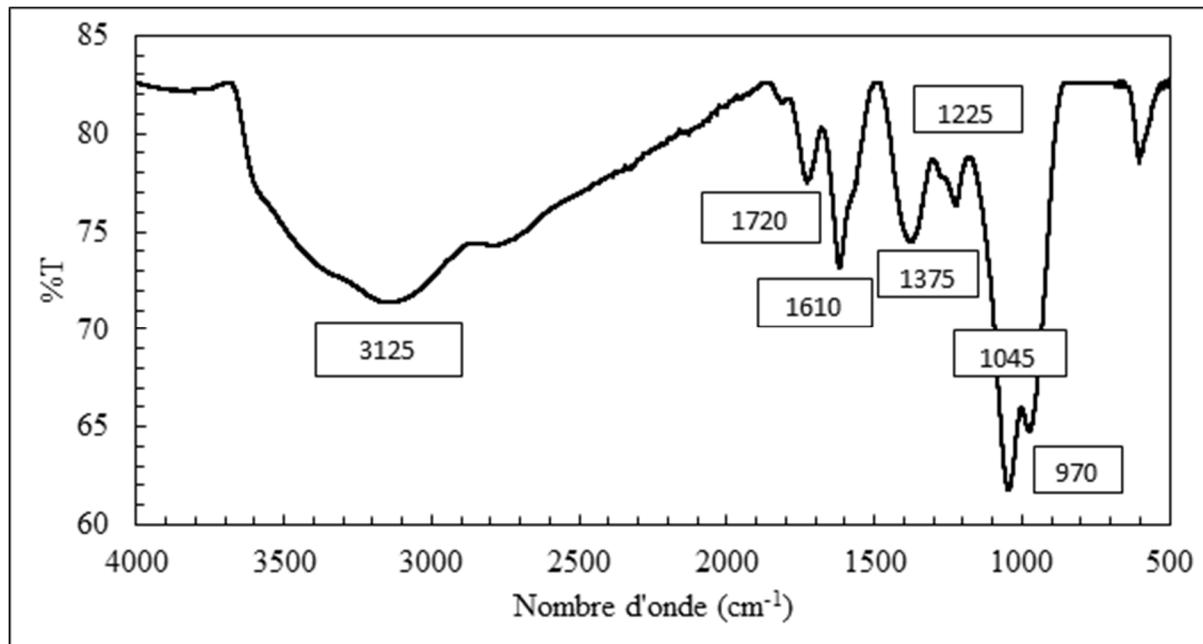


Figure 2.6 Spectre FTIR du GO

Tableau 2.3 Groupes fonctionnels associés aux différents pics de FTIR

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupes fonctionnels
3425	O-H
2920-2850	C-H
1720	C=O
1610	C=C
1225	C-O-C
1045	C-O

2.1.2 Sonication du GO

Dans le but de comprendre l'importance de la dispersion des nanoparticules de GO, une sonication des solutions GO-eau a été réalisée pour certains mélanges. La dispersion d'oxyde de graphène 0,04 % a été ajoutée à la quantité d'eau nécessaire pour réaliser chacun des mélanges de pâtes et de mortier. Le bécher rempli de dispersion de GO a ensuite été installé dans la boîte de protection et la sonde de l'appareil descendue dans la solution. La cavitation résultant de la sonication permet de séparer les agglomérats des particules menant ainsi à une dispersion plus uniforme des nanoparticules. Un appareil de marque Qsonica et de modèle Q700 programmé à une amplitude de 30 pendant 15 minutes a servi à la dispersion des nanoparticules. La Figure 2.7 montre le sonicateur utilisé.



Figure 2.7 Sonicateur utilisé pour la dispersion des solutions eau-GO

2.1.3 Analyse thermogravimétrique

Six mélanges de pâtes ont été réalisés dans le but d'observer l'effet de l'oxyde de graphène sur la composition des hydrates des matrices cimentaires. Pour évaluer l'évolution des produits d'hydratation, des essais ont été réalisés à 3, 7 et 28 jours. Avec les courbes de DGA obtenues, la quantité de portlandite ainsi que la quantité d'eau liée ont été déterminées.

Pour l'analyse thermogravimétrique, un appareil TGA Pyris Diamond a été utilisé. Des mélanges de pâtes ont été réalisés à l'aide d'un malaxeur rotatif. La pâte a ensuite été scellée dans des tubes de polyéthylène haute densité (HDPE) afin de minimiser la carbonatation de l'échantillon. Après la prise initiale de 24 h, plusieurs spécimens ont été entreposés dans une solution d'eau saturée en chaux jusqu'aux échéances de 3, 7 et 28 jours. Pour chacun des

mélanges, un arrêt d'hydratation, basé sur la méthode proposée par Scrivener et coll. (2015b), s'est fait aux échéances de 3, 7 et 28 jours. Pour l'arrêt d'hydratation, l'échantillon a été broyé manuellement avec un mortier, mélangé avec de l'isopropanol pendant 15 minutes et ensuite filtré. Une fois l'échantillon réduit en poudre et l'arrêt d'hydratation réalisée, les échantillons ont été entreposés dans un dessiccateur avec du gel de silice et des pastilles de NaOH.



Figure 2.8 Appareil utilisé pour l'analyse thermogravimétrique

Pour la réalisation de l'analyse thermogravimétrique, l'appareil a été programmé à un taux de chauffe de 20°C/min pour des températures de 40 à 1000 °C. Un gaz inerte (argon) a été utilisé comme gaz de purge à un taux de 100 mL/min. Les résultats obtenus ont ensuite été traités avec le logiciel Pyris et OriginPro afin d'obtenir les courbes des dérivés.

La quantité de portlandite a été calculée à partir de la perte de masse résultant de l'évaporation de l'eau entre 400 et 500°C. Avec la masse molaire de la portlandite et de l'eau, il a été possible de déterminer la quantité de portlandite pour 100 g d'échantillon :

$$Ca(OH)_{2, \text{mesurée}} = WL_{Ca(OH)_2} \times m_{Ca(OH)_2} / m_{H_2O} = WL_{Ca(OH)_2} \times \frac{74}{18}. \quad (2.1)$$

La quantité d'eau liée a été mesurée par la perte de masse de l'échantillon entre 105° et 1000°C. À partir de la quantité d'eau liée et de la formule suivante, il a été possible de déterminer le degré d'hydratation des échantillons aux différentes échéances.

$$\alpha(t) = \frac{W_n(t)}{W_n(\infty)} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec :

$\alpha(t)$ qui correspond au degré d'hydratation, $W_n(t)$ à la quantité d'eau liée au temps (t) pour 100 g d'échantillon et $W_n(\infty)$ à la quantité d'eau liée correspondant à l'hydratation complète pour 100 g d'échantillon. Le ratio $\frac{74}{18}$ correspond à la masse molaire du $Ca(OH)_2$ sur celle de l'eau.

La valeur de $W_n(\infty)$ peut être déterminée à partir de la composition minéralogique du ciment utilisé et de valeurs théoriques de teneur en eau non évaporable pour les principales composantes du ciment complètement hydraté (Tableau 2.4).

Tableau 2.4 Teneur en eau non évaporable pour le ciment complètement hydraté
Adapté de Kosmatka et coll. (2011)

Composantes du ciment	Proportion des composantes (%)	Teneur en eau non évaporable (g d'eau/g de composé)	Teneur en eau non évaporable pour le ciment utilisé (g d'eau/g de composé)
C ₃ S	58	0,24	0,1392
C ₂ S	15	0,21	0,0315
C ₃ A	7,4	0,40	0,0296
C ₄ AF	7,7	0,37	0,0285
Chaux libre	0,5	0,33	0,0017
Total			0,23

2.1.4 Calorimétrie

Pour les essais de calorimétrie, la norme ASTM C1702 « *Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry* » a été suivie. Cette norme consiste à déterminer la chaleur d'hydratation d'un mélange en comparant les résultats obtenus pour les différents liants avec un échantillon de référence inerte. La durée de l'essai est d'une période de 7 jours et la température d'essai est de 23°C. Les mélanges testés sont présentés au Tableau 2.5. Parmi les 36 mélanges, les variables manipulées sont le rapport E/C, l'ajout de GO, l'ajout de laitier de haut fourneau, l'ajout de fumée de silice, l'utilisation de superplastifiant et la sonication de la solution de GO. Les mélanges désignés par le symbole « + » signifient qu'il y a eu sonication de la solution de GO. Les pâtes ont été mélangées à la main directement dans l'ampoule à l'aide d'une tige en verre.

Tableau 2.5 Liste des mélanges pour la calorimétrie

Mélange	Liant	masse liant (g)	Eau (ml)	E/L	GO (%)	SP	Sonication
GU	GU	3,5714	1,4286	0,4	-	-	Non
GU GO					0,03	-	Non
GU SP					-	1	Non
GU GO+					0,03	-	Oui
GU SP-GO					0,03	1	Non
GU SP-GO+					0,03	1	Oui
GUB-30S					-	-	Non
Gub-30S GO					0,03	-	Non
GUB-30S SP					-	1	Non
Gub-30S GO+					0,03	-	Oui
GUB-30S SP-GO	GUB-8SF	3,5714	1,4286	0,4	0,03	1	Non
GU SP-GO+					0,03	1	Oui
GUB-8SF					0,03	1	Oui
Gub-8SF GO					-	-	No
GUB-8SF SP					0,03	-	No
Gub-8SF GO+					-	1	No
GUB-8SFGO	GUB-30S	3,5714	1,2500	0,35	0,03	-	Oui
GUB-8SF SP-GO+					0,03	1	No
GU					-	-	Non
GU GO					0,03	-	Non
GU SP					-	1	Non
GU GO+	GU	3,5714	1,2500	0,35	0,03	-	Oui
GU SP-GO					0,03	1	Non
GU SP-GO+					0,03	1	Oui
GUB-30S					-	-	Non
Gub-30S GO					0,03	-	Non
GUB-30S SP					-	1	Non
Gub-30S GO+					0,03	-	Oui
GUB-30S SP-GO					0,03	1	Non
GU SP-GO+					0,03	1	Oui
GUB-8SF					0,03	1	Oui
Gub-8SF GO	GUB-8SF	3,5714	1,2500	0,35	-	-	Non
GUB-8SF SP					0,03	-	Non
Gub-8SF GO+					-	1	Non
GUB-8SFGO					0,03	-	Oui
GUB-8SF SP-GO+					0,03	1	No

Pour la réalisation des essais, un calorimètre isotherme TAM AIR de TA instrument a été utilisé (Figure 2.9). Les données récupérées avec le logiciel TAM assistant ont permis de tracer

des courbes de taux de chaleur dégagée (mW/g) en fonction du temps et de la chaleur de J/g en fonction du temps.



Figure 2.9 Calorimètre isotherme TAM AIR utilisé pour les essais

Phase 2 : Essais sur mortiers

La section suivante présente les matériaux utilisés ainsi que les mélanges réalisés sur mortier.

2.1.5 Matériaux

Les matériaux utilisés pour la fabrication des mortiers consistent en du sable de quartz Ottawa normé, une dispersion d'oxyde de graphène et les mêmes liants utilisés pour la réalisation des pâtes.

2.1.6 Formulation des mélanges

Pour les essais de résistance à la compression sur mortiers, des mélanges ont été réalisés en accord avec les proportions des matériaux prescrites dans la norme CSA A3004-C2 : méthode d'essai pour la détermination des résistances à la compression (Groupe CSA 2018). Pour chacun des mélanges, neuf cubes de mortier de 50 mm × 50 mm × 50 mm ont été fabriqués. Le Tableau 2.6 présente les différents mélanges et la quantité des matériaux utilisés pour les essais. Les mélanges consistent en des mortiers de référence GU avec et sans superplastifiant. Ensuite, les mêmes mélanges ont été reproduits, cette fois-ci en ajoutant une dispersion d'oxyde de graphène équivalent à 0,03 % de la masse totale du liant. Finalement, des mortiers supplémentaires ont été faits avec sonication du GO. La même série de cubes a été reproduite avec un liant binaire avec 30 % de laitier et un liant binaire avec 8% de fumée de silice. Au total, 12 mélanges ont été réalisés dans le but d'évaluer l'effet du GO seul et combiné, ainsi que la méthode de dispersion du GO sur la résistance mécanique des mortiers.

Tableau 2.6 Proportion des matériaux pour les différents mélanges de mortiers

Mélange	Sable (g)	GU (g)	Laitier (g)	E/L	GO (ml)	Eau (ml)	SP (ml)	Sonication
GU	2035	740	-	0,485	0	359	-	-
GU-SP	2035	740	-	0,485	0	359	2	-
GU-GO	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	-	-
GU-SP-GO	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	2	-
GU-GO +	2035	740		0,485	55,5	303,5	-	Oui
GU-SP-GO +	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	2	Oui
Gub-30S	2035	518	222	0,485	0	359	-	-
Gub-30S-SP	2035	518	222	0,485	0	359	2	-
Gub-30S-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	-
Gub-30S-SP-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	-
Gub-30S-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	Oui
Gub-30S-SP-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	Oui
Gub-8SF	2035	518	222	0,485	0	359	-	-
Gub-8SF-SP	2035	518	222	0,485	0	359	2	-
Gub-8SF-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	-
Gub-8SF-SP-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	-

Gub-8SF-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	Oui
Gub-8SF-SP-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	Oui

Les mortiers ont été fabriqués en respectant la norme CSA A3004-C1 admettant la méthode normalisée pour le malaxage mécanique des mortiers de ciment hydraulique et la méthode d'essai pour la détermination de l'étalement.

2.1.7 Méthode d'essai pour la détermination de la résistance en compression

Les cubes fabriqués ont été soumis à des essais de résistance en compression à des échéances de 1, 7, 28 et 56 jours. Une presse hydraulique automatique de marque Matest programmée avec une cellule de 2000 kN et une vitesse de 1 kN/s a été utilisée pour la détermination de la charge maximale en kN. La résistance en compression en (MPa) a ensuite été calculée avec la formule suivante :

$$fm = P/A \quad (2.3)$$

Où fm correspond à la résistance en compression de Mpa, P à la charge maximale totale en N et A à l'aire de la surface chargée en mm².

Phase 3 : Essais sur béton

La section suivante présente les matériaux utilisés pour la fabrication des éprouvettes de béton. La formulation des bétons ainsi que les méthodes d'essais sont également présentées.

2.1.8 Matériaux

2.1.8.1 Liants et ajouts cimentaires

Pour la fabrication des bétons, les liants et les ajouts cimentaires utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les mortiers.

2.1.8.2 Granulat fin

Le granulat fin consiste en un sable naturel échantillonné par l'équipe de l'ÉTS dans une carrière appartenant à Bauval, située à Varennes (QC). Le module de finesse est de 2,3 et la distribution granulométrique respecte les limites de la catégorie de granulat fin GF1 du tableau 10 de la norme CSA A23.1 (Groupe CSA 2019). La courbe granulométrique du sable, ainsi que les limites inférieures et supérieures CSA sont présentées à la Figure 2.10. La densité et l'absorption du sable sont respectivement de 2,7 et de 0,8 %.

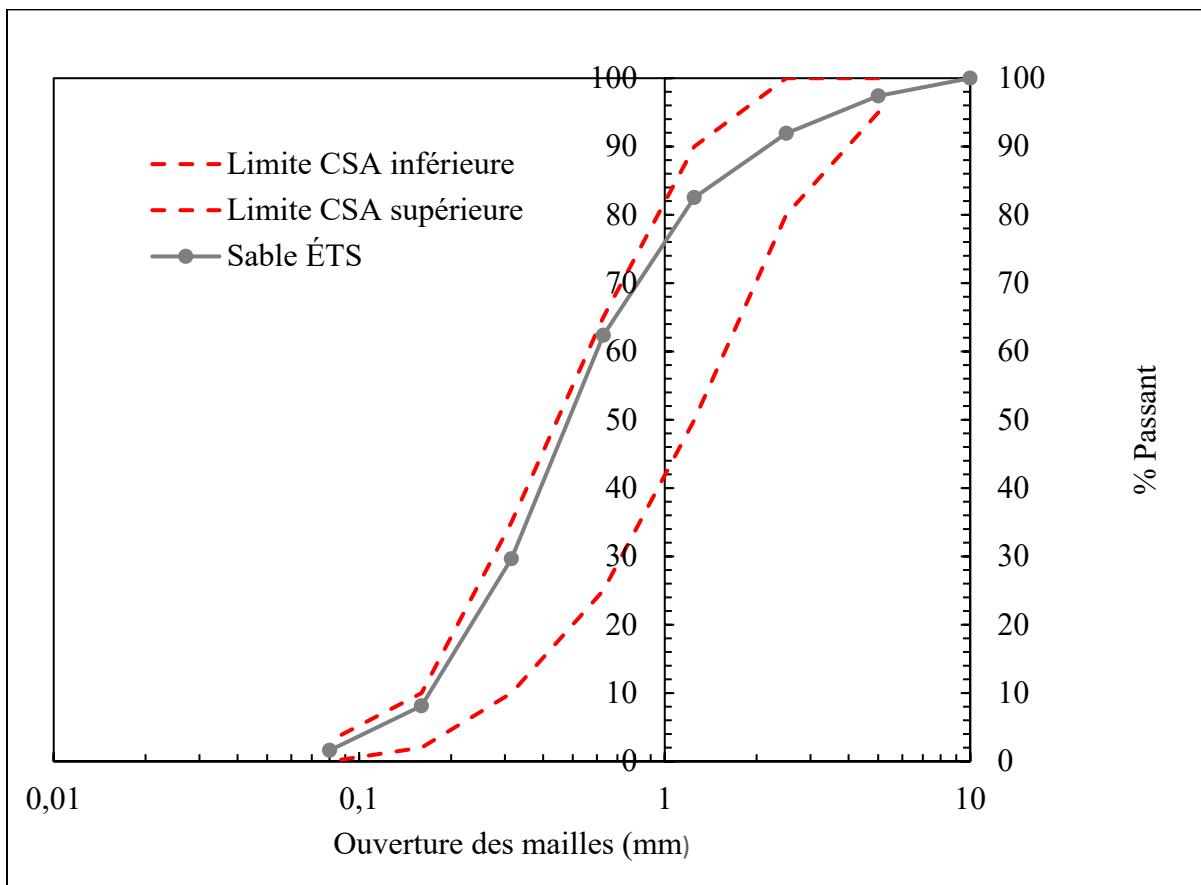


Figure 2.10 Courbe granulométrique du sable à béton

2.1.8.3 Granulat grossier

Deux types de granulat sont utilisés pour la réalisation des mélanges de béton. Dans un premier cas, il s'agit d'un combiné granulaire des fractions 5 – 10 mm, 10 – 14 mm et 14 – 20 mm d'un calcaire concassé de Bomix. Le fuseau granulométrique utilisé pour le combiné granulaire respecte les exigences du tableau 11, pour un granulat grossier de type 1, de la norme de la norme CSA A23.1 (Groupe CSA 2019). Ce même combiné a été réalisé selon les recommandations de l'annexe Q de la norme CSA A23.1 (Groupe CSA 2019). La courbe granulométrique est présentée à la Figure 2.11.

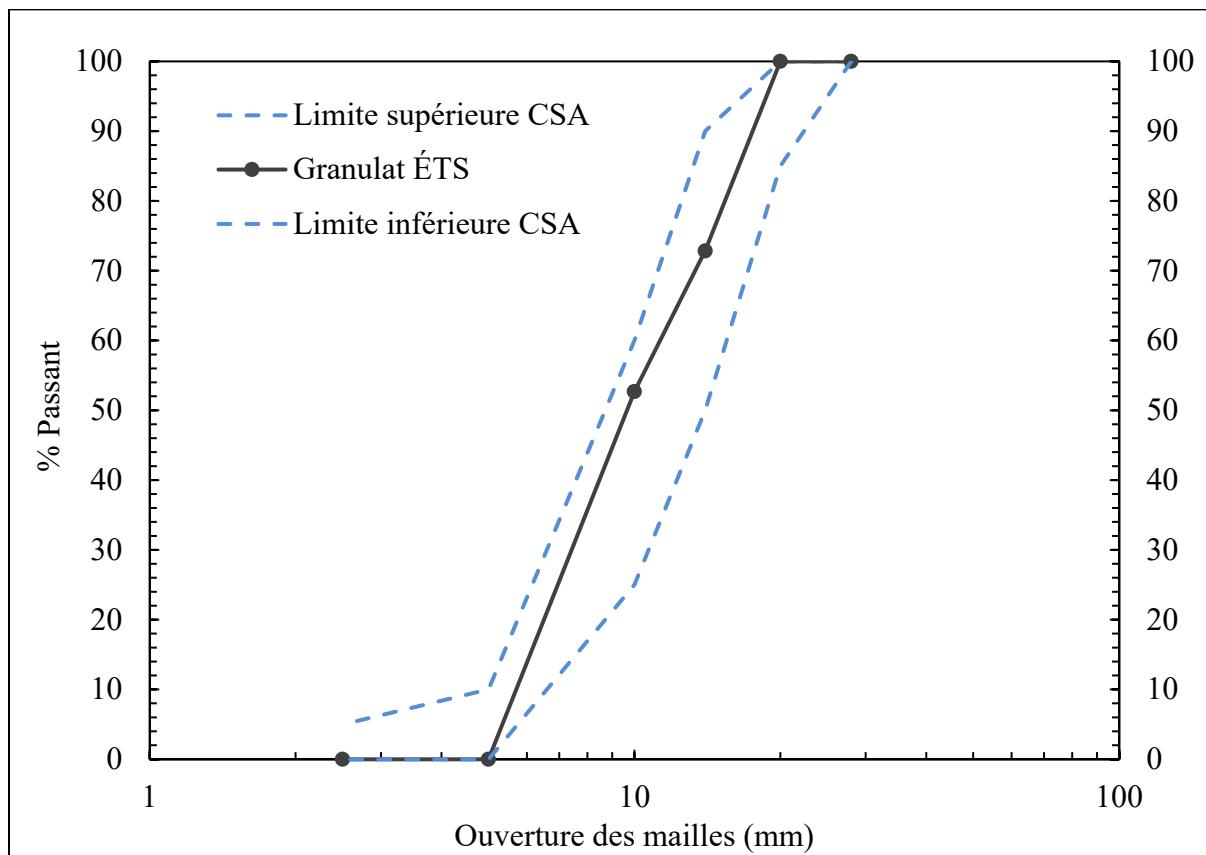


Figure 2.11 Courbe granulométrique du granulat de type calcaire et limites de la norme CSA

Le deuxième type de granulat est une pierre granitique concassée, de taille 5–14 mm, provenant d'une carrière de Bauval située à Varennes. La distribution granulométrique du granulat

respecte également les exigences du tableau 11, pour un granulat grossier de type 1 et de taille 5-14. La Figure 2.12 présente le fuseau granulométrique du deuxième gros granulat.

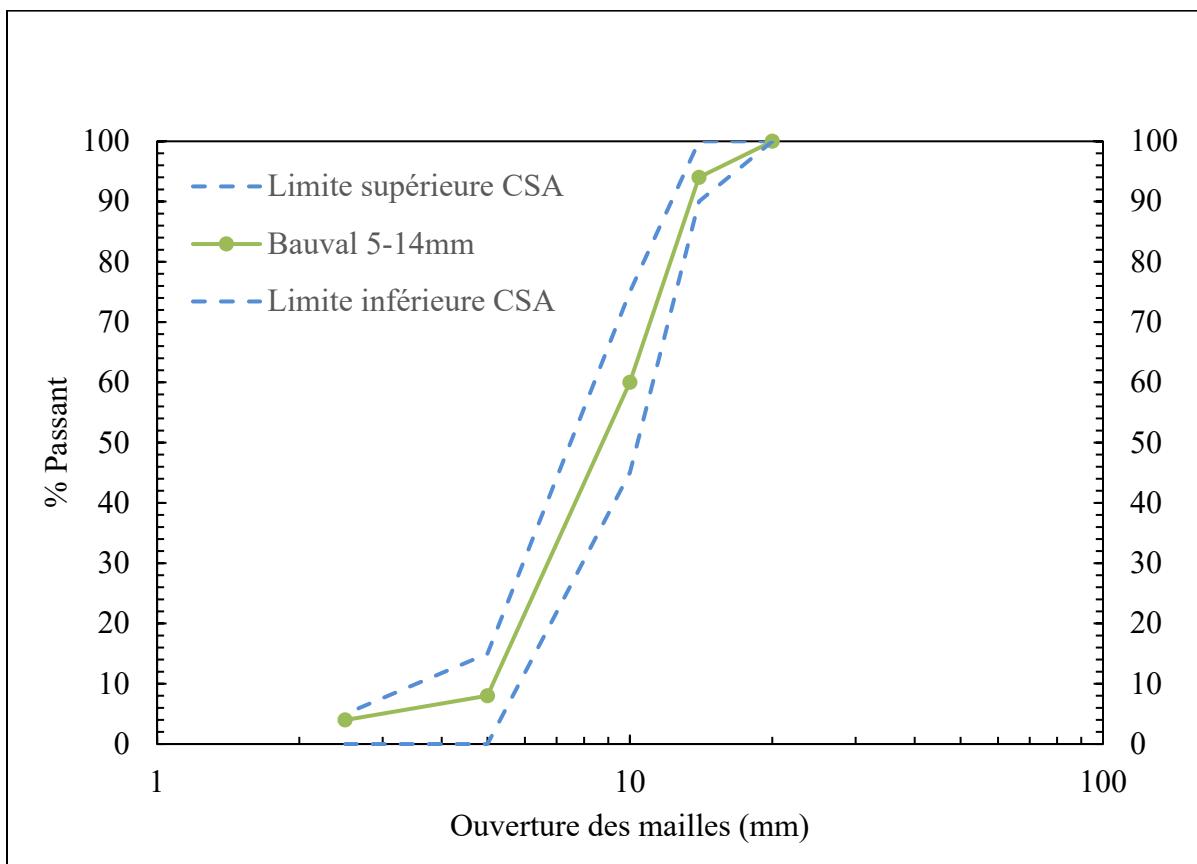


Figure 2.12 Courbe granulométrique du granulat de type granitique et limites de la norme CSA

Tableau 2.7 Propriétés physico-mécaniques des granulats

	Granulat 5-20	Granulat 5-14
Perte au micro-Deval (%)	-	7,3
Perte au Los Angeles (%)	-	24,6
Densité	2,72	2,72
Absorption (%)	0,7	0,53

2.1.8.4 Adjuvants

Un adjuvant entraîneur d'air, deux superplastifiants à base de polycarboxylate et un retardateur de prise sont utilisés pour la fabrication des mélanges. Le Tableau 2.8 présente les différents produits utilisés.

Tableau 2.8 Adjuvants utilisés pour les bétons

Type d'adjuvant	Produit	Famille chimique
Entraîneur d'air	MasterBuilders Solution MasterAir AE 210	Acides sulfoniques, hydroxyalcanes en C14-16 et alcènes en C14-16, sels de sodium
Retardateur de prise	MasterBuilders Solution MasterSet R 100	Inconnu
Superplastifiant	A	Polycarboxylate
Superplastifiant	B	Polycarboxylate

2.1.9 Formulation des mélanges

Dans un contexte où l'oxyde de graphène pourrait devenir un produit utilisé dans les bétons fabriqués au Québec et ailleurs au Canada, des bétons de type V-S/C-1 et des bétons de type XIII/C-XL, basés sur les exigences du tableau 3101-2 de la norme MTQ 3101, ainsi que sur les exigences du tableau 2 de la norme CSA A23.1 sont choisis comme référence pour comparer la performance du GO avec les mélanges typiquement utilisés dans l'industrie. Les exigences pour ces types de bétons sont présentées au Tableau 2.9. En gardant les mêmes proportions que ces exigences, des mélanges modifiés au GO, avec du ciment GU seul et avec un liant binaire ont été fabriqués. Ainsi, 2 séries de bétons ont été réalisées. La première est inspirée du type V-S/C-1 et l'autre des bétons de type XIII/C-XL.

Tableau 2.9 Exigences des différents mélanges selon la norme CSA et MTQ

Caractéristiques des bétons selon la norme 3101 et CSA	Exigences			
	MTQ		CSA	
	V-S	XIII	C-1	C-XL
Résistance (MPa)	35 à 28 j	50 à 28 j	35 à 28 j	50 à 56 j
Masse minimale de liant kg/m ³	365/340	410	-	-
Type de liant	Gub-S/SF, Gub-SF	Gub-S/SF, Gub-SF	-	-
Rapport eau/liant	0,40	0,34-0,38	< 0,4	< 0,4
Gros granulat (mm)	5 – 20	5 – 14	-	-
Teneur en air (%)	6 – 9	5 – 8	5 – 8	5 – 8
Affaissement (mm)	90 – 150	140 – 200	-	-
Perméabilité ions chlorures (coulombs)	1500	1000	1500	1000

Les mélanges basés sur les exigences des bétons de type V-S/C-1 ont été fabriqués avec le granulat de type calcaire de taille 5-20 mm. La masse de liant utilisée est de 390 kg/m³ et le rapport eau/liant est de 0,40. Le dosage d'adjuvants a été ajusté au cours de la gâchée afin d'obtenir l'affaissement et la teneur en air souhaitée. Pour cette catégorie de mélanges, différents liants ont été utilisés. Dans un premier temps, des mélanges témoins ont été faits. Ces mélanges consistent en des bétons fabriqués avec un ciment GU et en un ciment binaire Gub-30S. Ensuite, pour évaluer la combinaison de l'oxyde de graphène avec ces deux types de liants, les mêmes mélanges ont été fabriqués en ajoutant 0,03 % de GO de la masse totale du liant. Finalement, un mélange de référence respectant les exigences du MTQ a été fabriqué avec un liant de type Gub-S/SF. Ce mélange servira de référence pour évaluer la performance des bétons d'oxyde de graphène par rapport à un béton typiquement utilisés pour la construction d'ouvrages d'art.

Dans le but d'évaluer le comportement du GO sur des mélanges avec une plus grande quantité de liant et un rapport E/L plus faible, des bétons basés sur les exigences de type XIII/C-XL ont été réalisés. Pour ce type de béton, le granulat de nature granitique et de taille 5-14 mm a été

choisi. La masse de liant utilisée est de 410 kg/m³ et le rapport E/L est de 0,35. Le dosage en adjuant varie d'un béton à l'autre afin d'obtenir les caractéristiques à l'état frais visées. Pour ces formulations, les différents types de liants sont les mêmes que ceux énoncés précédemment. Ainsi, sept formulations inspirées d'un béton de type V-S/C-1 et sept formulations inspirées d'un béton de type XIII/C-XL ont été réalisées. Le Tableau 2.10, et le Tableau 2.11 Formulation des mélanges pour les bétons inspirés de type XIII/C-XL présentent les formulations pour les deux types de bétons.

Tableau 2.10 Formulation des mélanges pour les bétons inspirés du type V-S/C-1

Mélange	Rapport E/L	Eau	Liant	Sable	Gros Granulat	SP*	Entraîneur d'air	Retardateur de prise
	-	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	ml/100kg	ml/100kg	ml/100kg
GU	0,4	156	390	721,5	1023,2	150	40	130
Gub-S/SF (type V-S)	0,4	156	390	716,4	1016	150	37	120,4
Gub-30S	0,4	156	390	717,9	1018,2	150	34	130
GU GO	0,4	156	390	721,5	1023,2	150	25	130
Gub-30S GO	0,4	156	390	717,9	1018,2	150	25	130
Gub-8SF	0,4	156	390	718,3	1018,2	150	20	130
Gub-8SF GO	0,4	156	390	718,3	1018,2	150	20	130

* Le dosage du superplastifiant initial, des ajustements devront possiblement être réalisés pendant la période de fabrication pour atteindre l'affaissement visé.

Tableau 2.11 Formulation des mélanges pour les bétons inspirés de type XIII/C-XL

	Rapport E/L	Eau	Liant	Sable	Gros Granulat	SP*	Entraîneur d'air	Retardateur de prise
Mélange	-	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³	ml/100kg	ml/100kg	ml/100kg
GU	0,35	157,5	450	698,7	996,3	250	25	130
Gub-S/SF (Type XIII)	0,35	157,5	450	682,9	988	250	15	130
Gub-30S	0,35	157,5	450	694,6	990,4	250	15	130
GU GO	0,35	157,5	450	698,7	996,3	250	20	130
Gub-30S GO	0,35	157,5	450	694,6	990,4	250	25	130
Gub-8SF	0,35	157.5	450	695	991	250	25	130
Gub-8SF GO	0,35	157.5	450	695	991	250	25	130

* Le dosage du superplastifiant initial et des ajustements devront possiblement être réalisés pendant la période de fabrication pour atteindre l'affaissement visé.

2.1.10 Fabrication des mélanges

Les mélanges de béton ont été fabriqués en accord avec la norme CSA A23,2-2C : Confection des mélanges de béton en laboratoire (Groupe CSA 2019). Des essais d'affaissement, de teneur en air et la détermination de la masse volumique ont également été réalisés sur le béton à l'état frais. Ces essais ont été réalisés selon les normes CSA suivantes :

- CSA A23,2-5C – Affaissement du béton.
- CSA A23,2-4C – Détermination de la teneur en air du béton plastique par la procédure de pression d'air.

Au total, 22 cylindres de bétons ont été confectionnés pour chacun des différents mélanges. La méthode d'essai CSA A23,2-3C (Groupe CSA 2019) a été suivie pour la fabrication des cylindres de 100 mm de diamètre et de 200 mm de longueur. Les éprouvettes ont ensuite été démoulées à 23h ± 1h et placées dans une chambre à 100 % d'humidité.

2.1.11 Résistance en compression

Des essais de résistance en compression ont été menés sur les cylindres à 28, 56 et 91 jours. La norme CSA A23,2-9C (Groupe CSA 2019) a été suivie pour la réalisation des essais. Les extrémités des surfaces des cylindres ont préalablement été meulées à l'aide d'une surfaceuse, afin d'obtenir une surface plane lors de la compression de l'échantillon. Le diamètre ainsi que la longueur des cylindres ont également été mesurés avec un pied à coulisse. Une presse hydraulique de marque MATEST programmée avec une cellule de 2000 kN et un taux de chargement de 0,25 MPa/s a servi à la détermination de la résistance des éprouvettes de béton (Figure 2.13). La charge maximale supportée par l'échantillon est notée et a servi à la détermination de la résistance en compression en MPa.



Figure 2.13 Presse hydraulique utilisée pour la détermination de la résistance en compression

2.1.12 Mesure de pénétration des ions chlorures

Dans le cadre de cette étude, trois échantillons à 28, 56 et 91 jours ont été testés pour chacun des mélanges. Pour la réalisation de l'essai de pénétration aux ions chlorures, un appareil Proove-it de la marque Germann Instrument a été utilisé. L'essai débute par la préparation des échantillons. À partir de trois cylindres fabriqués selon de la norme CSA A23,2-3C, une tranche de 50 ± 3 mm a été coupée avec une scie diamantée, selon la ligne médiane transversale de la hauteur du cylindre. Les échantillons ont ensuite été séchés à l'air pendant au moins 1 h et un enduit scellant a été appliqué sur le pourtour des échantillons. Les rondelles de béton ont ensuite été déposées dans un dessiccateur sous vide à une pression de 6 650 Pa pendant 3

heures. De l'eau dégazée a été ajoutée dans le dessiccateur, afin de submerger complètement les éprouvettes, et afin de laisser les échantillons immersés dans l'eau pendant 18 ± 2 h.

Une fois la préparation de l'échantillon terminée, le montage de l'essai peut débuter en refermant les deux moitiés de la cellule d'essai sur l'échantillon. Des joints d'étanchéité en caoutchouc doivent préalablement être installés autour des extrémités de la tranche de béton pour assurer l'étanchéité du montage. La solution de NaCl à 3 % est versée dans la cellule qui raccorde la borne négative. Quant à elle, la solution de NaOH 3N est versée dans la cellule reliée à la borne positive. Une fois les câbles branchés dans l'appareil et la sonde de température insérée dans la cellule de NaCl, la tension doit être réglée à 60V et l'essai peut commencer. La température des solutions doit se situer entre 20 et 25°C tout au long de l'essai. La mesure initiale du courant ainsi qu'aux 30 minutes a été notée pendant 6 heures. Les valeurs sont finalement reportées sur un graphique mettant en relation le courant (en ampères) en fonction du temps (en secondes). L'intégrale de la surface sous la courbe correspond à la charge en Coulomb (ampères-secondes). Le montage du système est présenté à la Figure 2.14.

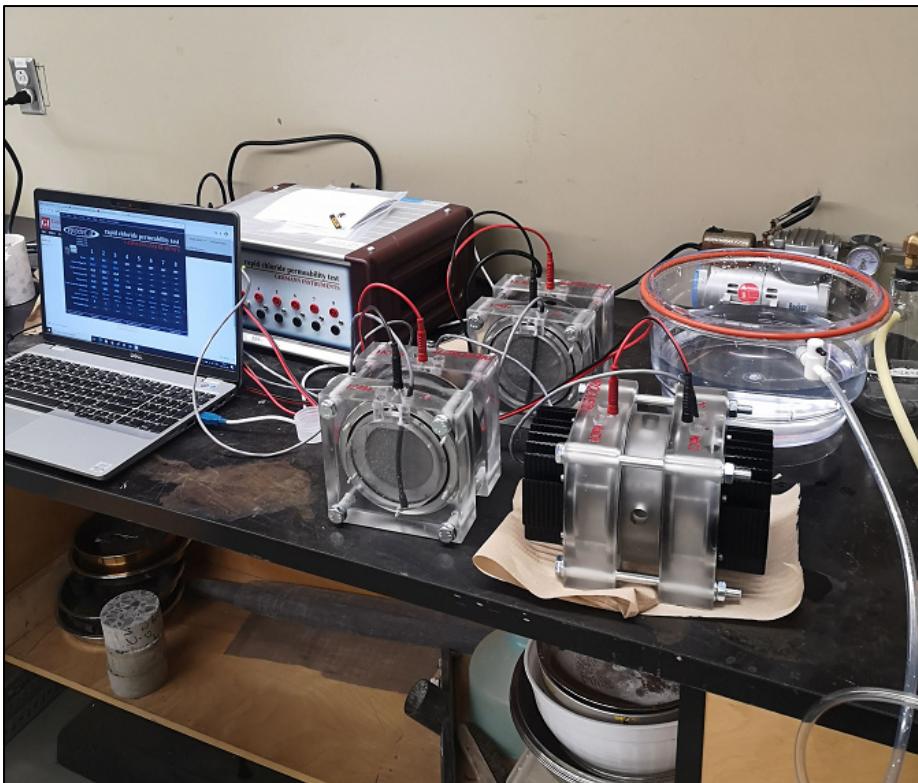


Figure 2.14 Montage de l'appareil d'essai pour la pénétration des ions chlorures

Conclusion et résumé du plan expérimental

Pour conclure, le plan expérimental consiste en l'étude détaillée de l'effet de l'utilisation d'un pourcentage d'oxyde de graphène sur la performance des pâtes cimentaires, du mortier et du béton. L'approche multiéchelle entreprise dans le cadre de la recherche a pour but de comprendre l'effet du GO sur les nombreuses propriétés des matériaux cimentaires. Que ce soit sur la chaleur d'hydratation, la chimie des pâtes hydratées, la microstructure, la résistance en compression et même la durabilité; les nombreux essais réalisés permettront d'établir un portrait global de l'utilisation du GO dans les bétons à base de ciment.

Les variables manipulées (liant binaire avec laitier de haut fourneau; dispersion de la solution de GO; superplastifiant; rapport eau/liant) permettront de déterminer la manière optimale d'utiliser le GO dans les matériaux à base de ciment. Finalement, il sera possible de savoir s'il

est avantageux d'utiliser des bétons modifiés à l'oxyde de graphène en les comparant à des mélanges typiquement utilisés au Québec et ailleurs au Canada.

CHAPITRE 3

PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Le chapitre 3 présente d'abord les résultats de manipulations qui ont permis de choisir un superplastifiant adéquat pour la réalisation de la suite du projet de recherche. Ensuite, les résultats obtenus et l'analyse pour les trois niveaux d'échelle de l'étude sont présentés.

Choix du superplastifiant et interactions SP-GO

Les manipulations, lors d'une première tentative de fabrication de béton, ont révélé qu'il existe une incompatibilité entre certains superplastifiants et l'oxyde de graphène. C'est le cas du superplastifiant A, qui une fois en contact avec la dispersion d'oxyde de graphène, rendait la pâte de ciment extrêmement rigide et le béton difficile à malaxer. Cette interaction a été remarquée pendant le malaxage d'un béton de type XIII où une quantité plus importante d'adjuvant était nécessaire. La Figure 3.1 montre l'effet qu'a eu l'oxyde de graphène sur la consistance du béton à l'état frais, ne le rendant aucunement malléable. Afin de mieux comprendre cette interaction, la dispersion d'oxyde de graphène a seulement été mélangée avec l'adjuvant. Il en est résulté une coagulation entre les chaînes de polycarboxylates et l'oxyde de graphène menant à un dépôt au fond de la solution (Figure 3.2 a). Filtré sous vide avec un entonnoir Buchner et un filtre de 3 µm, il a été possible de recueillir l'agglomération, signifiant ainsi que la taille des particules n'était plus de l'ordre du nanomètre (Figure 3.2 b). Pour ce qui est du SP B, également à base de polycarboxylate, aucune interaction nuisible n'a été remarquée. Ainsi, l'adjuvant B a été utilisé pour l'ensemble des essais de la recherche.



Figure 3.1 Allure du béton à la suite de l'interaction SP-GO

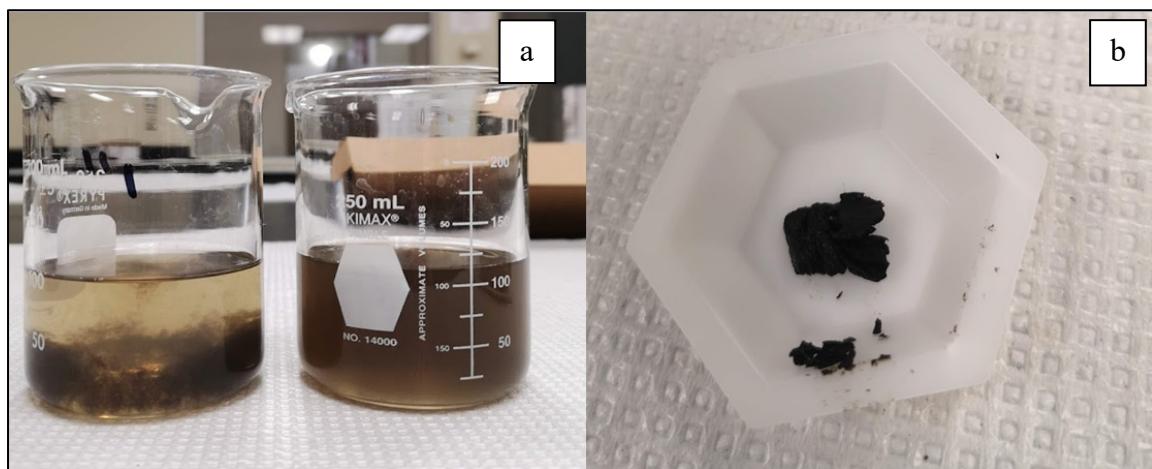


Figure 3.2 a) Bécher de gauche : agglomération des particules de GO et de SP, bécher de droite : bonne dispersion des nanoparticules, b) Filtrat de particules de GO-SP

Présentation des résultats des essais sur pâtes

La section suivante présente les résultats des essais menés sur les pâtes cimentaires. Les courbes de taux de chaleur dégagé, de chaleur totale, les résultats de l'analyse thermogravimétrique, ainsi que les images obtenues au MEB sont présentés.

3.1.1 Résultats des essais de calorimétrie

Avant d'étudier l'effet du GO sur les différents mélanges de pâtes, il est important d'évaluer l'effet des principales variables manipulées, soit le type de liant, le rapport E/L et le superplastifiant sur les courbes de chaleur dégagée et de chaleur d'hydratation cumulée.

Les résultats de la Figure 3.3 montrent la forme typique des courbes de taux de chaleur d'hydratation pour des liants hydrauliques. La période de dormance, le pic d'hydratation des C₃S et celui des C₃A sont bien observables. En étudiant l'allure générale des courbes, il est possible de séparer les douze courbes en six différents groupes, selon le type de liant et l'ajout ou non de superplastifiant. Le groupe représenté par la couleur bleue correspond à toutes les pâtes de ciment GU sans superplastifiant, tandis que les bleus pointillés représentent celles avec le superplastifiant. Il en est de même pour les courbes vertes qui sont les échantillons composés du liant binaire avec laitier. Finalement, les lignes orange sont les pâtes avec un liant binaire avec fumée de silice. En comparant les différentes courbes, il est possible d'observer que l'utilisation d'ajouts cimentaires dans les pâtes vient réduire la hauteur de pic de taux de chaleur dégagée et que l'utilisation de superplastifiant vient retarder le maximum d'hydratation.

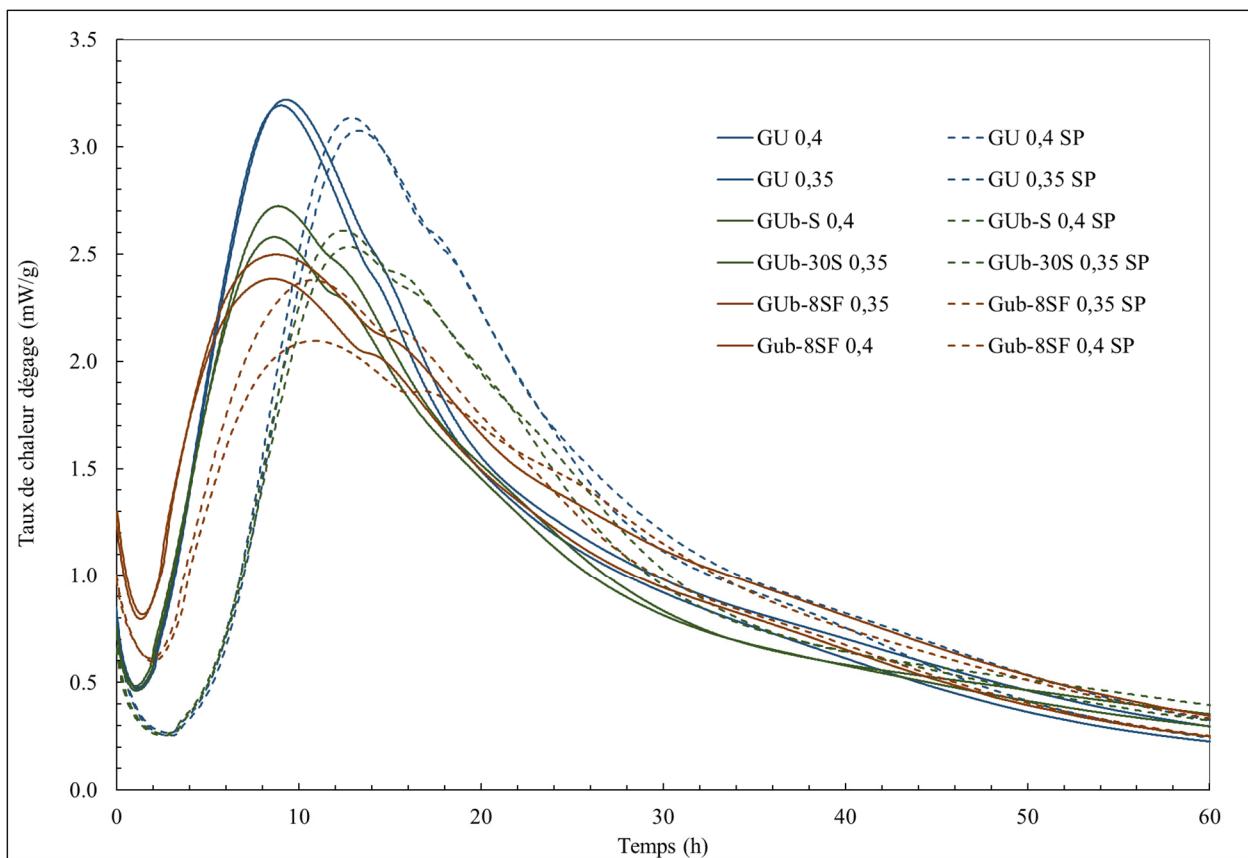


Figure 3.3 Taux de chaleur dégagée (mW/g) selon le temps en heures pour les 12 mélanges sans GO

Il est également possible de distinguer six groupes pour le graphique de la chaleur cumulée d'hydratation (Figure 3.4). Cette fois, c'est le type de liant et le rapport E/L qui contrôlent l'allure générale des courbes. Les courbes pleines de couleur bleue correspondent aux mélanges GU avec un rapport E/L de 0,4, alors que celles en bleues pointillées sont avec un rapport E/L de 0,35. Les courbes en vert et vert pointillé correspondent aux liants Gub-30S avec un rapport de 0,40 et de 0,35, respectivement. Finalement, les courbes en orange et orange pointillée sont les mélanges avec le liant Gub-8SF avec un rapport E/L de respectivement 0,40 et 0,35. À première vue, il est possible de constater qu'un plus faible rapport E/L vient réduire la chaleur d'hydratation cumulée. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'il n'y ait pas suffisamment d'eau disponible pour l'hydratation complète du liant (Scrivener et coll. 2015b). Il advient également que l'utilisation de laitier et de fumée de silice vient réduire la chaleur cumulée des pâtes. Ce phénomène est principalement attribué à la nature pouzzolanique de la

fumée de silice et à la nature hydraulique latente du laitier (Lothenbach et coll. 2011; Matthes et coll. 2018).

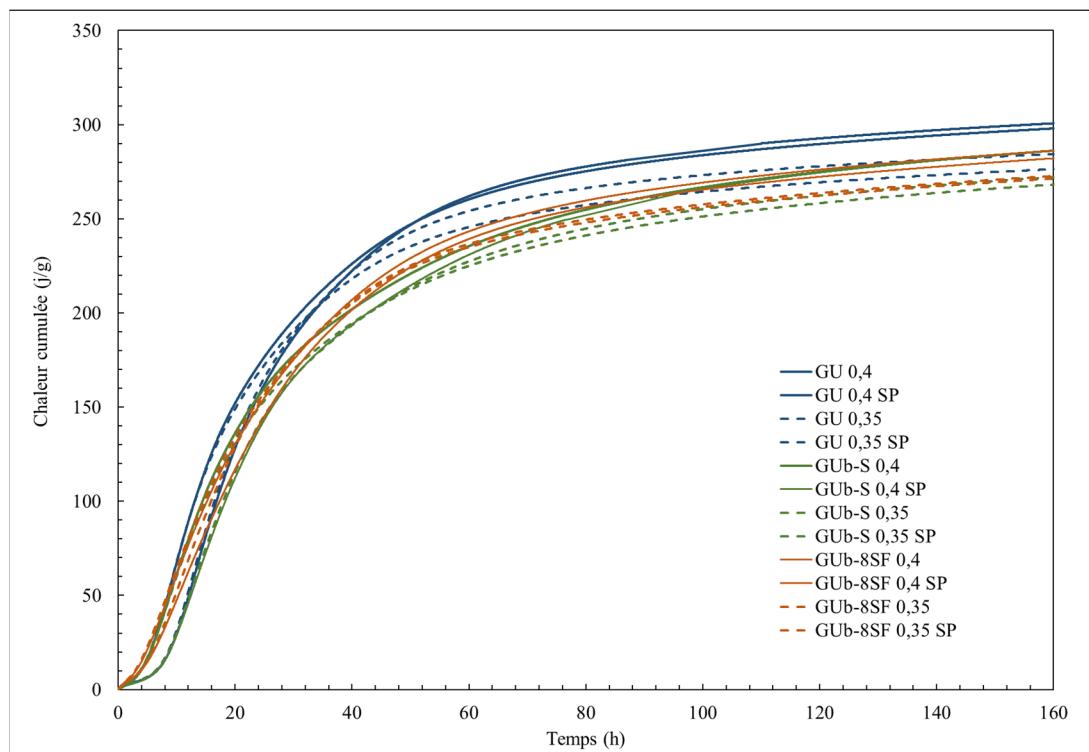


Figure 3.4 Chaleur cumulée en j/g pour les 12 mélanges sans GO

Afin de faciliter la présentation des résultats et pour mieux comprendre l'effet du GO sur l'hydratation du liant, les 36 essais ont été séparés par type de liant et en fonction du rapport E/L. Ainsi, six graphiques pour le taux de chaleur dégagé en mW/g et six graphiques pour la chaleur d'hydratation cumulée en j/g sont tracés. Pour les graphiques du taux de chaleur dégagé, l'axe des abscisses a également été réduit à 60 heures pour obtenir une meilleure résolution des différents pics.

La Figure 3.5 et la Figure 3.6 présentent les mélanges de types GU avec un rapport E/L de 0,40. Premièrement, comme attendu l'utilisation de superplastifiant dans le mélange vient retarder la prise du ciment d'environ 3,5 heures. Ces résultats sont en accord avec la littérature en ce qui a trait à l'effet des superplastifiants à base de polycarboxylate sur la prise

du ciment. Ce retard dans la réaction serait le résultat d'une chélation formée dans la pâte entre les ions Ca^{2+} et l'adjuvant. Cette interaction contribuerait à réduire la concentration en Ca^{2+} , empêchant ainsi la nucléation des phases solides et l'hydratation des produits de réaction menant à un retard dans la réaction (Zhang et coll. 2010).

L'ajout d'oxyde de graphène et d'oxyde de graphène préalablement dispersé par sonication ne semble pas affecter de manière significative le maximum de chaleur d'hydratation des mélanges sans adjuvants. Lorsque combiné avec du superplastifiant, le mélange GU 0,4 SP GO+, paraît montrer un pic plus important que le mélange GU 0,4 SP, avec respectivement, 3,21 mW/g contre 3,07 mW/g. Il est également observé que le deuxième pic d'hydratation, qui correspond à l'hydratation des C₃A, semble amplifié et plus distinguable par l'ajout de GO et de superplastifiant.

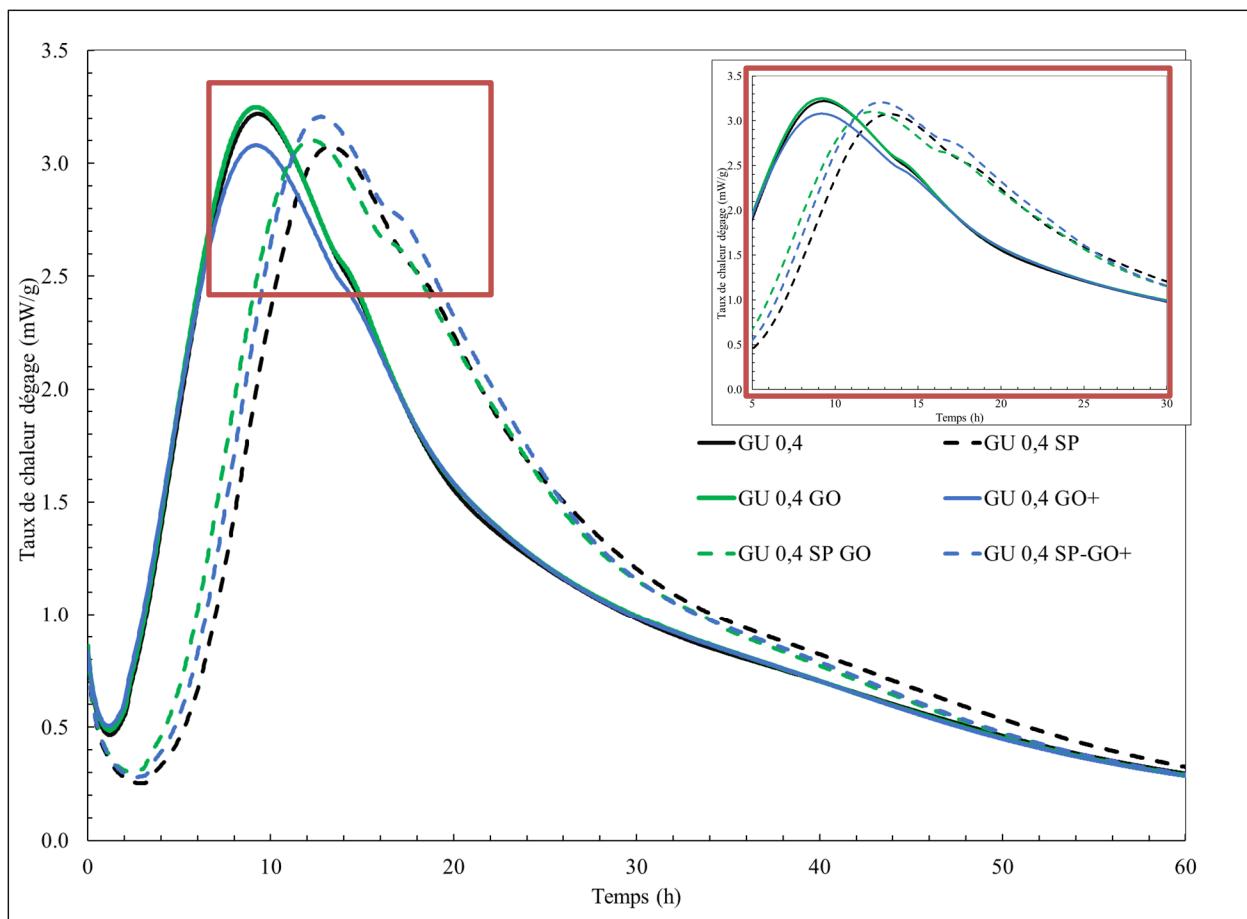


Figure 3.5 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,4

Pour le graphique de la chaleur cumulée de la Figure 3.6, il est observé que l'ajout de superplastifiant vient retarder le gain de chaleur d'hydratation des mélanges GU 0,4 SP, GU 0,4 SP-GO et GU 0,4 SP-GO+ (courbes en pointillé). À partir de 28 heures jusqu'à 38 heures d'hydratation, tous les mélanges semblent avoir libéré la même quantité de chaleur. Au-delà de 38 heures, la chaleur libérée par les mélanges avec l'oxyde de graphène et le superplastifiant dépasse celle de tous les autres mélanges. Il advient également que le mélange avec sonication du GO (GU 0,4 SP-GO+) est celui qui montre la plus grande chaleur cumulée après 160 heures. Le Tableau 3.1 présente les valeurs de chaleur d'hydratation à 160 heures pour les six mélanges.

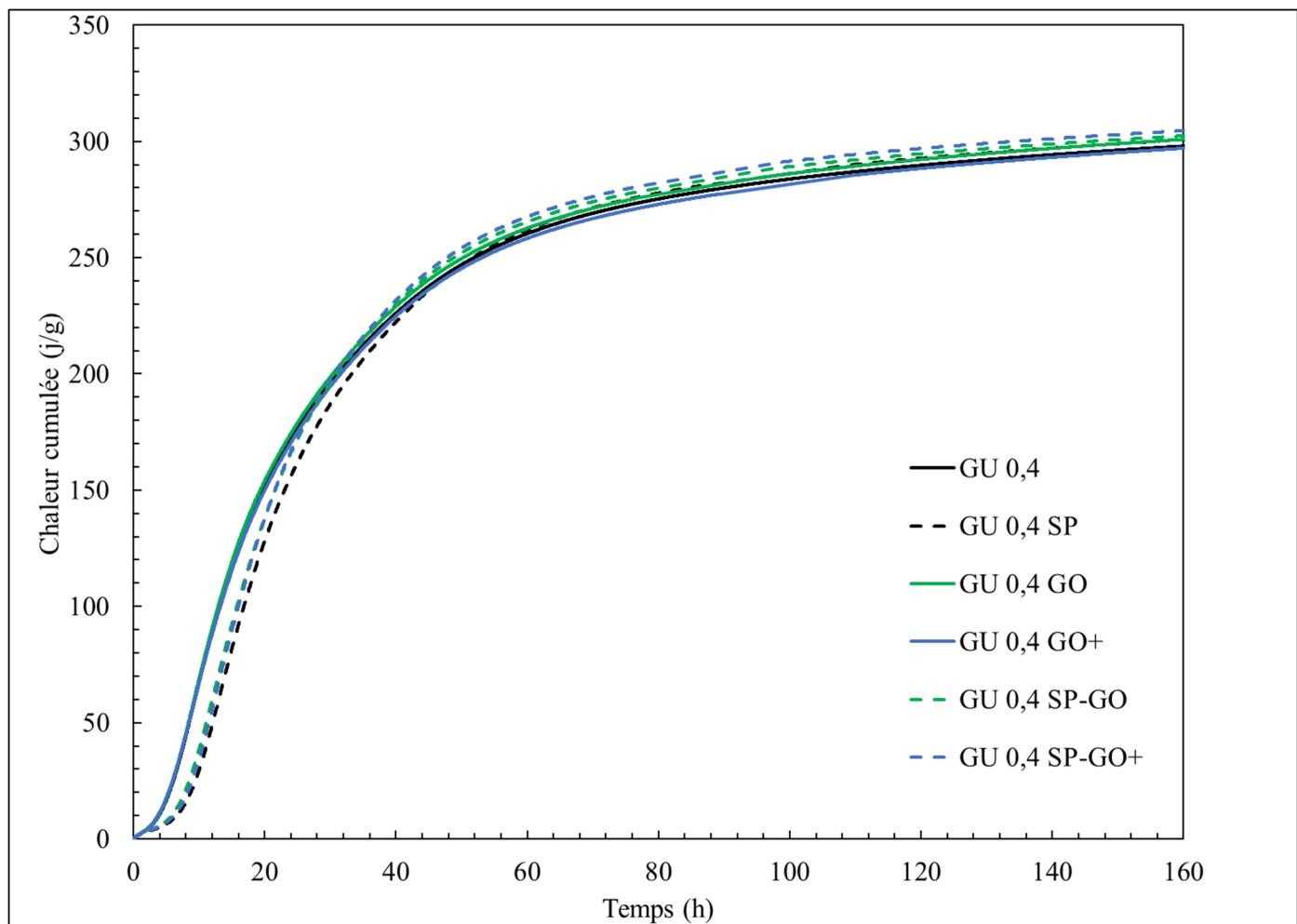


Figure 3.6 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,4

Tableau 3.1 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type GU avec un rapport E/L de 0,4

Mélange	Chaleur d'hydratation à 160 heures en J/g
GU	299,3
GU GO	302,2
GU SP	302,0
GU GO+	298,5

GU SP-GO	303,6
GU SP-GO+	305,8

Pour les échantillons de ciment GU avec un rapport E/L de 0,35. Les mêmes tendances que pour les mélanges précédents sont observées. En effet, l'ajout de superplastifiant vient décaler les courbes vers la droite, le GU 0,35 SP étant le plus retardé et les pics d'hydratation des mélanges GU SP-GO et GU SP-GO+ semblent légèrement supérieurs au SP à lui seul. De plus, les pics d'hydratation des C₃A pour les mélanges GU 0,35 SP-GO et GU 0,35 SP-GO+ sont amplifiés. Le deuxième maximum d'hydratation pour ces mélanges semble cependant être plus intense que pour les courbes des pâtes avec un rapport E/L plus élevé.

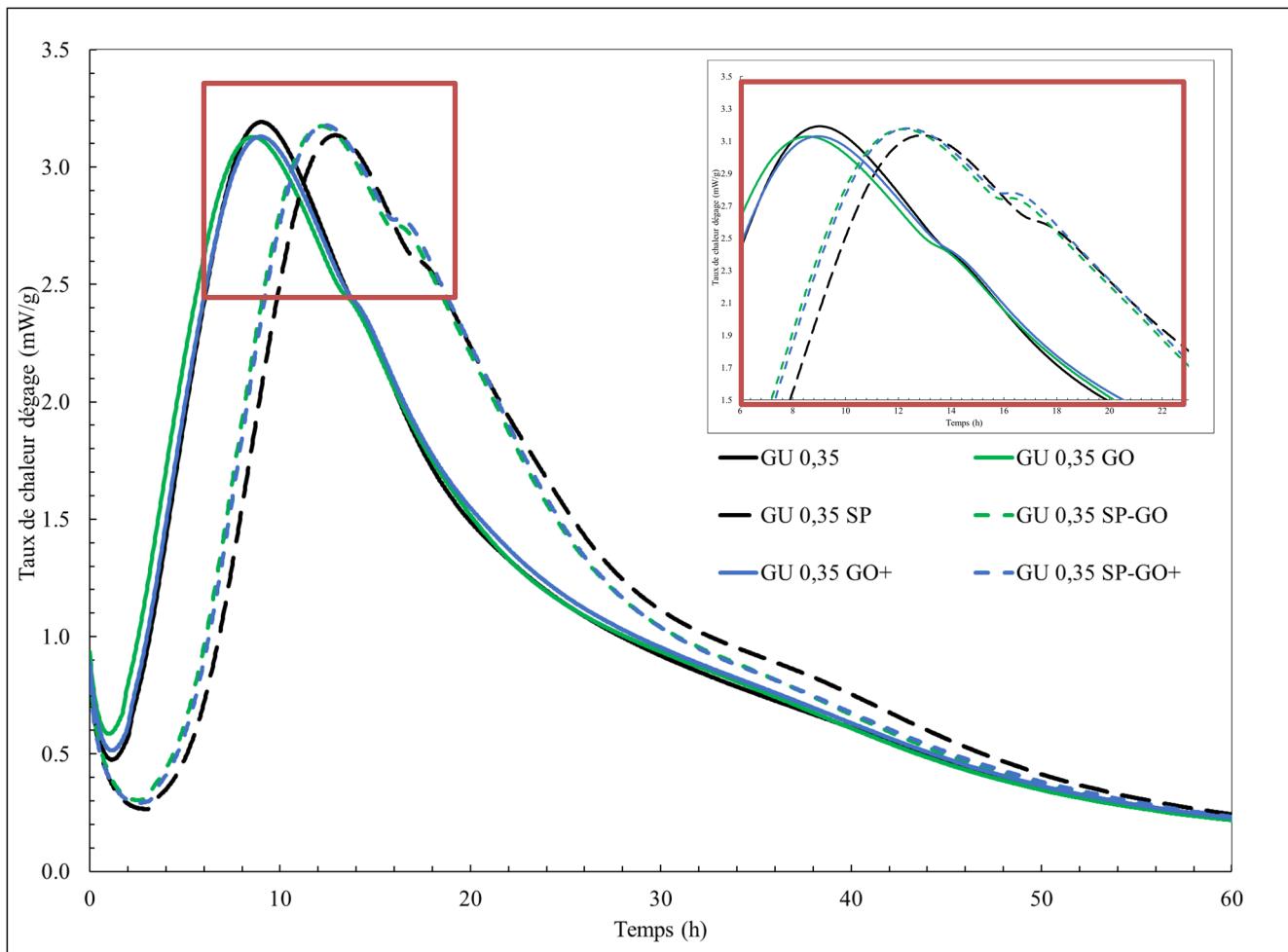


Figure 3.7 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,35

Encore une fois, tout comme pour les mélanges 0,40, les courbes de chaleur cumulée de la Figure 3.8 montrent que l'ajout de superplastifiant aux mélanges GU 0,35 SP, GU 0,35 SP-GO et GU 0,35 SP-GO+ vient retarder le gain de chaleur d'hydratation (courbes en pointillé). À partir d'environ 32 heures, ces mêmes mélanges commencent à dépasser les mélanges sans adjuvants, en termes de chaleur totale. Les valeurs de chaleur en J/g à 160 h sont présentées au Tableau 3.2.

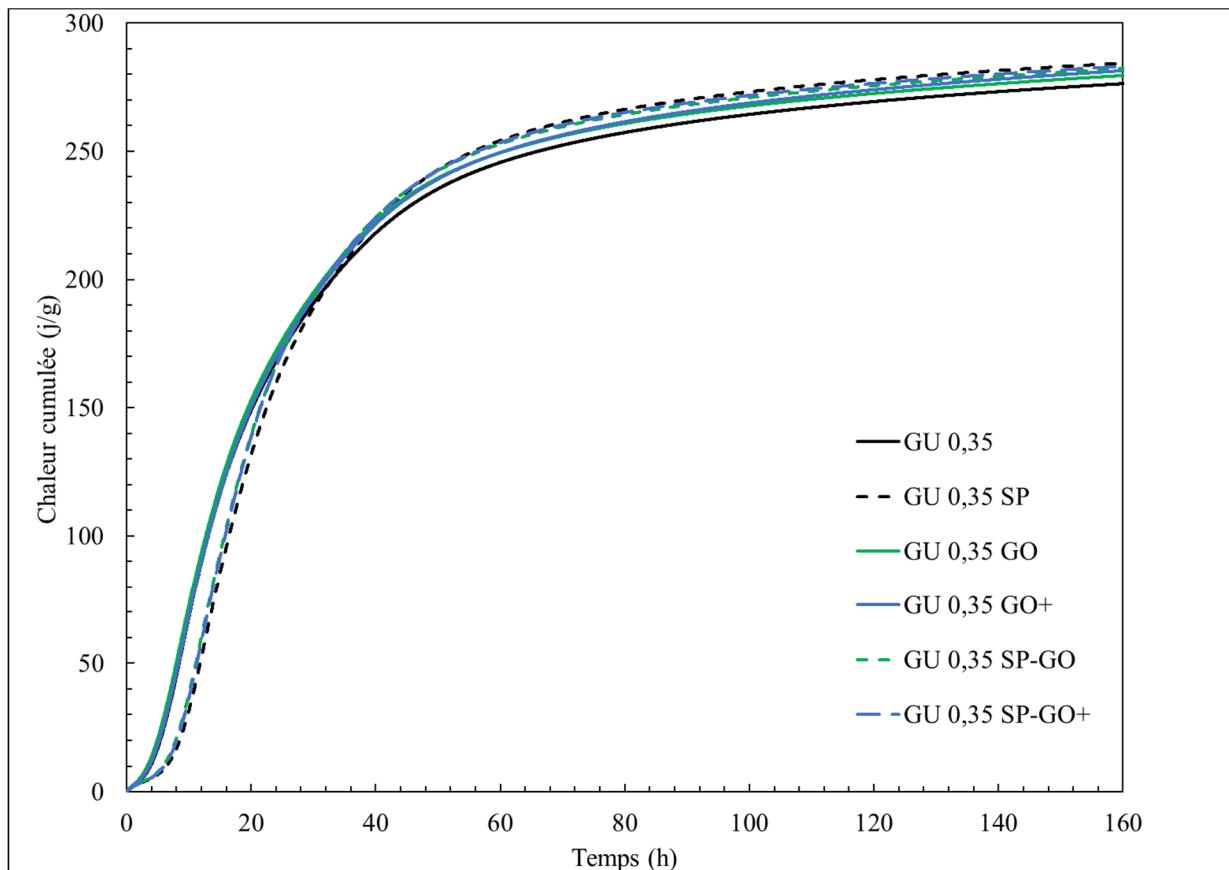


Figure 3.8 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges GU avec un rapport E/L de 0,35

Tableau 3.2 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type GU avec un rapport E/L de 0,35

Mélange	Chaleur d'hydratation à 160 heures en J/g
GU	277,5
GU GO	280,6
GU SP	285,3
GU GO+	282,6
GU SP-GO	283,3
GU SP-GO+	284,2

Les mêmes graphiques et tableaux sont montrés comme précédemment, mais cette fois-ci pour les mélanges avec un liant binaire composé de 30 % de laitier ils sont présentés aux Figure 3.9 à 3.12. Il en ressort essentiellement les mêmes observations que pour les mélanges de GU. L'ajout de superplastifiant vient déplacer les pics vers la droite, le pic des C₃A est amplifié pour les mélanges avec SP et GO et plus le rapport E/L est faible plus le 2^e maximum est important. De plus, pour les échantillons comportant du SP, ceux avec du GO+ montrent un maximum modérément plus haut que le mélange avec seulement du SP. Il ne semble pas y avoir de synergie visible ou d'interaction entre le GO et le laitier qui affecte de manière considérable l'allure des courbes.

Finalement, les Tableau 3.3 et Tableau 3.4 montrent que les mélanges qui présentent la plus grande chaleur d'hydratation à 160 heures sont les mélanges avec le superplastifiant, soit le Gub-30S SP-GO pour la série 0,40 et les Gub-30S SP-GO+ et Gub-30S SP pour la série 0,35.

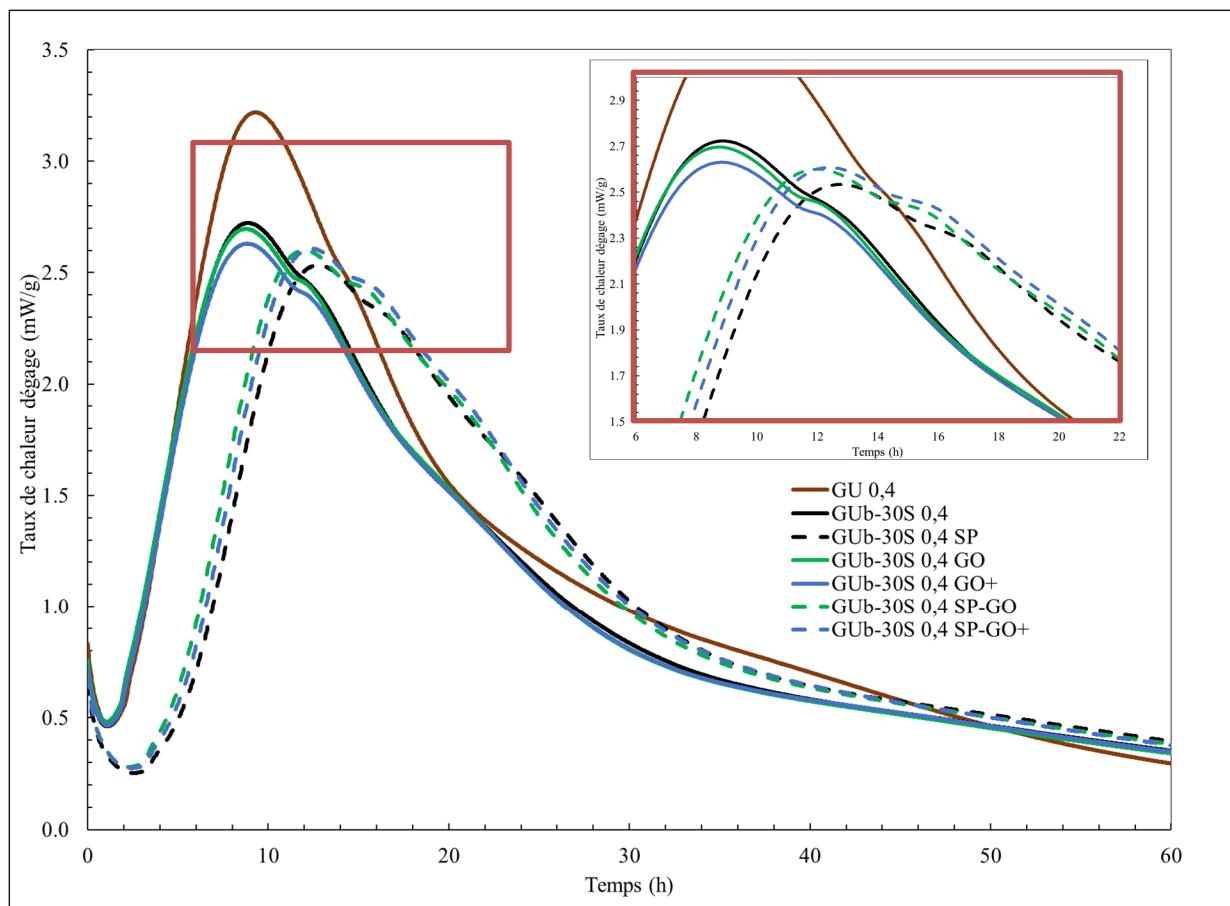


Figure 3.9 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,40

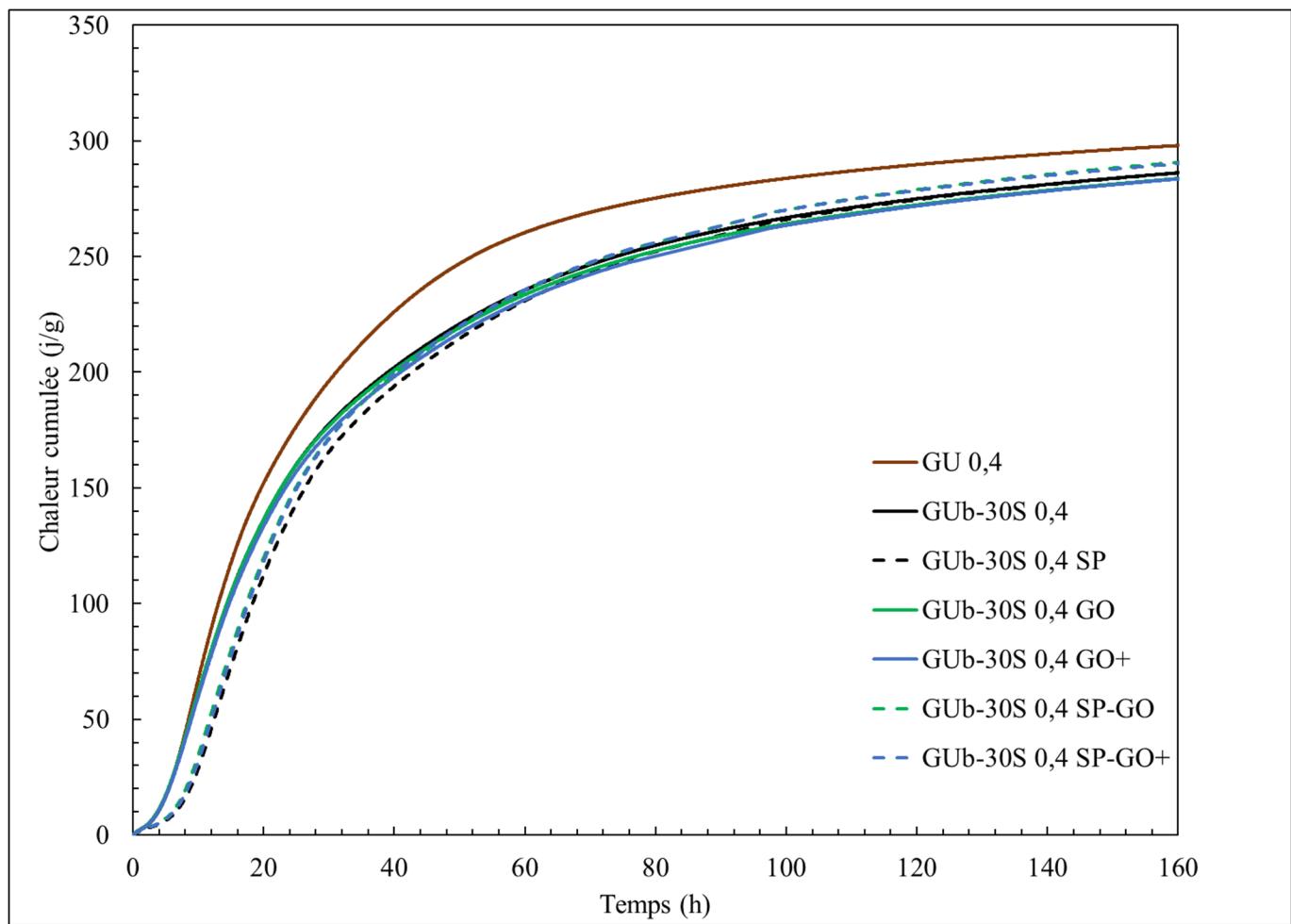


Figure 3.10 : Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,40

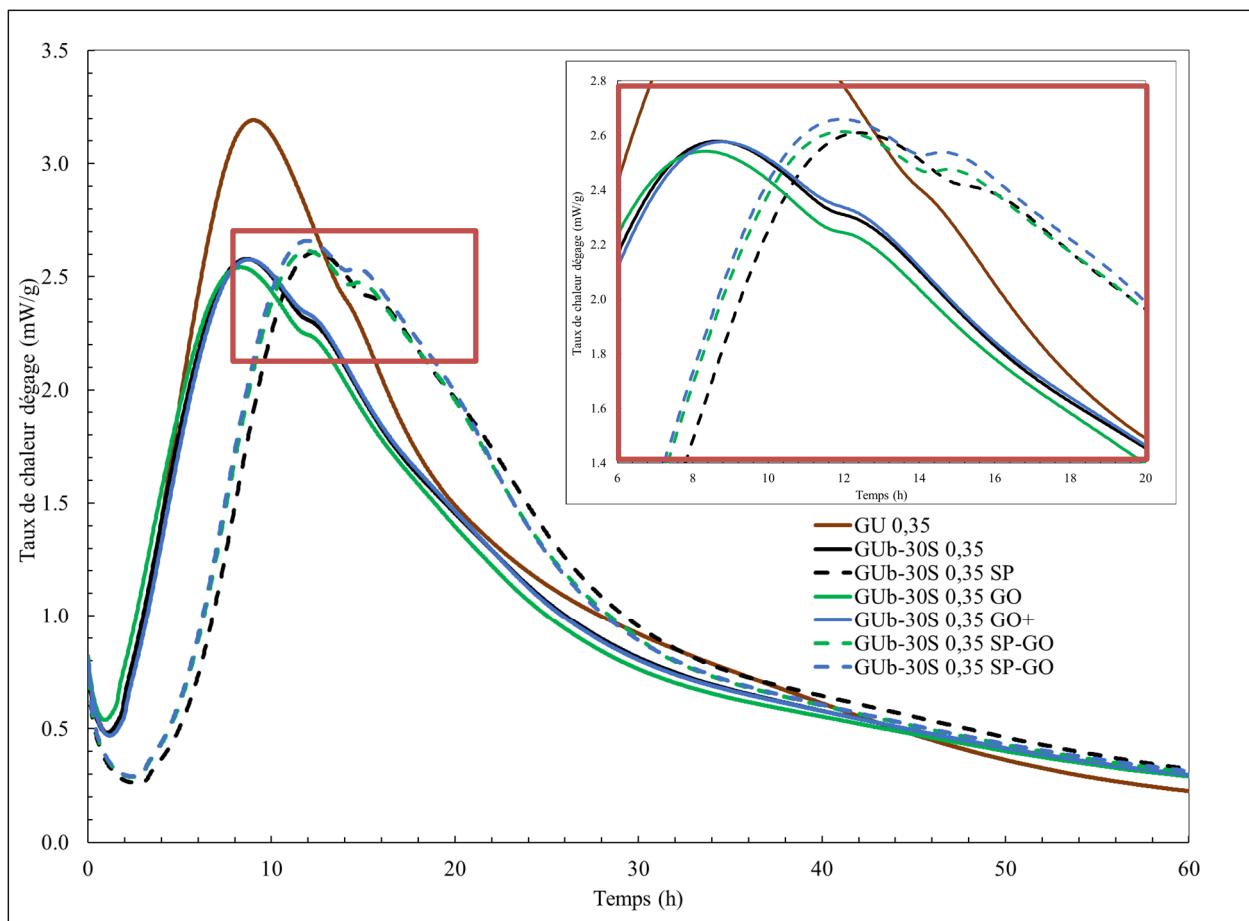


Figure 3.11 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,35

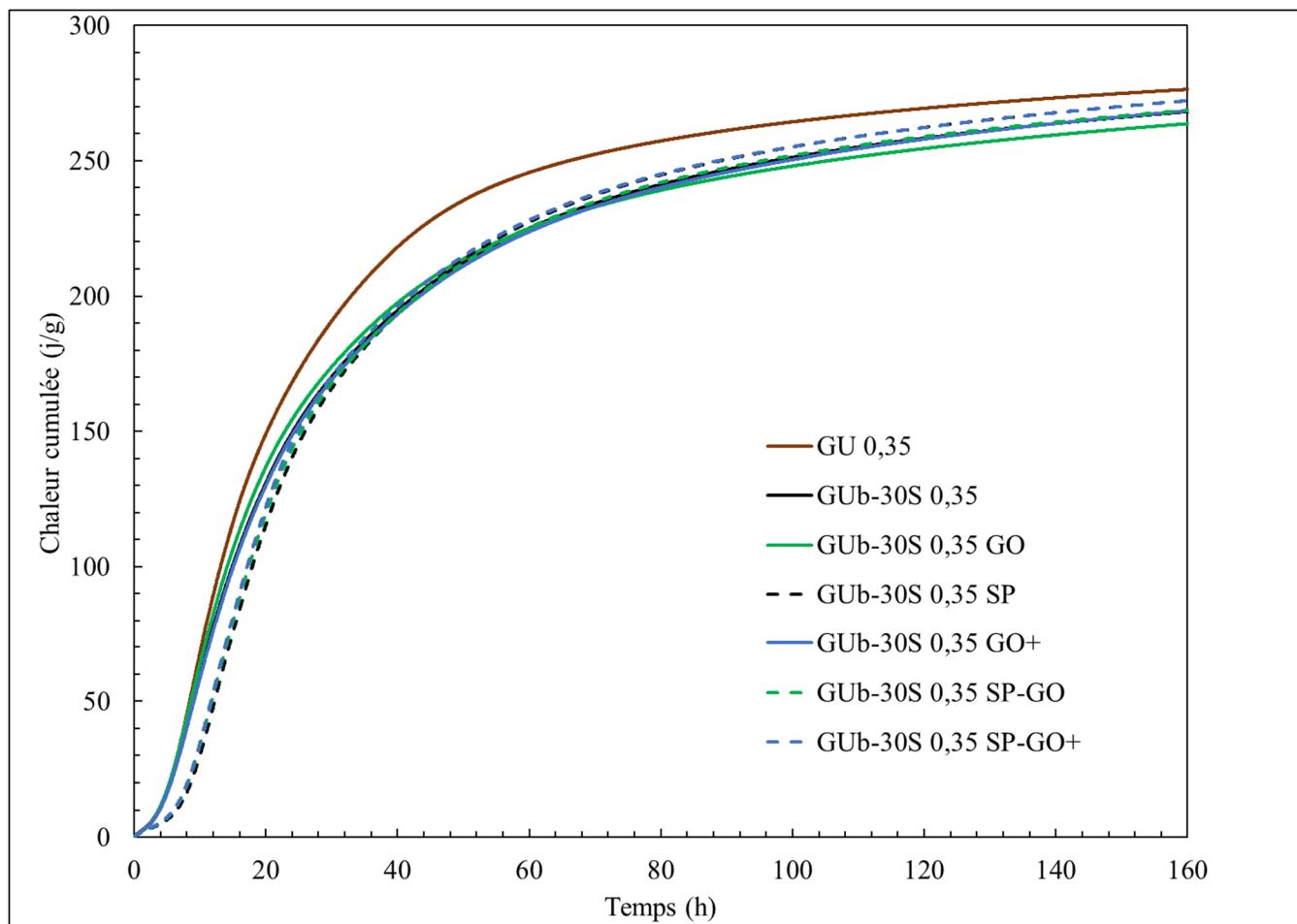


Figure 3.12 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-30S avec un rapport E/L de 0,35

Tableau 3.3 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type Gub-30S avec un rapport E/L de 0,4

Mélange	Chaleur d'hydratation à 160 heures en J/g
Gub-30S	287,9
Gub-30S GO	285,5
Gub-30S SP	287,9
Gub-30S GO+	285,3
Gub-30S SP-GO	292,5
Gub-30S SP-GO+	291,9

Tableau 3.4 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de type Gub-30S avec rapport E/L de 0,35

Mélange	Chaleur d'hydratation à 160 heures en J/g
Gub-30S	269,7
Gub-30S GO	265,1
Gub-30S SP	273,7
Gub-30S GO+	270,1
Gub-30S SP-GO	270,2
Gub-30S SP-GO+	273,7

Finalement, les résultats des mélanges avec un liant binaire composé de 8 % de fumée de silice sont présentés aux Figure 3.13 à 3.16. Il en ressort essentiellement les mêmes observations que pour les mélanges de GU et de Gub-30S. L'ajout de superplastifiant apporte un effet retardateur et le pic des C₃A est amplifié pour les mélanges 0,35 SP-GO/GO+. De plus, pour les échantillons comportant du SP, ceux qui contiennent du GO+ présentent un dégagement de chaleur plus important avec un pic de plus grande amplitude que le mélange avec seulement du SP. Il ne semble pas y avoir de synergie visible ou d'interaction entre le GO et la fumée de silice qui affecte de manière significative l'allure des courbes.

Finalement, le Tableau 3.5 montre que le mélange qui présente la plus grande chaleur d'hydratation à 160 heures est le Gub-8SF 0,4 GO. Le Tableau 3.6 présente les mélanges avec un rapport E/L de 0,35, pour cette série et le Gub-8SF SP-GO est celui qui montre la plus grande chaleur d'hydratation cumulée.

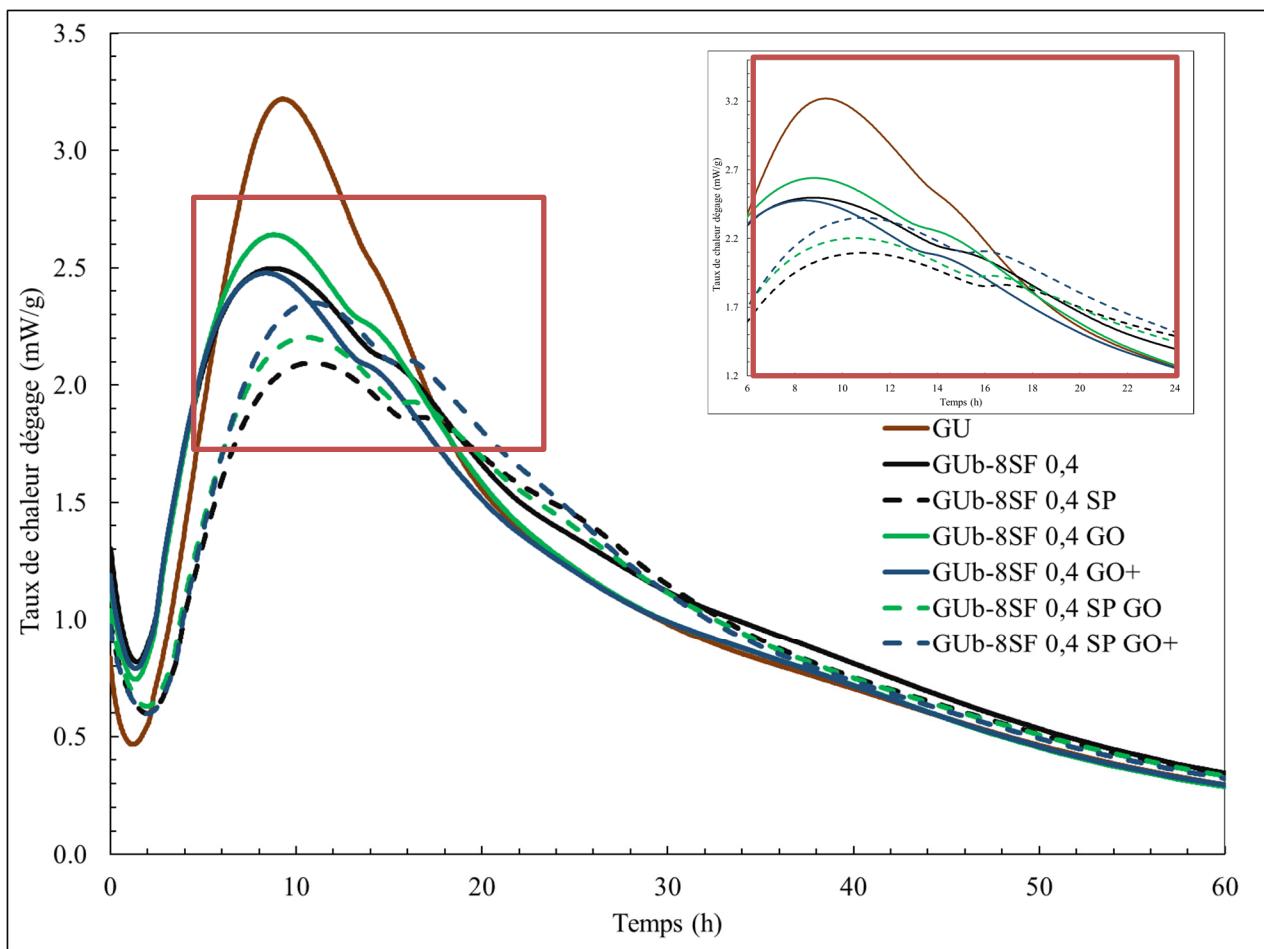


Figure 3.13 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,40

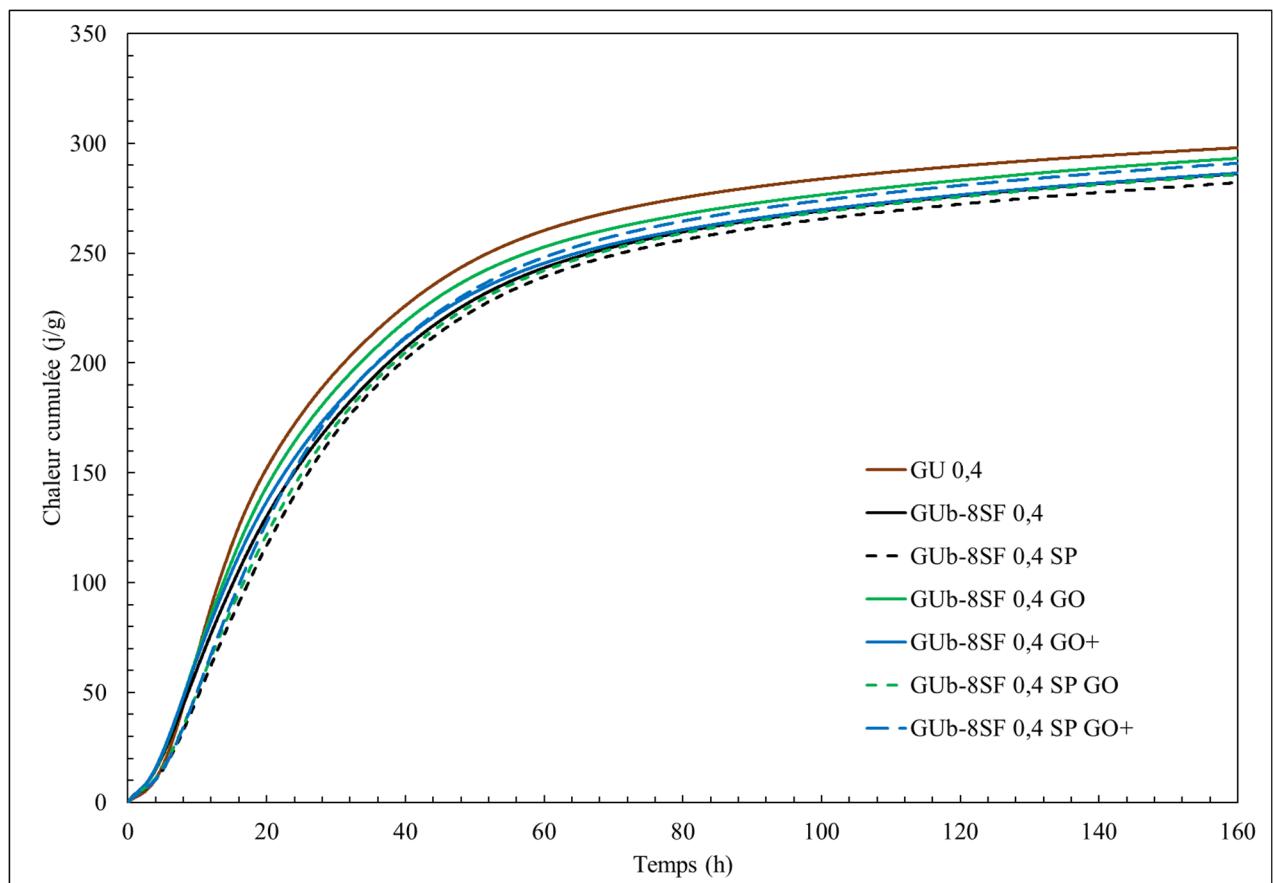


Figure 3.14 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,40

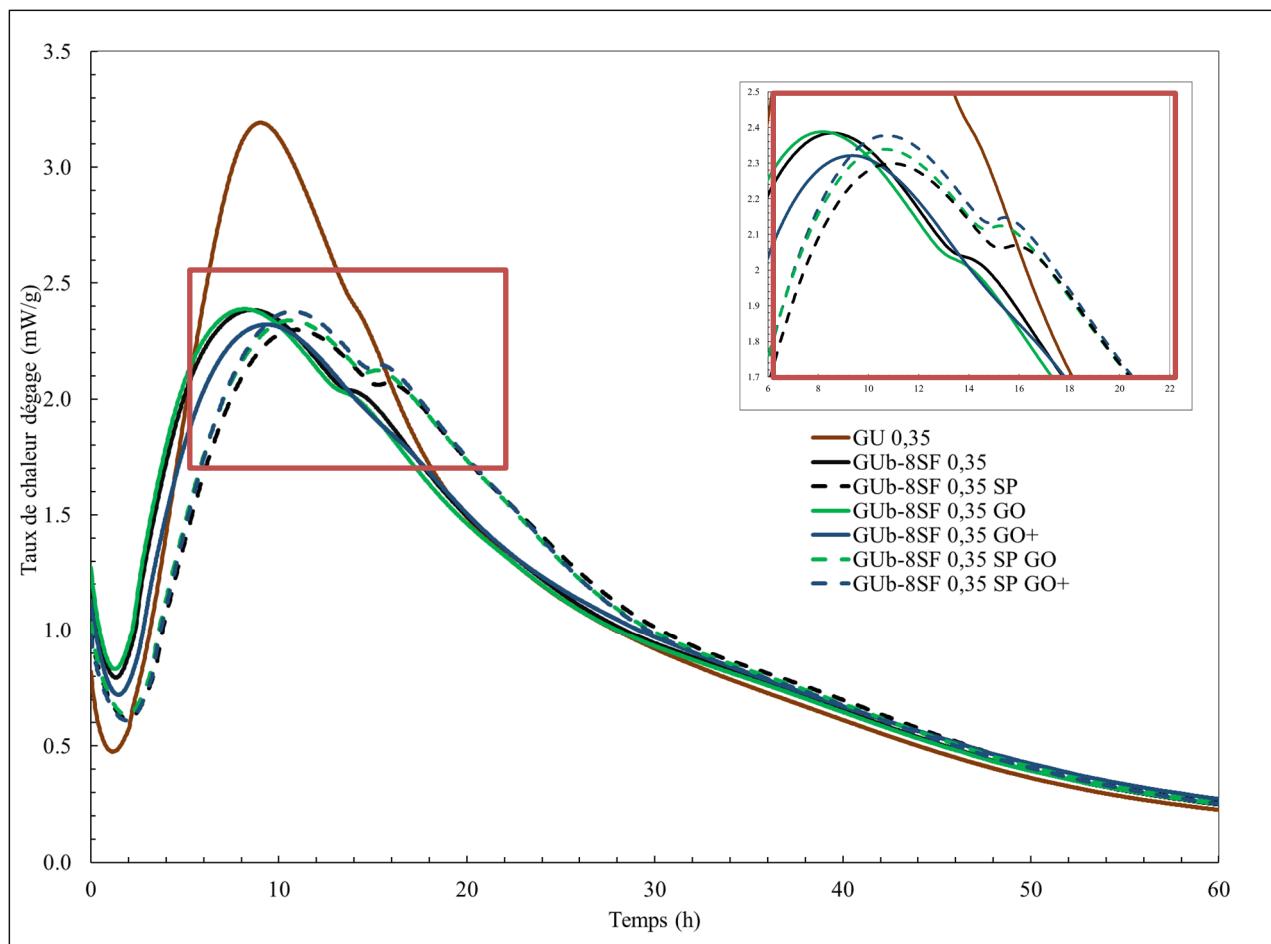


Figure 3.15 Taux de chaleur dégagée en mW/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,35

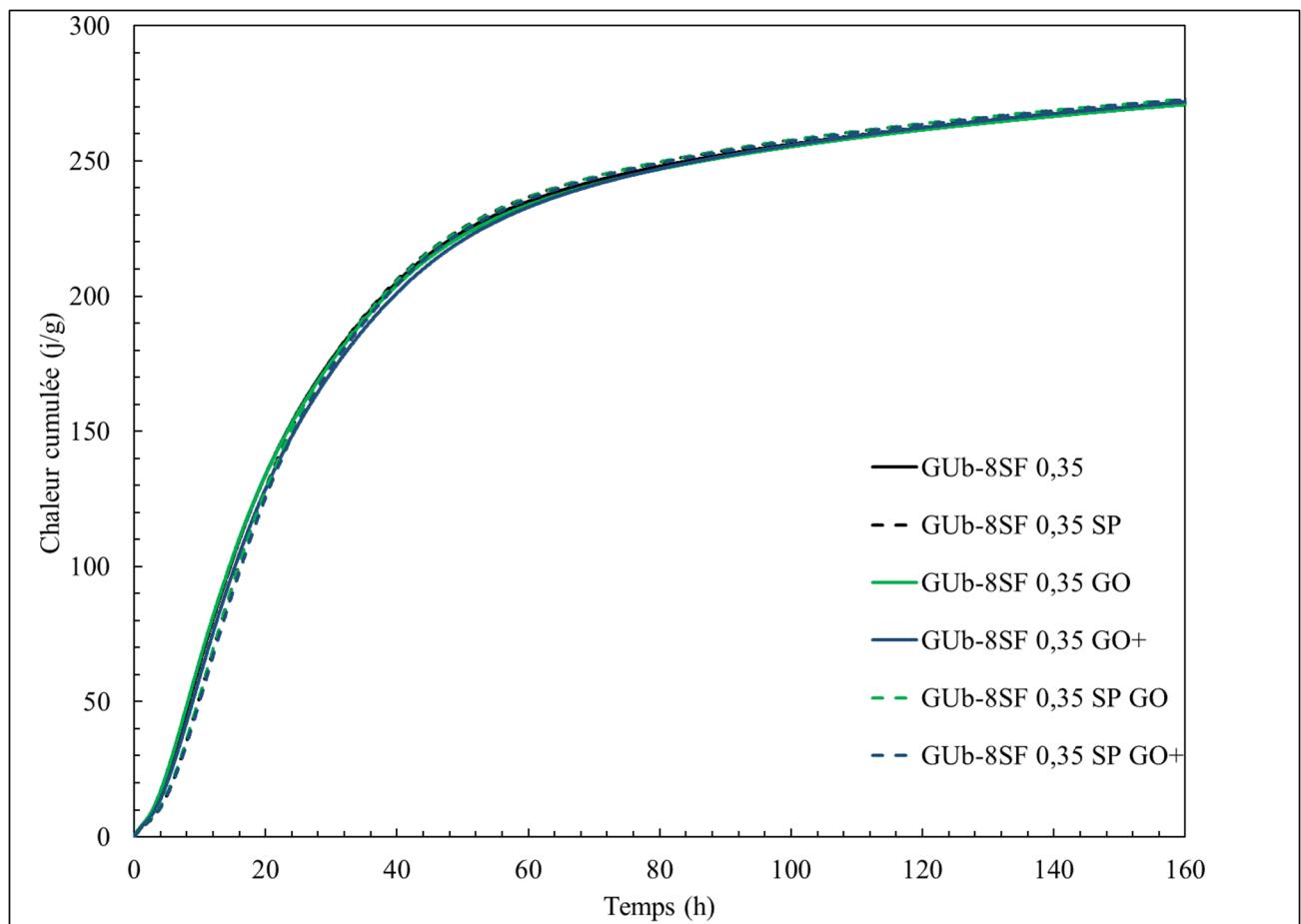


Figure 3.16 Chaleur cumulée en j/g en fonction du temps en heures pour les mélanges Gub-8SF avec un rapport E/L de 0,35

Tableau 3.5 Chaleur d'hydratation cumulée pour les mélanges de GUB-8SF avec un rapport E/I de 0,4

Mélange	Chaleur d'hydratation à 160 heures en J/g
Gub-8SF	287,8
Gub-8SF GO	294,7
Gub-8SF SP	283,7
Gub-8SF GO+	288,1
Gub-8SF SP-GO	287,3
Gub-8SF SP-GO+	292,5

Tableau 3.6 Chaleur d’hydratation cumulée pour les mélanges de Gub-8SF avec un rapport E/l de 0,35

Mélange	Chaleur d’hydratation à 160 heures en J/g
Gub-8SF	272,9
Gub-8SF GO	272,3
Gub-8SF SP	274,2
Gub-8SF GO+	273,3
Gub-8SF SP-GO	274,3
Gub-8SF SP-GO+	274,1

3.1.2 Analyse des résultats d’essais de calorimétrie

Pour les essais de calorimétrie, l’effet du GO et de la méthode de dispersion du GO a été étudié sur des pâtes de ciment GU et de ciment GU composé avec 30 % de laitier. Des rapports E/L de 0,40 et de 0,35 ont également été utilisés. Tel qu’observé sur la Figure 3.3 et Figure 3.4, il advient que le type de liant, le rapport E/L et l’utilisation de superplastifiant sont les paramètres qui ont un plus grand effet sur l’allure des courbes de taux de chaleur dégagée (mW/g) et de chaleur d’hydratation (J/g). L’influence théorique résultant de la manipulation de ces variables a bel et bien été observée dans les graphiques. L’effet du GO s’est montré quant à lui plus discret, d’où la nécessité d’avoir séparé les courbes par type de liant et par rapport à E/L.

L’effet du GO rapporté dans la littérature peut, dans une certaine mesure, être identifié dans les résultats obtenus. En effet, il advient que le taux de dissolution du ciment est augmenté, que la prise est accélérée, que la chaleur d’hydratation est plus importante et que l’hydratation des C₃A est affectée (Lu et coll. 2017; Meng et coll. 2021). Toutefois, loin de montrer des différences frappantes avec les mélanges témoins, les mélanges avec GO ont certaines particularités. Il a d’abord été observé que le taux de chaleur dégagée pouvait être légèrement augmenté par l’ajout de GO+, particulièrement pour les mélanges avec SP où les mêmes tendances ont été perçues dans les six graphiques. Cette conclusion ne peut toutefois pas être

validée pour les mélanges sans SP. En effet, sans superplastifiant, les résultats n'ont pas montré que le GO pouvait contribuer d'une certaine manière à modifier l'hydratation des pâtes cimentaires.

La particularité la plus notable de l'ajout du GO est la forme du pic d'hydratation des aluminaux de calcium, qui est amplifiée par l'ajout d'oxyde de graphène. Ce phénomène est observé sur les pâtes de liant binaire et les pâtes de ciment GU et est plus important lorsque le GO est dispersé avec du superplastifiant. Il est également plus prononcé dans les mélanges avec un rapport E/L plus faible, où la quantité de GO par volume de pâte est plus importante. Cette occurrence peut être attribuée au niveau de la sous-saturation du C₃A et du gypse résultant de l'introduction du GO dans le mélange. Les groupes fonctionnels du GO réagissant avec le Ca²⁺ permettent de réduire la concentration de Ca²⁺ dans la solution poreuse, facilitant ainsi la dissolution des C₃A (Kang et coll. 2020). En faisant un parallèle avec l'effet filler, un autre phénomène pourrait expliquer ces résultats. En effet, des ressemblances peuvent être tirées entre les résultats obtenus et certaines études menées sur l'utilisation de poudre de quartz et de calcaire comme filler et sur l'effet filler des ajouts cimentaires. L'augmentation du maxima des aluminaux liés à l'utilisation de ces fillers est associée à l'effet de nucléation et à la surface spécifique de ces matériaux, qui contribuent à accélérer et à amplifier l'hydratation des composantes du ciment (Zunino et Scrivener 2019). Il est donc possible que les maximums de C₃A soient affectés par l'effet filler du GO.

Par exemple, lorsque les résultats des mélanges de liants composés avec laitier (Gub-30S) sont normalisés par rapport à un gramme de ciment, cet effet filler est bien visible. La Figure 3.17 montre que le taux de chaleur et la chaleur cumulée sont augmentés par la présence de laitier dans le mélange (courbes en vert). Le maxima des aluminaux se voit également amplifié par l'ajout cimentaire. L'effet du GO observé dans les essais de calorimétrie est probablement une faible manifestation du phénomène de nucléation.

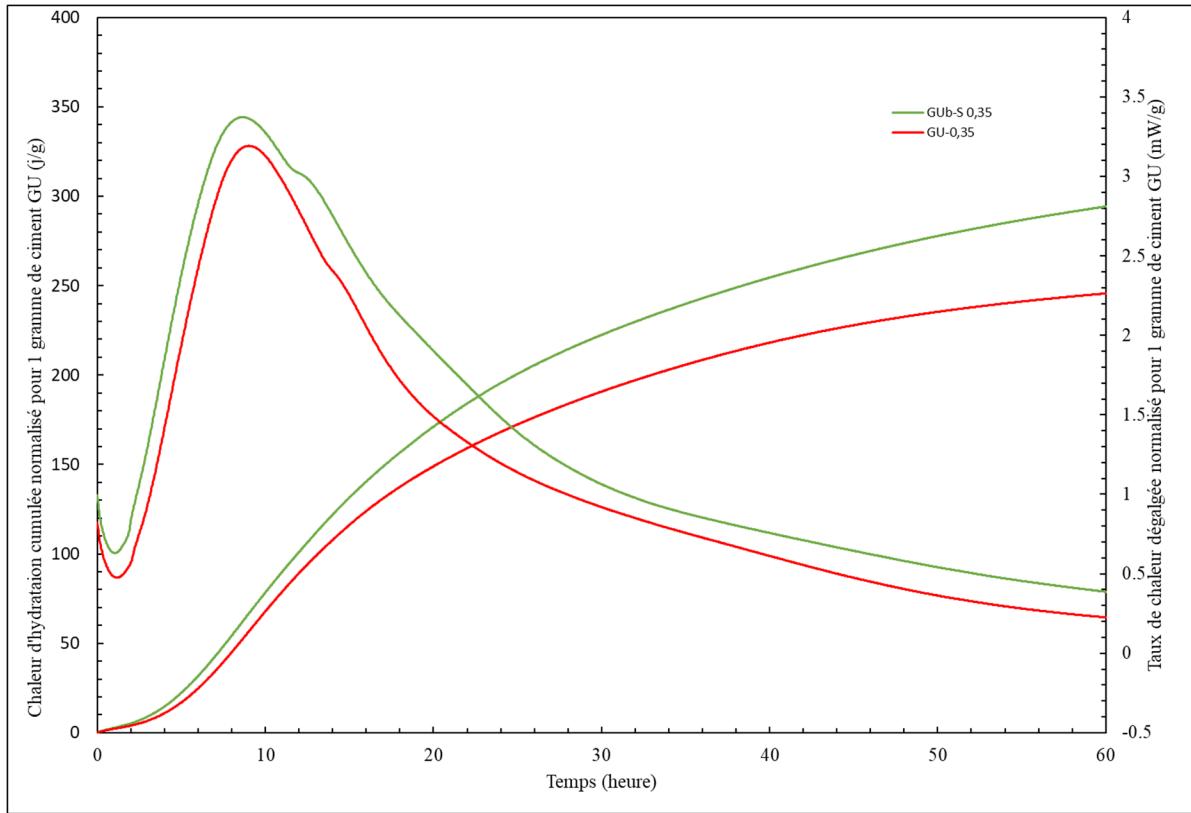


Figure 3.17 Chaleur d'hydratation cumulée en j/g et taux de chaleur dégagée en mW/g normalisé à 1 g de ciment Portland

Ensuite, lorsque combinées avec du superplastifiant, les courbes des mélanges avec GO et GO + semblent légèrement être déplacées vers la gauche. Puisqu'il est documenté que l'oxyde de graphène interagit avec le SP par encombrement stérique, il est possible qu'il y ait moins d'adjuvant disponible pour retarder la prise, d'où l'effet « accélérateur » du GO mentionné dans la littérature (C. Liu et coll. 2021). Il se peut également que cet effet accélérateur soit le résultat d'un niveau de dissolution plus rapide des silicates, engendré par l'effet de nucléation du GO.

Un autre effet du GO observé est sur la chaleur d'hydratation cumulée à 160 heures. Par exemple, pour les séries de mélanges, 0,40 GU et 0,4 Gub-30S, les échantillons qui ont montré les plus grandes valeurs de chaleur d'hydratation sont les pâtes avec superplastifiant et oxyde de graphène. À priori, ces résultats pourraient signifier que l'effet de nucléation du GO est

responsable d'une hydratation du ciment plus importante. Or, il est difficile d'associer ces résultats au GO, puisque la différence par rapport au témoin est minime (inférieure à 2 %). De plus, les résultats ne sont pas constants avec les séries 0,35 GU et 0,35 Gub-30S où les mélanges avec SP seul sont ceux qui montrent les valeurs de chaleur totale dégagées les plus élevées.

L'effet du GO s'est montré plus convaincant lorsque combiné avec du superplastifiant, l'effet dispersant du SP ayant alors potentiellement permis une meilleure dispersion et efficacité du GO. La sonication du GO permettant une meilleure dispersion des nanoparticules n'a pas montré d'effet majeur sur les courbes de flux de chaleur et de chaleur d'hydratation des mélanges sans adjuvants; la sonication combinée à la dispersion par ajout de polycarboxylates (SP) n'a également pas montré d'effet considérable sur le taux de chaleur dégagée ou sur le temps de la prise des pâtes. Il en résulte que la dispersion par superplastifiant semble être une manière suffisante de préparer la solution de GO, dans la mesure où l'adjuvant utilisé ne présente pas d'incompatibilité avec le GO.

Finalement, la synergie entre le GO et un liant binaire composé de laitier observée dans certains articles, n'a pas été remarquée dans les résultats (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021). Il advient que les mélanges Gub-30S modifiés au GO se comportent comme les mélanges faits de GU et de GO (c.-à-d., un léger retard de prise pour les mélanges avec SP et un accroissement du pic de taux de chaleur dégagé des C₃A).

3.1.3 Résultats des essais d'analyse thermogravimétrique

Pour chacun des échantillons analysés, les résultats obtenus consistaient en des courbes de perte de masse en fonction de la température. Après la dérivation et le lissage de la courbe, il était possible d'obtenir la DTG. La Figure 3.18 montre un exemple de courbes obtenues pour l'échantillon GU-SP-GO à 28 jours. La courbe fine correspond à la perte de masse en pourcentage, selon la température; la courbe épaisse correspond à la dévirée de cette courbe. Pour chacune des courbes, il a été possible de mesurer, sur la courbe de DTG, l'aire du pic

entre 400° et 500°C qui correspond à la portlandite et de calculer la perte de masse entre 105° et 1000°C. Ainsi, les résultats de l'analyse thermogravimétrique permettent de donner un indice sur la réactivité du ciment Portland. La Figure 3.19 présente la quantité de Ca(OH)₂ mesurée à 3, 7 et 28 jours. Comme attendu, la quantité de portlandite augmente avec le temps, signifiant ainsi une hydratation plus avancée. Lorsque comparées entre elles, les différentes pâtes montrent une légère différence par rapport au mélange témoin GU. Le Tableau 3.7 montre le pourcentage d'augmentation de la portlandite pour chacun des mélanges, par rapport au mélange de GU. Il est observé que les pâtes avec superplastifiant et oxyde de graphène sont celles qui montrent une plus grande augmentation avec 7 %, 4 % et 4 % à 3, 7 et 28 jours, respectivement. Les échantillons avec GO et GO+ ne semblent pas montrer une différence importante à l'égard du mélange témoin.

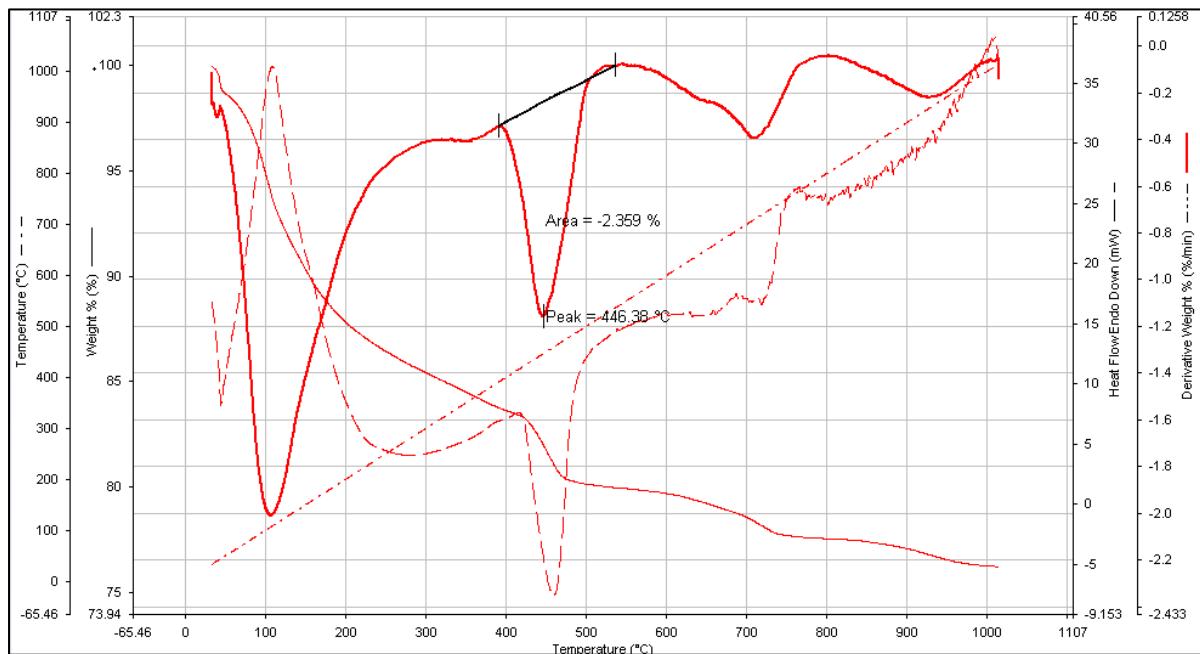
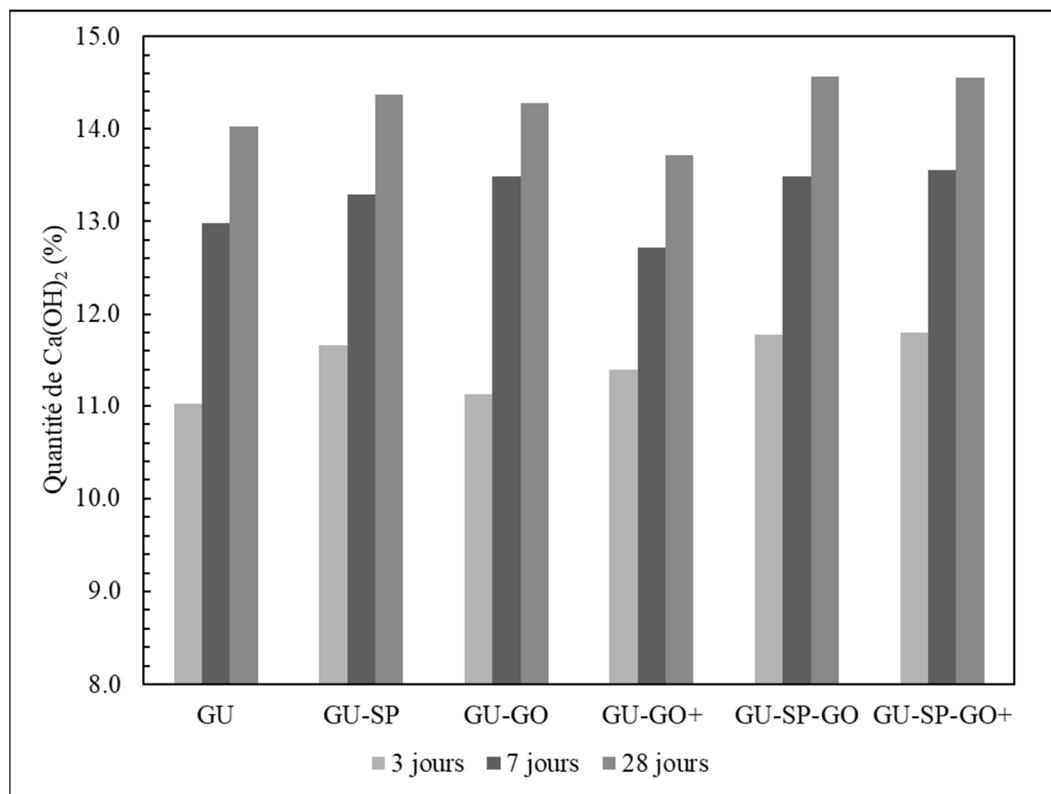


Figure 3.18 Graphique de ATG et de DTG obtenu à partir du logiciel Pyris, pour un échantillon testé dans le cadre de ce projet

Figure 3.19 Quantité de Ca(OH)₂ mesurée à 3, 7 et 28 joursTableau 3.7 Pourcentage d'augmentation de Ca(OH)₂ mesuré à 3, 7 et 28 jours, par rapport au témoin

Mélanges	3 jours	7 jours	28 jours
GU-SP	6 %	2 %	2 %
GU-GO	1 %	4 %	2 %
GU-GO+	3 %	-2 %	-2 %
GU-SP-GO	7 %	4 %	4 %
GU-SP-GO+	7 %	4 %	4 %

Pour ce qui est du degré d'hydratation, les résultats sont présentés dans l'histogramme de la Figure 3.20. Les résultats ne concordent pas tout à fait avec ceux obtenus pour la quantité de portlandite (Ca(OH)₂). À l'exception du mélange GU-SP qui montre le plus haut degré

d'hydratation et du GU-GO+ qui montre la plus faible hydratation, les résultats des six mélanges se ressemblent grandement.

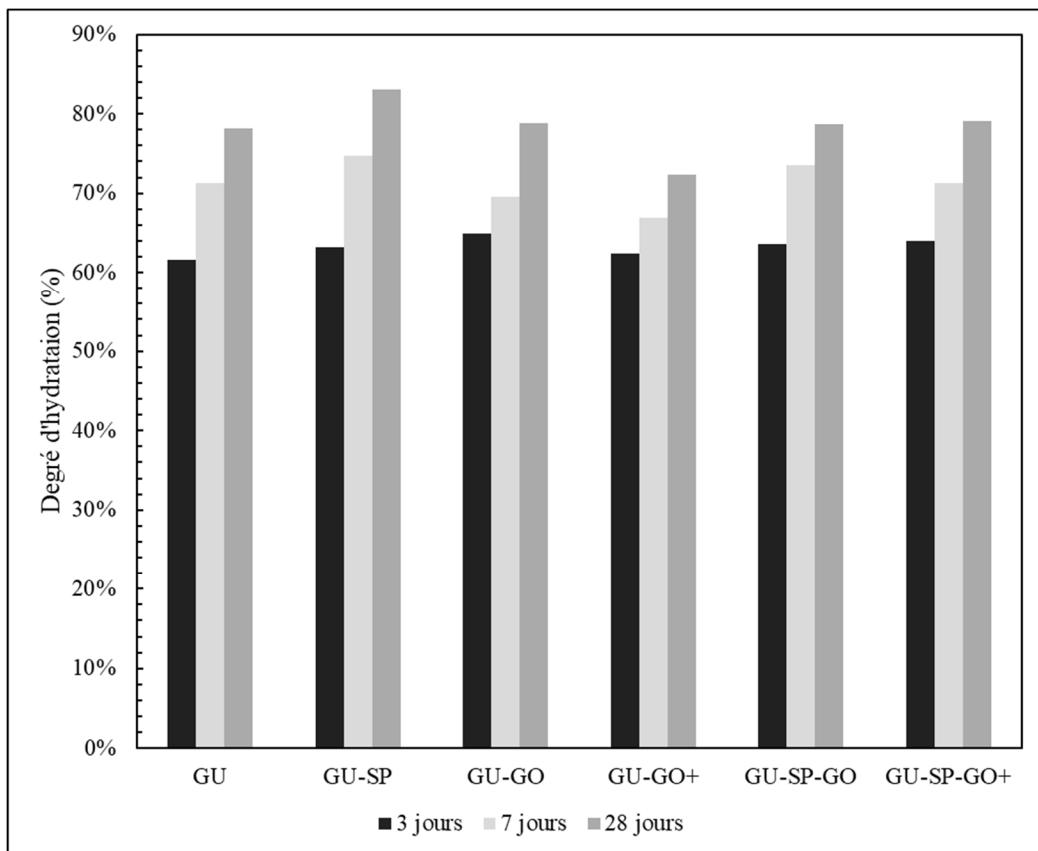


Figure 3.20 Degré d'hydratation des pâtes à 3, 7 et 56 jours

3.1.4 Analyse des résultats d'analyse thermogravimétrique

Avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique, il est difficile de tirer des conclusions sur l'effet de l'oxyde de graphène sur le niveau de réactivité du ciment Portland. Bien que le niveau de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) des mélanges GU-SP-GO et GU-SP-GO+ soit plus important que celui du mélange de référence, il n'est pas possible d'attribuer cette différence au GO, puisque le mélange GU-SP montre également une augmentation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport au témoin. Quant aux résultats du degré d'hydratation, les résultats sont peu satisfaisants. La carbonatation des échantillons et les points aberrants de la DTG pourraient expliquer ces résultats. Pour les

essais d'analyse thermogravimétrique, un seul essai a été réalisé par mélanges. La durée importante de l'essai et la très grande précision de l'appareil sont les raisons qui expliquent cette décision.

Présentation des résultats des essais sur mortiers

Les résultats d'essais d'étalement et de résistance en compression à 1, 7 et 28 jours, pour les mélanges avec GU sont présentés à la Figure 3.21. La courbe noire correspond au pourcentage d'étalement obtenu à l'état frais, directement à la suite du malaxage. Afin de considérer si la différence entre deux mélanges est significative, il est possible de réaliser un test de Student (t-test) en comparant les moyennes de deux séries d'échantillons différents. L'hypothèse nulle (H_0), selon laquelle il n'y a pas de différence entre les deux moyennes ou l'hypothèse alternative selon laquelle il existe une différence peut être confirmée ou infirmée. Si la valeur du degré de signification (valeur p), calculé à partir de l'erreur type S^2 , est petite ($p < 0,05$) l'hypothèse nulle est rejetée. Pour réaliser le test de Student, il est assumé que les données suivent une distribution normale, que les variances sont égales et qu'il s'agit de groupes indépendants.

D'abord, l'ajout de 0,03 % de GO au mortier vient considérablement réduire l'étalement du mélange de 69 % à 49 %. Cette baisse de maniabilité résultant de l'utilisation du GO est bien documentée dans la littérature (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021; Krystek et coll. 2019). Pour les mélanges de mortier, l'étalement exigé par la norme est de $105 \pm 5\%$ (Groupe CSA 2018). Afin de se rapprocher de l'étalement spécifié, l'ajout de superplastifiant au mélange GU est nécessaire. Le superplastifiant utilisé comme dispersant dans la solution de GO a également contribué à un meilleur étalement pour le mortier, mais en étant toutefois insuffisant pour respecter le $105 \pm 5\%$.

À 1 jour, le mélange GU-GO donne une résistance de 7,09 MPa contre 8,43 MPa pour le mélange de référence, ce qui consiste en une diminution de 16 %. En cas dedispersion avec du

superplastifiant, la résistance du mortier avec GO, en jeune âge, est toutefois supérieure au témoin, 10,49 MPa contre 8,43 MPa, pour une augmentation de 24 %. Cependant, cette augmentation de la résistance doit être attribuée surtout à l'utilisation du superplastifiant et non au GO, puisque la résistance du mélange GU-SP est de 10,30 MPa. En cas de dispersion au sonicateur, le GO ne semble pas contribuer davantage au gain de résistance des mortiers. À 1 jour, le mélange ayant la résistance la plus élevée reste le GU-SP.

À 7 jours, les tendances restent les mêmes que celles observées à 1 jour, à l'exception du mélange GU-SP-GO+ qui montre la plus grande résistance, 38,4 MPa contre 36,6 MPa pour le GU-SP. Toutefois, la réalisation d'un test statistique ne permet pas de confirmer que le mélange GU-SP-GO+ est plus performant que le GU-SP. En effet, l'hypothèse nulle selon laquelle la moyenne des deux échantillons est égale est confirmée. À 7 jours, il est également possible de constater que l'écart entre les mélanges avec superplastifiant et sans superplastifiant est plus important. Par exemple, l'écart à 1 jour entre le GU et le GU-SP est de 22 %, tandis qu'à 7 jours, cet écart est de 36 %.

Finalement, à 28 jours, il n'y a pas de changement significatif vis-vis les observations présentées pour les échéances de 1 et de 7 jours. Les mortiers qui permettent d'obtenir la meilleure résistance en compression sont ceux avec du superplastifiant, particulièrement le GU-SP et le GU-SP-GO+, avec 46,19 et 46,79 MPa. L'ajout du GO seul vient réduire considérablement la résistance. D'autres études sont nécessaires pour comprendre les causes, car ce n'est pas toujours le cas.

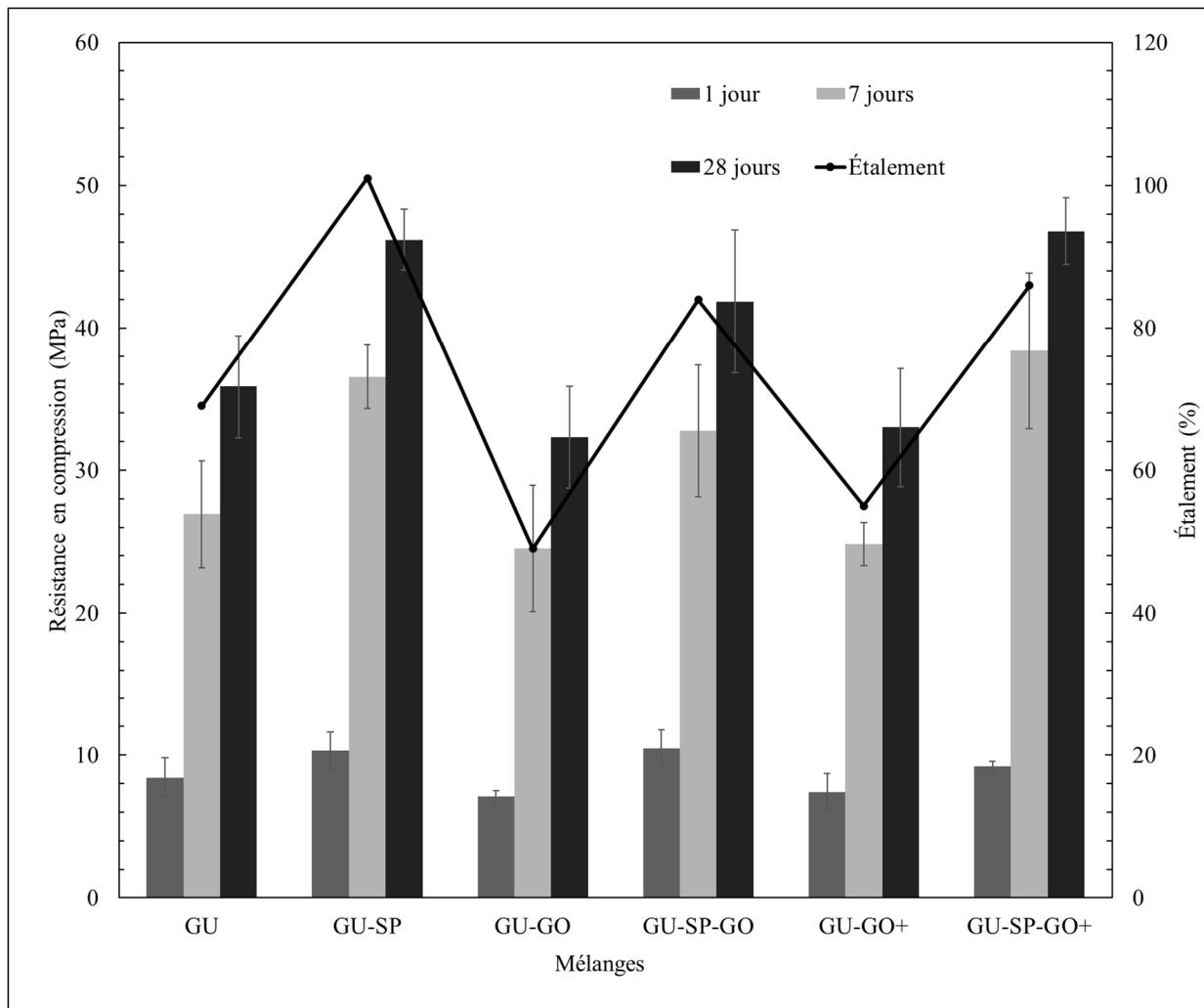


Figure 3.21 Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type GU à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais

Pour les mélanges avec un remplacement du ciment par 30 % de laitier présentés à la Figure 3.22, les résultats d'étalement sont légèrement supérieurs au mortier de GU. L'aspect fluidifiant de l'utilisation du laitier est bien observable avec les résultats obtenus à l'essai d'étalement (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021). Comme attendu, la maniabilité est réduite par l'ajout de 0,03 % de GO, mais peut être compensée par l'addition de superplastifiant.

Tout comme cela a été observé avec les mortiers GU, l'ajout de GO ne vient pas contribuer à améliorer les propriétés de résistance en compression du mortier. L'augmentation de la

résistance est plutôt attribuée à l'utilisation de superplastifiant. À 1 jour, le mélange Gub-30S SP est le plus résistant avec 7,73 MPa, suivi du Gub-30S-SP-GO avec 7,42 MPa. À 7 jours, c'est le Gub-30S-SP-GO avec 34,2 MPa qui montre la plus grande résistance. Toutefois, un test de Student ne permet pas d'affirmer que la différence avec le mélange GUB-30S-SP est significative.

Encore une fois, les résultats à 28 jours suivent les mêmes tendances que ceux des autres échéances. Les mélanges avec les superplastifiants demeurent les plus performants. L'ajout de GO à lui seul nuit au gain de résistance du mortier et le GO+ et GO dispersé par du SP ne montre pas d'avantages par rapport au mélange Gub-30SP.

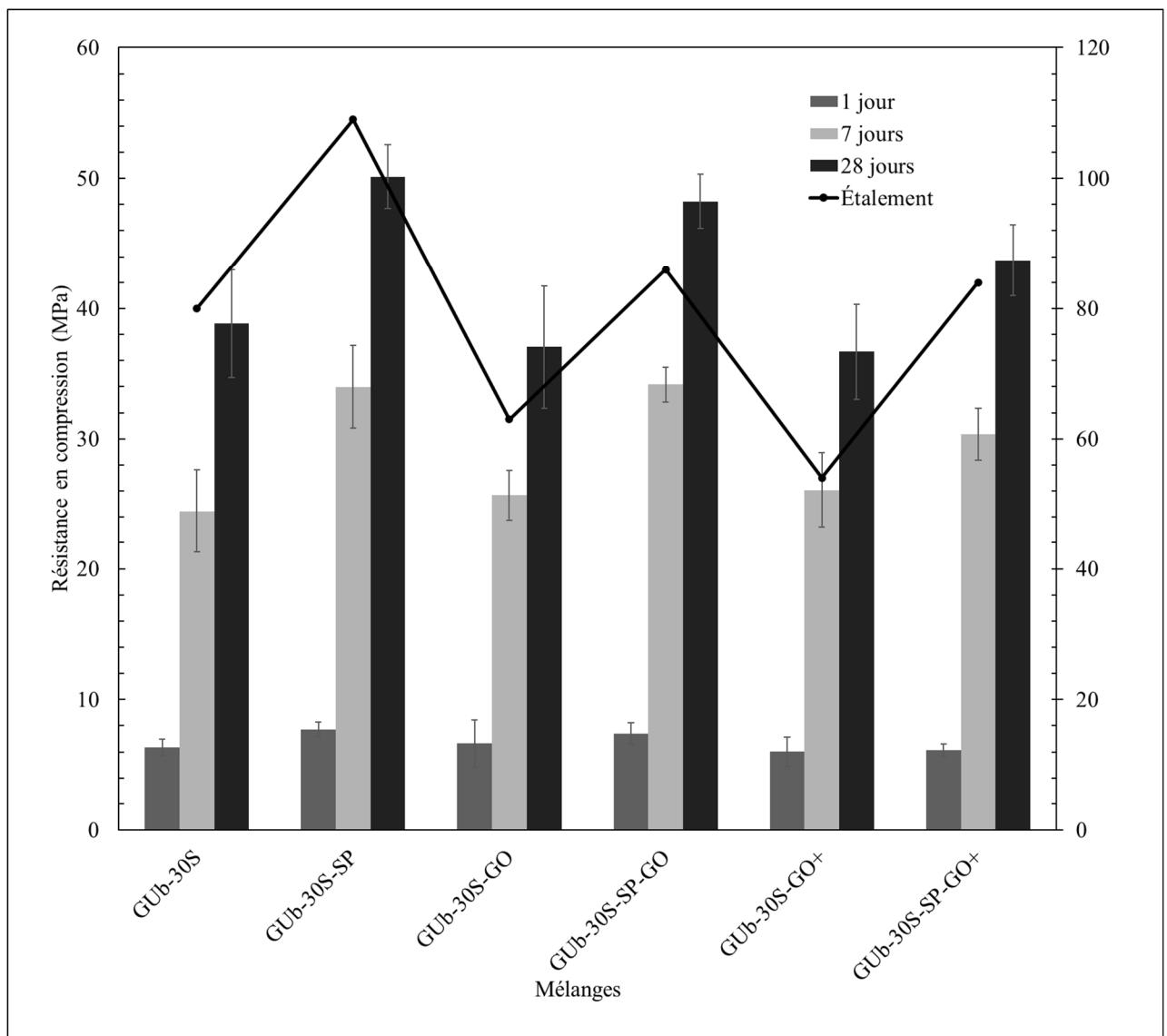


Figure 3.22 : Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type Gub-30S à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais

Les résultats pour les mélanges de mortiers avec un liant Gub-8SF sont présentés à la Figure 3.23. Il en résulte essentiellement les mêmes observations que pour le liant GU et le liant Gub-30S. Le Gub-8SF SP demeure celui avec la plus grande résistance. L'ajout du GO seul vient réduire l'étalement et la résistance du mortier. Les mélanges avec GO atteignent la performance du témoin seulement lorsqu'ils sont combinés avec du superplastifiant. Contrairement aux autres séries, il semble que la sonication du GO ait contribué à augmenter

la résistance du mortier à 1 jour. En effet, le mélange Gub-8SF-SP-GO+ montre une augmentation significative de 33 % par rapport au Gub-8SF-SP. Toutefois, après 7 jours, les valeurs observées pour le mélange sans GO sont supérieures.

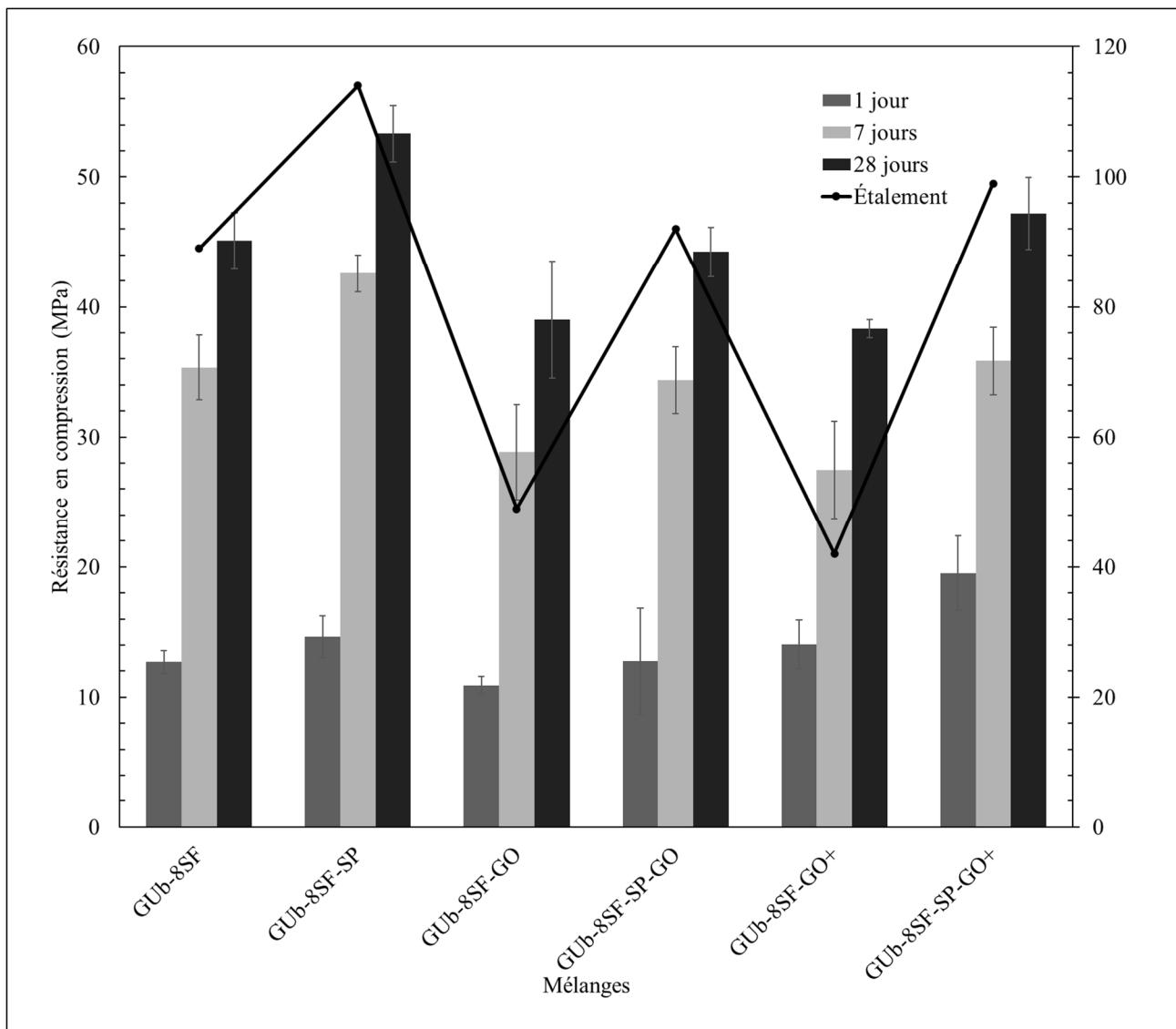


Figure 3.23 Résultats de résistance en compression pour les mortiers incorporant le ciment de type Gub-8SF à 1, 7 et 28 jours et résultats du pourcentage d'étalement du mortier à l'état frais

Analyse des résultats sur mortiers

Conformément à ce qui était attendu, l'ajout de GO aux mélanges de mortier vient grandement réduire la maniabilité des mélanges avec et sans superplastifiant. La grande surface spécifique des particules d'oxyde de graphène vient affecter la demande en eau et par le fait même réduire l'étalement (Chuah et coll. 2014).

L'ajout de GO et de GO+ aux mélanges sans superplastifiant a fortement réduit la résistance en compression des cubes. Ces résultats sont compatibles avec certaines données disponibles dans la littérature, où la résistance en compression d'un mortier de ciment GU est réduite par l'ajout de GO (Krystek et coll. 2019). Cette baisse de résistance peut être associée à la mauvaise maniabilité du mélange à l'état frais qui n'a pas permis une bonne consolidation du mortier, une bonne dispersion et réactivité des particules de ciment. Un examen visuel des mortiers durcis de GU-GO+ (Figure 3.24) a permis d'observer une quantité non négligeable de vides au niveau des parois des cubes, pouvant ainsi expliquer la baisse de résistance.



Figure 3.24 Vides causés par un mauvais compactage du mortier

Quant aux mélanges, où le GO et le GO+ ont été dispersés avec du superplastifiant, il aurait été attendu qu'un effet bénéfique, sur la résistance en compression, soit observé. Toutefois, le gain de la résistance est plutôt attribué à l'utilisation de superplastifiant et non à l'ajout d'oxyde de graphène; l'ajout de SP au mélange avec GO permet toutefois d'obtenir des valeurs semblables au mélange témoin.

Finalement, la sonication du GO n'a pas montré de résultats convaincants ni consistants. Il a été observé qu'à 1 jour, le mélange Gub-8SF-SP-GO+ était le plus performant; toutefois, pour les autres types de liants, la sonication du GO n'a pas donné de résultats concluants. Il faudrait mieux étudier la sonication du GO dans le ciment, car d'autres études ont montré des résultats favorables (Bhojaraju, Di Mare, & Ouellet-Plamondon, 2021).

Présentation des résultats des essais sur bétons

Avec les résultats obtenus pour les pâtes et mortiers, il a été jugé suffisant d'utiliser seulement du SP comme dispersant pour l'oxyde de graphène. Les résultats précédents n'ont pas permis de confirmer que la méthode de sonication utilisée apportait un avantage significatif sur la performance des mortiers. Une étude approfondie des méthodes de sonication pourrait être justifiée. De plus, il faut considérer que la quantité de solutions de GO à disperser pour la fabrication de béton était largement supérieure à celles pour les pâtes et mortiers (359 ml pour les mortiers contre 7 litres pour le béton). La sonication d'un tel volume n'aurait pas été possible avec le sonicateur utilisé dans cette recherche.

3.1.5 Essais de caractérisation à l'état frais et durci

Le Tableau 3.8 présente les propriétés du béton à l'état. Ces essais servent à vérifier la conformité des mélanges par rapport aux exigences de la norme 3102 du ministère des Transports. À l'exception des GU 0,4 et Gub-30S/SF, inspirés du type V-S, où la teneur en air est supérieure à la limite de la norme, les exigences en matière d'affaissement, de teneur en air et de résistance en compression sont respectées pour les échantillons. Tel que présenté au début du chapitre, il est à noter que les bétons fabriqués avec le superplastifiant SP1 ne sont pas présentés dans le tableau des résultats. Un comportement inattendu entre l'oxyde de graphène et les polycarboxylates a rendu le malaxage du béton difficile, affectant ainsi la conformité du mélange.

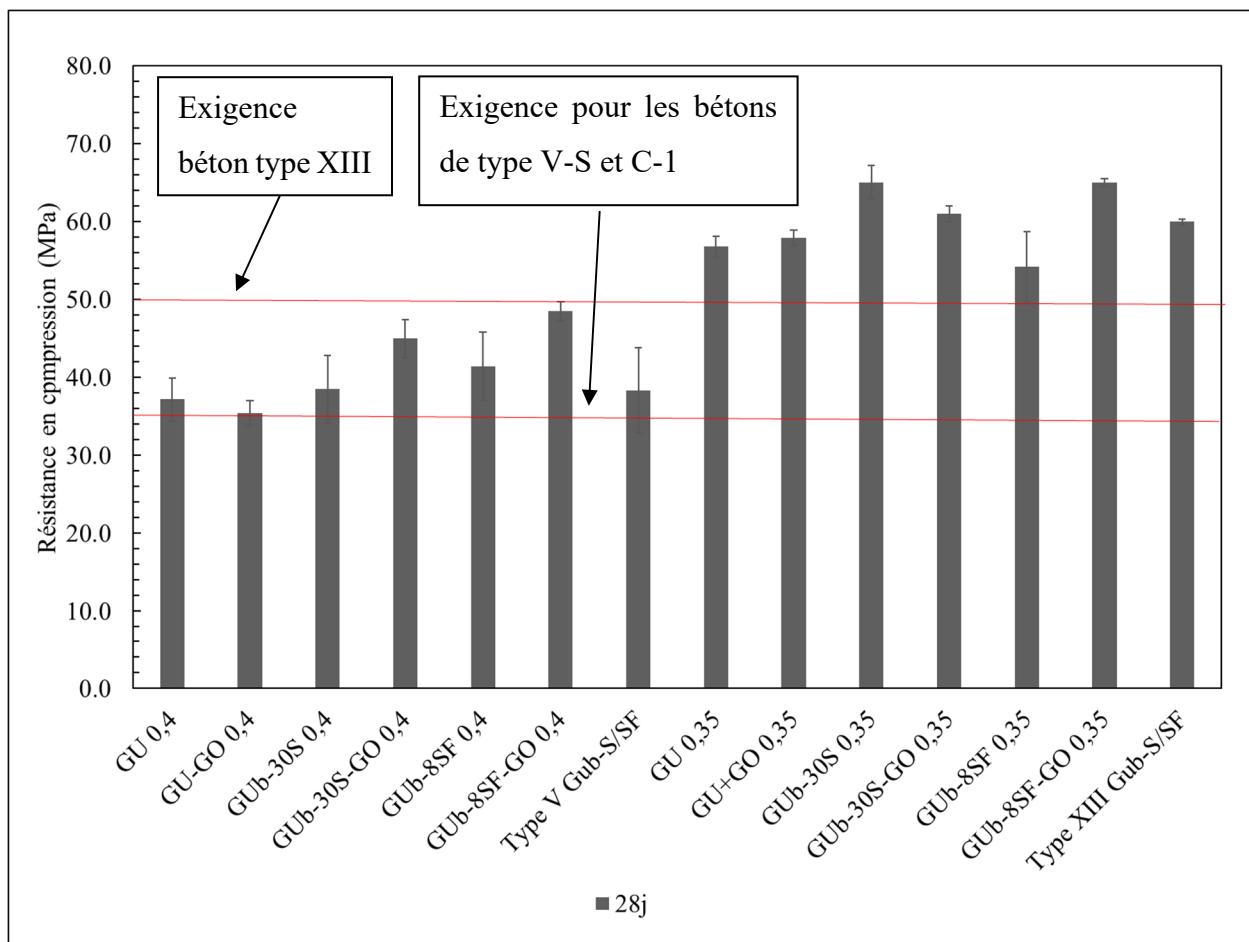
Tableau 3.8 Propriétés du béton à l'état frais pour chacun des mélanges

Propriétés		Teneur en air	Affaissement	Masse volumique
Mélanges		%	mm	kg/m³
TYPE V-S	GU 0,4	10,0	115	2263
	GU-GO 0,4	7,9	100	2314

	Gub-30S 0,4	9,0	115	2280
	Gub-30S-GO 0,4	7,5	100	2343
	Gub-S/SF 0,4	10,0	120	2255
	Gub-8SF 0,4	7,0	100	2335
	Gub-SF-GO 0,4	6,0	100	2356
TYPE XIII	GU 0,35	8,0	190	2321
	GU+GO 0,35	6,7	155	2339
	Gub-30S 0,35	5,0	190	2390
	Gub-30S-GO 0,35	8,0	200	2327
	Gub-S/SF 0,35	6,8	170	2362
	Gub-8SF 0,35	6,0	180	2372
	Gub-8SF-GO 0,35	5,0	200	2384

3.1.6 Résistance en compression à 28 jours

Des essais de résistance en compression ont également été réalisés à 28 jours pour évaluer le gain de résistance à plus long terme. Les résultats sont présentés à la Figure 3.25. Les lignes rouges sur la figure représentent les exigences de résistance en compression pour les bétons de type V-S et XIII. Comme attendu, les mélanges inspirés du type XIII ont obtenu une résistance largement supérieure aux bétons de type V-S. Peu de conclusions sur l'effet du type de liant ou sur l'effet de l'oxyde de graphène peuvent être tirées des résultats obtenus. L'effet de la teneur en air des mélanges semble avoir été le facteur qui a le plus influencé les résultats. En effet, il est documenté qu'une augmentation de 1 % d'air entraîne la réduction de la résistance en compression de 2 à 9 % (Kosmatka et coll. 2011). Le graphique de la Figure 3.26 montre qu'une certaine tendance est observable entre la teneur en air et la résistance en compression, avec un coefficient R^2 de 0,80 pour les mélanges inspirés du type V-S et un coefficient de 0,52 pour les mélanges de type XIII. En retirant la valeur du mélange Gub-8SF, qui ne semble pas consistante avec les autres résultats, le coefficient R^2 atteint 0,98, pour les mélanges de type XIII. Les résultats sont donc vraisemblables par rapport à la teneur en air. Il est donc difficile d'évaluer l'effet du GO sur la résistance en compression des mélanges de béton réalisés, puisque le type de béton et la teneur en air des mélanges semblent être les variables qui influencent le plus les résultats.



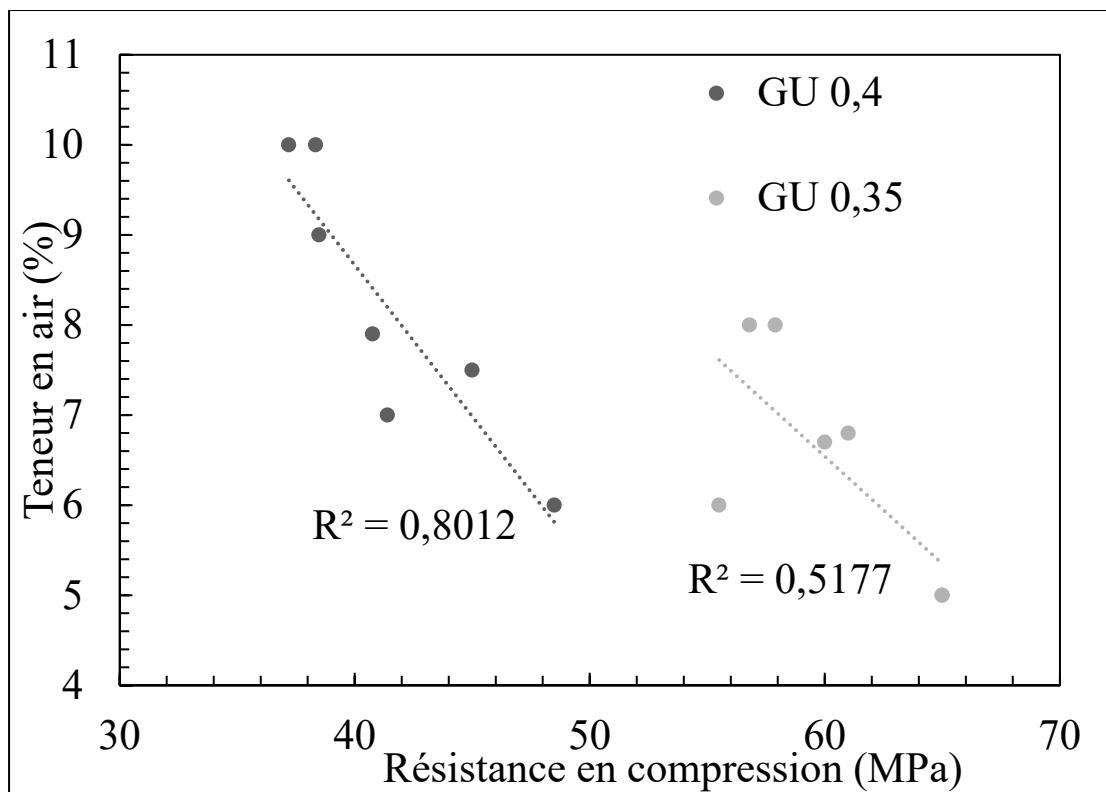


Figure 3.26 Relation entre la teneur en air (%) et la résistance en compression (MPa) pour tous les bétons

3.1.7 Essais de pénétration des ions chlorures

Les résultats des essais de pénétration des ions chlorures, à 28, 56 et 91 jours, pour les mélanges basés sur un béton de type V-S (rapport E/L de 0,4) sont présentés à la Figure 3.27. La ligne bleue sur le graphique correspond à la limite de 1000 coulombs exigée à 56 jours, par la norme du MTQ, tandis que la ligne rouge correspond à la limite de 1500 coulombs imposée par la norme CSA, à 91 jours. Les barres d'erreurs consistent en l'intervalle de confiance calculé à partir d'un intervalle de confiance de 95 %.

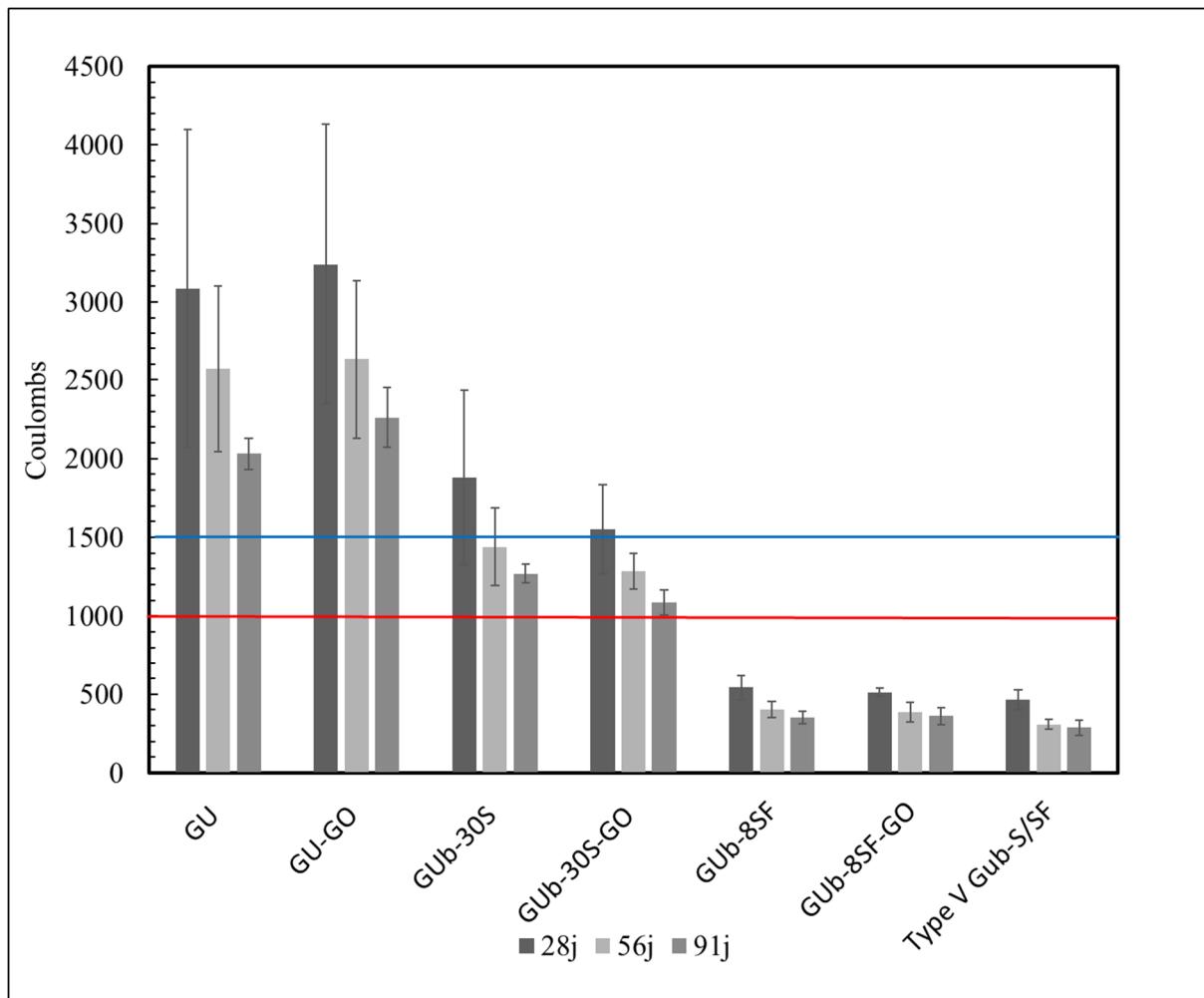


Figure 3.27 Valeurs de résistance à la pénétration des ions chlorures à 28, 56 et 91 jours pour les mélanges inspirés de type V-S

Il est d'abord observé que, pour tous les mélanges, la valeur en coulomb est réduite, plus le béton est âgé. Ensuite, il est apparent que l'incorporation d'ajouts cimentaires dans les mélanges de bétons vient considérablement réduire la valeur en coulombs des mélanges.

L'ajout de GO dans le béton de ciment GU ne semble pas améliorer les propriétés de résistance aux ions chlorures. Il est également possible d'affirmer qu'un béton comportant seulement du GU est loin de pouvoir rencontrer l'exigence de 1000 coulombs spécifiée par la norme. Le mélange avec 30 % de laitier vient considérablement réduire la pénétration des ions chlorures. Cette baisse est, en moyenne, de 38,8 % par rapport au mélange GU. Le mélange GU-GO n'a

pas montré d'amélioration de la performance du béton; l'ajout de GO au liant binaire avec laitier, semble quant à lui réduire légèrement la pénétration des ions chlorures. Cette baisse est en moyenne de 7,4 % par rapport au mélange Gub-30S et de 47,7 % par rapport au mélange GU 0,4. La réalisation d'un test de Student permet de confirmer que la différence entre le mélange Gub-30S et Gub-30S GO, à 91 jours, est statistiquement significative, avec une valeur p de 0,0015 et pour un intervalle de confiance à 95 %. La trop grande variation des résultats à 28 et 56 jours ne permet pas de rejeter l'hypothèse nulle, selon laquelle il n'y a pas de différence significative. Finalement, les deux mélanges typiques V-S avec fumée de silice sont grandement supérieurs aux quatre autres, avec une amélioration moyenne de 86 % par rapport au mélange de GU. Ce sont également les seuls mélanges qui respectent les exigences du MTQ, avec une valeur de 307 coulombs à 56 jours. Toutefois, pour la limite de 1500 coulombs de la norme CSA, les bétons Gub-30S et Gub-30S-GO respectent les exigences. Finalement, la combinaison de fumée de silice est de GO ne s'avère pas concluante. Il n'est pas possible d'affirmer que l'ajout de GO à un béton avec 8 % de fumée de silice permet d'améliorer sa performance à la pénétration des ions chlorures.

Les résultats pour les mélanges avec une quantité de ciment plus élevée et un rapport e/l de 0,35 (c-à-d., les mélanges inspirés par le type XIII) sont présentés dans la Figure 3.28.

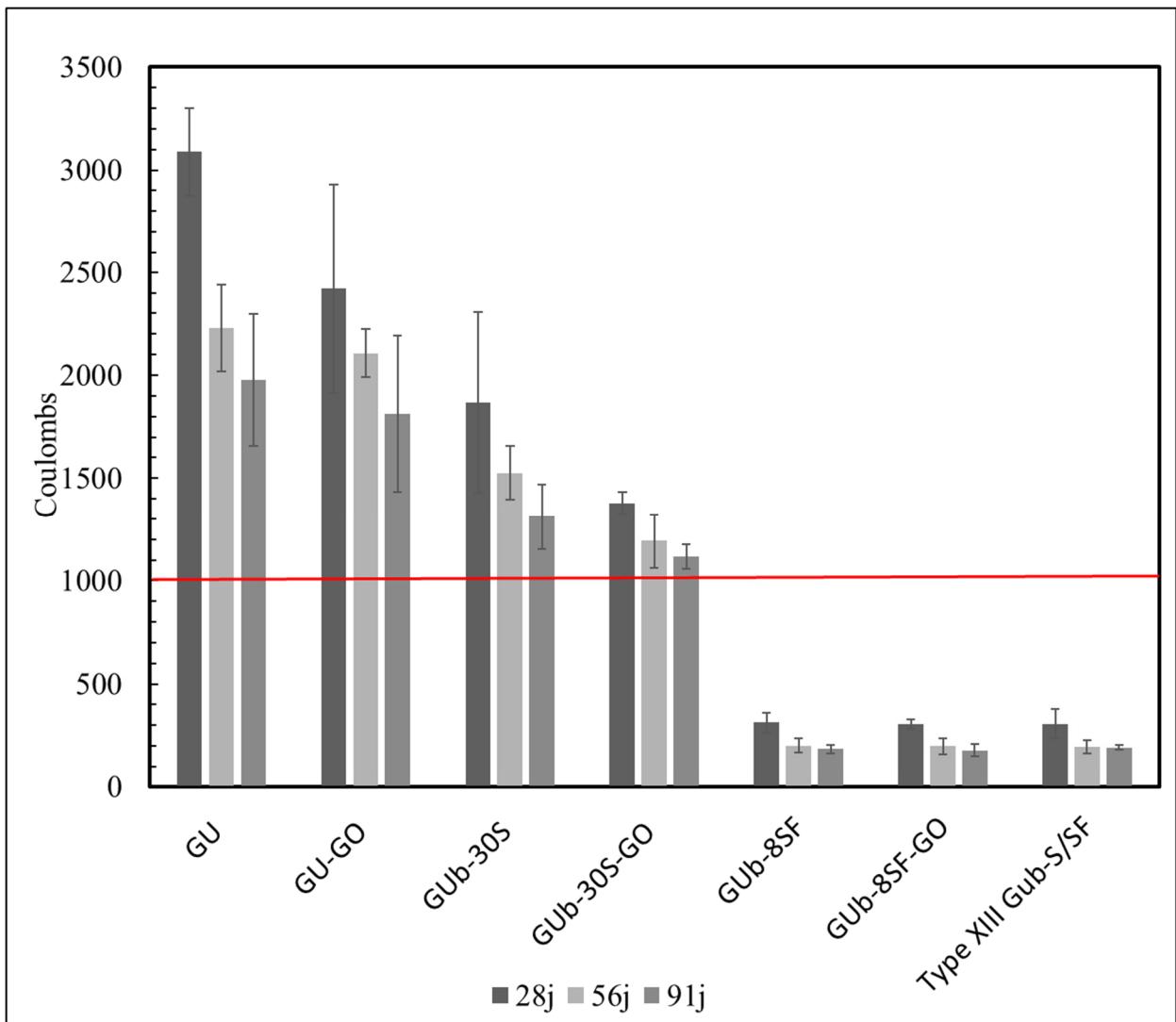


Figure 3.28 Valeurs de résistance à la pénétration des ions chlorures à 28, 56 et 91 jours pour les mélanges inspirés de type XIII

Comme attendu, plus le béton vieillit, plus la valeur de pénétration des ions chlorures diminue, signifiant ainsi une amélioration de la résistance. De plus, comme observé précédemment, l'addition d'ajouts cimentaires vient également améliorer la performance des bétons. Cependant, contrairement aux mélanges précédents, l'ajout de GO aux bétons avec une quantité de ciment Portland plus élevée et un rapport e/l plus faible semble en améliorer les propriétés. Une diminution des coulombs de 21,6 %, 5,5 % et 8,2 % est observée à 28, 56 et 91 jours, respectivement. À 28 jours, cette baisse est plus notable et statistiquement

significative avec une valeur p de 0,025 pour un intervalle de confiance à 95 %. Il est donc possible de dire que le GO est possiblement responsable du gain de résistance à la pénétration des ions chlorures à 28 jours. Pour les échéances à 56 et 91 jours, il n'est pas possible d'affirmer que l'ajout de GO vient améliorer la résistance à la pénétration des ions chlorures du béton de ciment à usage générécoll.

Par rapport au mélange Gub-30s, le mélange Gub30s-GO montre une diminution de la pénétration des ions chlorures de 24,9 %; 17,8 % et 14,3 % à 28, 56 et 91 jours, respectivement. Le test de Student montre que, pour toutes ces échéances, la différence entre les coulombs est significative, avec respectivement des valeurs de p de 0,0090, 0,0063 et 0,0076 à 28, 56 et 91 jours. Cette baisse est de 55,3 %, 46,5 % et 43,5 % par rapport au mélange de référence. Encore une fois, la baisse est plus frappante à 28 jours; l'effet du GO sur la résistance à la pénétration des ions chlorures semble plus prononcé sur les mélanges avec une quantité de ciment plus élevé et un rapport e/l plus faible (c'est à dire, les bétons basés sur le type XIII).

Comme les mélanges 0,4, les bétons avec de la fumée de silice montrent la meilleure performance à l'essai RCPT. Ce sont également les seuls mélanges qui respectent les exigences de 1000 coulombs établis par le ministère et par le CSA. De même que pour la série précédente, il ne semble pas y avoir d'avantage à utiliser une combinaison de GO et de SF pour améliorer les propriétés du matériau.

Analyse de l'effet du GO sur la pénétration des ions chlorures

Il est attendu que les mélanges de béton montrent de la variabilité lors du test de pénétration des ions chlorures. La norme spécifie que le coefficient de variation peut atteindre 12,3 % pour un même mélange testé par un même opérateur (variation de 34 % pour un même mélange). Les grands intervalles de confiance, pour les mélanges avec des valeurs en coulombs élevés, peuvent être expliqués par le faible nombre d'échantillons et la mauvaise reproductibilité de l'essai.

Ensuite, les résultats ont montré que les facteurs qui influençaient le plus la performance du matériau face à la pénétration des ions chlorures étaient la période de cure du béton et le choix du type de liant. Une hydratation plus avancée et une structure des pores plus affinée expliquent ces résultats. De plus, les ajouts cimentaires, de tailles inférieures aux particules de ciment, viennent subdiviser la structure des pores du béton, réduisant ainsi la perméabilité (Stanish et coll. 1997). La granulométrie laser réalisée sur les liants montre bien la différence de tailles des particules de ciment, de laitier et de fumée de silice (Figure 2.3).

Puisqu'un rapport e/l plus faible signifie une microstructure plus dense, il aurait été attendu que les mélanges de référence, avec un rapport e/l de 0,35, montrent de meilleurs résultats que ceux dont le rapport e/l est de 0,40. Or, les valeurs en coulombs sont sensiblement les mêmes, à l'exception des bétons avec fumée de silice où les mélanges avec un rapport e/l plus bas donnent de meilleurs résultats. En considérant que le phénomène de diffusion des ions chlorures se produit dans la pâte, le volume de pâte différent pour les deux formulations peut expliquer ces résultats. En effet, les mélanges avec un rapport e/l de 0,4 ont un volume de pâte inférieur aux mélanges 0,35 ($0,354 \text{ m}^3/\text{m}^3$ contre $0,376 \text{ m}^3/\text{m}^3$).

Pour les échantillons modifiés au GO, ce sont trois bétons qui ont montré une mince diminution des coulombs par rapport à leur référence, soit le Gub-30S GO 0,4 à 91 jours, le GU 0,35-GO à 28 jours et le Gub-30S 0,35 GO pour toutes les échéances. Basée sur l'information recueillie dans la revue de la littérature, cette amélioration de la résistance à la pénétration des ions chlorures pourrait être attribuée à la structure des pores raffinés résultants de l'ajout de GO. En effet, la structure des pores a un effet important sur la valeur de pénétration des ions chlorures (Stanish et coll. 1997) et le GO, par sa contribution comme site de nucléation, peut contribuer à modifier la porosité ainsi que la taille des pores d'une pâte cimentaire (Lv et coll. 2013).

On remarque que l'effet du GO dans les mélanges inspirés par des bétons de type XIII semble plus convaincant que dans le cas des mélanges de types V-S, puisque les deux bétons (GU-GO et Gub-30S) montraient une différence significative avec leurs témoins. En considérant que le

dosage de GO se fait par rapport à la masse de ciment, il y aura nécessairement plus de nanoparticules de GO dans la totalité du mélange (0,03 % de 450 kg/m^3 contre 0,03 % de 390 kg/m^3). De plus, pour un même volume, le nombre de nanoparticules de GO sera plus important dans une pâte E/L de 0,35 que dans une pâte E/L 0,4. Il est donc possible de croire que l'effet du GO est plus prononcé dans les mélanges avec une quantité de ciment élevée et un rapport E/L faible. Un parallèle peut être fait avec les résultats de calorimétrie où le pic d'hydratation du C₃A pour les mélanges SP-GO est plus intense avec un rapport E/L de 0,35 qu'avec un rapport E/L de 0,4.

Les résultats des mélanges de type XIII ont également montré que la différence entre les mélanges modifiés au GO et les standards était plus prononcée à 28 jours. Suivant la théorie selon laquelle l'oxyde de graphène agit comme site de nucléation pour l'hydratation du ciment, permettant ainsi une cristallisation des C-S-H plus importante durant les premiers jours de cure, il est possible que cette observation soit liée à cette explication. Puisque le ciment continue de s'hydrater tranquillement dans le temps, les mélanges de références semblent rattraper les bétons avec GO à 56 et 91 jours.

S'il semble avantageux d'utiliser le GO et une combinaison de laitier et de GO pour réduire la pénétration des ions chlorures, il demeure que dans un contexte pratique, l'utilisation de GO est loin d'être suffisante pour rencontrer les exigences en matière de pénétration des ions chlorures spécifiés par les normes du MTQ. Bien que les mélanges Gub-30S-GO respectent la limite de la norme CSA pour un béton classé C-1, la performance du béton est principalement attribuée à l'utilisation de laitier et non à l'ajout de GO. Les mélanges typiques, XIII et V-S avec laitier et fumée de silice et fumée de silice seule sont largement supérieurs aux mélanges GU et Gub-30S modifiés au GO.

Finalement, l'essai RCPT ne permet pas de conclure que l'ajout de GO aux bétons avec 8 % de fumée de silice vient en améliorer les propriétés. L'utilisation de la fumée de silice seule est grandement suffisante pour obtenir une valeur qui respecte les exigences établies par les

normes. La performance de la fumée de silice est expliquée par sa contribution qui réduit la taille des pores des matrices cimentaires composés (Khan et Siddique 2011).

CHAPITRE 4

DISCUSSION

Cette étude a permis de combler un grand nombre de questions ouvertes sur l'utilisation de l'oxyde de graphène dans les matériaux cimentaires, selon une approche de recherche industrielle. Le chapitre suivant consiste en une discussion sur l'efficacité de ce nanomatériau, ainsi que sur les possibles avenues du GO dans le domaine de la construction.

Les résultats de l'étude mutliéchelle sur l'efficacité du GO dans les matrices cimentaires de GU et de liant composé s'avèrent mitigés selon le contexte normatif de nos mélanges et essais standardisés. Dans un premier temps, les essais ont montré un effet selon le type de superplastifiant sur les essais. D'un côté, les essais de calorimétrie ont montré des résultats compatibles avec la littérature. En revanche, les améliorations étaient moins substantielles que dans certaines études. Peu importe le type de liant et le rapport e/l, l'effet du GO dispersé par le superplastifiant s'est manifesté au niveau de la hauteur et de la position des pics du taux de chaleur dégagée et sur le plan de l'intensité des pics de C₃A. En comparant le mécanisme des fillers aux résultats obtenus, il est plausible de penser que l'effet de nucléation est responsable de ces observations. Les différences avec d'autres études se manifesterait alors sur le plan de la dispersion du graphène dans les pâtes cimentaires. L'approche utilisée dans ce mémoire s'est rapprochée des pratiques industrielles courantes.

Toutefois, au niveau de la chaleur cumulée à 160 h, les résultats n'ont pas permis de confirmer que l'oxyde de graphène permettait d'obtenir une meilleure réactivité du ciment. C'est plutôt l'ajout de superplastifiant qui contribue de manière la plus significative sur la chaleur cumulée. De la même manière que pour les résultats de chaleur cumulée, les essais d'analyse thermogravimétrique n'ont pas permis d'affirmer que l'hydratation du ciment et du ciment composé pouvait être amplifiée par l'ajout d'oxyde de graphène, puisque les résultats des pâtes avec SP à lui seul montrent des résultats semblables.

À plus grande échelle, les résultats des essais de résistance en compression sur mortier montrent que l'oxyde de graphène n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques lorsque des particules de sable mille fois plus grosses sont ajoutées au mélange. Sans superplastifiant, une baisse de la résistance importante a même été notée. Le GO ayant une grande surface spécifique, il augmente la demande en eau. La conséquence du GO sur la maniabilité du mortier peut facilement expliquer ces résultats.

Finalement, peu de recherches avaient été faites sur la résistance à la pénétration des ions chlorures des bétons modifiés au GO. Les résultats obtenus ont montré que pour certains mélanges, l'ajout de GO pouvait contribuer à réduire la pénétration des ions chlorures, et que cette réduction était plus significative pour les mélanges avec un rapport e/l plus faible et une quantité de ciment plus élevée (mélanges de type XIII). L'amélioration des propriétés des bétons par l'ajout de GO peut possiblement être expliquée par l'affinement du réseau poreux résultant de la nucléation des C-S-H sur les particules de GO. Des essais de perméabilité et de microporosité au mercure (MIP) pourraient être réalisés pour confirmer cette hypothèse. Cependant, il est conclu que l'ajout de 0,03 % de GO dans le béton n'est pas suffisant pour améliorer les propriétés de durabilité du béton de manière significative. D'un point de vue d'application pratique (ouvrages d'art), la limite de 1000 coulombs spécifiée par la norme du ministère de Transport du Québec n'est pas respectée pour les mélanges avec du GO. L'utilisation d'ajouts cimentaires, particulièrement la fumée de silice, est un moyen beaucoup plus efficace pour réduire la pénétration d'ions chlorures. Une substitution plus grande de ciment par du laitier aurait aussi probablement été suffisante pour réduire la valeur des coulombs sous la limite des 1000 coulombs.

Pour les exigences des bétons de type C-1, il aurait été possible d'utiliser les mélanges Gub-30S GO, puisque la limite de 1500 coulombs était respectée à 91 jours. Cependant, le même mélange sans GO respectait tout autant les exigences. Il est donc peu pertinent d'ajouter du GO à un béton déjà au-dessus de la limite exigée. Le GO doit être donc utilisé pour d'autres objectifs.

Parmi les raisons pouvant expliquer que l'efficacité du GO est discutable, il y a le fait qu'il s'agisse d'un matériau relativement nouveau. Ainsi, contrairement aux ajouts cimentaires qui sont intégrés aux normes depuis des décennies, il n'existe pas de standards ou de référence pour assurer la qualité du matériau. Il n'y a également pas de procédures standardisées à suivre qui permettraient la reproductibilité des résultats en les rendant consistants de laboratoire en laboratoire. Comme observé dans la littérature, les conclusions sur l'effet de l'oxyde de graphène sont variées, tandis que pour un matériau normé, comme, par exemple, la fumée de silice ou le laitier de haut fourneau, l'effet observé est souvent unanime. La provenance de l'oxyde de graphène et la procédure de fabrication peuvent avoir eu un effet sur la qualité du GO et par le fait même sur les résultats obtenus.

Un autre facteur important quant aux prises de décision sur l'incorporation d'une nouvelle technologie dans une industrie bien établie est la valeur ajoutée de la méthode développée. Ainsi, une considération économique doit être faite pour évaluer les bénéfices de cette nouvelle technologie . Le choix d'utiliser une quantité de 0,03 % par rapport à la masse de ciment a été basé sur des raisons économiques et aussi parce que la valeur de 0,03 semblait optimale, d'après certaines études. Cependant, certains dosages allant jusqu'à 1,6 % ont été utilisés dans certains articles. Il est possible qu'avec un dosage de 0,06 % ou 0,09 %, une différence plus importante ait été remarquée. Toutefois, l'effet nuisible sur la maniabilité aurait été amplifié et, d'un point de vue pratique, le coût élevé lié à un plus grand dosage aurait rendu l'application de ces matériaux difficilement justifiable (968,50 \$ CAD pour 40 g). Certaines compagnies visent à produire du GO à plus bas prix, et du GO à bas prix est disponible dans d'autres pays (comme en Inde), mais ce n'est pas disponible à court terme dans notre région.

Comme mentionné au début, les enjeux liés aux incompatibilités avec certains superplastifiants et à la contamination en présence d'une faible quantité de ciment ou de chaux, rendant la dispersion instable sont d'autres problèmes qui doivent être pris en compte avant de considérer l'utilisation du GO à plus grande échelle. Les mécanismes de l'affinité entre les

superplastifiants doivent aussi être mieux connus. Le choix du superplastifiant doit être directement lié à l'utilisation des nanomatériaux.

CONCLUSION

Pour conclure, cette recherche a permis d'étudier l'effet de l'oxyde de graphène dans les pâtes de ciment, les mortiers et le béton pour mesurer les changements de propriétés des matériaux dans le cadre des essais couramment réalisés en génie civil. De ce fait, l'objectif a été d'étudier l'effet de l'ajout d'un faible pourcentage de nanoparticules d'oxyde de graphène (0,03 % de la masse du liant) sur les propriétés physiques, chimiques, de performance et de durabilité des bétons et des matériaux cimentaires. En plus d'étudier le comportement du GO avec du ciment Portland d'usage général seul (GU), l'effet du GO combiné avec un mélange de liant binaire (GU et laitier de hauts fourneaux ainsi que GU et fumée de silice), la méthode de dispersion du GO et l'influence du rapport E/L sur la performance du GO ont été étudiés. Avec les résultats obtenus, il est possible de revenir sur les objectifs de recherche établie dans l'introduction sur l'utilisation de l'oxyde de graphène dans les matériaux cimentaires.

D'abord, des enjeux au niveau de la stabilité de la dispersion de l'oxyde de graphène ont été observés lorsque certains types de superplastifiants étaient utilisés. Une considération supplémentaire doit donc être faite lors du choix de la méthode de dispersion et du superplastifiant.

Pour les essais sur pâtes et sur mortier, les résultats se sont avérés discutables. Les résultats de calorimétrie sur pâtes ont montré des concordances avec la littérature notamment au niveau de la hauteur et de la position des pics du taux de chaleur dégagée et au niveau de l'intensité des maximums de C₃A. En comparant le mécanisme d'action des fillers aux résultats obtenus, il est plausible de penser que l'effet de nucléation est responsable de ces observations sur l'augmentation de la chaleur dégagée. Pour la chaleur cumulée à 160 h, les résultats n'ont pas permis de confirmer que 0,03 % de l'oxyde de graphène utilisé dans cette étude permettait d'obtenir une meilleure réactivité du ciment. La différence trop peu importante entre les différents mélanges et le SP qui contribue par lui-même à une meilleure réactivité peuvent expliquer ces conclusions. La procédure de dispersion du graphène et le type de graphène utilisé pourraient expliquer les différences avec les résultats d'autres études.

Les résultats sur mortiers montrent qu'un dosage de 0,03 %, de ce type de GO, ne donne aucun avantage à être utilisé dans le mortier de ciment dans le but d'en augmenter la résistance. La combinaison GUB-30S et GO ne montre également aucune synergie pouvant donner un matériau hautement résistant, l'utilisation de 30 % de laitier ou de superplastifiant sont les seuls facteurs qui ont permis d'augmenter la résistance en compression des mortiers.

L'effet du GO sur la résistance à la compression ne semble pas visible lorsqu'il est mélangé avec du sable (mortier). Sans superplastifiant, une baisse de la résistance importante a même été notée. Lorsqu'il était combiné avec du superplastifiant et dispersé de manière adéquate, nous aurions pu nous attendre à obtenir des valeurs de résistance supérieure aux témoins.

Pour les essais sur le béton, les résultats obtenus ont montré que le GO pouvait contribuer à réduire la pénétration des ions chlorures, et que cette réduction était plus significative pour les mélanges avec un rapport e/l plus faible et une quantité de ciment plus élevée. Cependant, il est conclu que les mélanges de bétons développés dans cette recherche, avec un ajout de 0,03 % de GO, ne sont pas suffisants pour améliorer les propriétés de durabilité du béton de manière significative dans le contexte actuel d'exposition aux ions chlorures. Ces mélanges atteignent la limite de 1500 coulombs.

En somme, ce mémoire permet de tirer un nombre de conclusions qui permettront d'orienter de futures recherches.

- L'oxyde de graphène a un effet de nucléation lors de la réaction de prise du ciment;
- L'utilisation de superplastifiant est nécessaire pour son utilisation dans les mortiers et les bétons, afin de contrer l'effet indésirable du GO sur la maniabilité;
- La méthode de dispersion du GO (sonicateur), utilisée dans le cadre de cette recherche, n'a pas un effet notable sur les propriétés observées des pâtes et mortiers;
- L'amélioration de la résistance de la perméabilité aux ions chlorures est seulement visible dans certains mélanges.

De plus, il est bien documenté que les nanomatériaux à base de carbone sont bénéfiques pour plusieurs industries. À ce jour, il est estimé que plus de 40 applications peuvent bénéficier de ce type de technologies. L'une des utilisations les plus importantes est dans le domaine du plastique et des composites, où les propriétés physiques, électriques et thermiques peuvent grandement être améliorées par l'ajout d'un faible pourcentage de matériaux à base de graphène. D'autres domaines comme l'industrie automobile, les batteries et l'impression 3D sont également des secteurs où le graphène peut être profitable. Pour ce qui est du béton et des matériaux cimentaires, la quantité importante d'articles sur le sujet montre que ce domaine n'a pas échappé à cet engouement pour le graphène. Or, pour donner suite aux résultats obtenus, il advient que les systèmes cimentaires testés dans cette étude, avec un dosage de 0,03 % de GO, ne montrent pas de bénéfices considérables pour pouvoir justifier leurs utilisations dans le contexte normatif et économique du Québec. Davantage de recherches sont nécessaires afin d'optimiser les mélanges modifiés au GO dans le but de compétitionner avec les matériaux cimentaires et adjuvants utilisés dans l'industrie.

Pour l'instant, dans le contexte nord-américain, où les ajouts cimentaires sont facilement disponibles et où les adjuvants commercialisés sont hautement performants, il serait difficile de convaincre l'industrie d'utiliser les mélanges développés dans cette étude, avec de l'oxyde de graphène dans le but d'améliorer les propriétés des matériaux cimentaires. L'oxyde de graphène a plus de probabilité d'être utilisé dans les bétons de pays émergents qui produisent des nanomatériaux à bas coût. L'utilisation de l'oxyde de graphène dans les matériaux cimentaires pourrait être réservée davantage à des applications localisées qui font appel à d'autres critères de performance, comme l'augmentation de la conductivité. Dans des pays où la production de matériaux à base de graphène est extrêmement importante (par exemple, en Chine où il y a plus de 6000 compagnies enregistrées contre 300 en Amérique du Nord, en Europe et en Australie (Barkan 2019), l'utilisation de GO peut s'avérer plus intéressante. Une courte analyse économique est présentée en Annexe B pour montrer que, présentement, le GO reste peu accessible.

RECOMMANDATIONS

Les recommandations s'articulent autour de l'étude de la préparation des pâtes de ciments, de l'étude des autres propriétés du béton, des autres familles de matériaux et de l'amélioration des performances.

Recommandations générales

La recherche en lien avec l'utilisation du GO peut tout de même être poursuivie dans une perspective de recherche fondamentale, et cela pourrait avoir des retombées à plus long terme. En effet, il serait pertinent de mener des études pour développer une procédure de préparation des matériaux cimentaires modifiés au GO, afin d'assurer que l'effet du GO soit observable et consistant d'étude en étude. La préparation inclut les procédures de mélange et de sonication. Les interactions entre le GO et le superplastifiant doivent être mieux comprises, notamment afin de mieux comprendre, d'un point de vue chimique, les causes de ces incompatibilités. De plus, il existe présentement des lacunes importantes en ce qui a trait à la reproductibilité interlaboratoire; il avait été noté dans la revue de la littérature que le pourcentage d'augmentation de la résistance en compression, des matériaux modifiés au GO, pouvait varier entre -11 et 77 %.

Les essais sur mortier ont été réalisés à dosage en SP constant; il serait pertinent de réaliser les mêmes essais à étalement constant afin que les mélanges montrent la même maniabilité. Ainsi, les enjeux de consolidation observés dans cette étude seraient réduits.

Il doit également y avoir davantage de recherche sur l'utilisation du GO à plus grande échelle. De nombreuses études ont été réalisées sur des pâtes cimentaires et mortiers seulement. Or, pour un béton de masse volumique normal, les granulats peuvent occuper plus de 70 % du volume du matériau. Il reste donc pertinent de voir à quel point l'effet du GO est dilué dans des mélanges de béton 35 MPa grandement utilisés dans l'industrie. De plus, il serait important d'étudier le GO dans des mélanges ultraperformants.

Étude des autres propriétés du béton

L'utilisation de l'oxyde de graphène dans les bétons serait plus pertinente pour des applications thermiques et/ou électriques. L'oxyde de graphène ou le graphène pourrait être utilisé pour des applications spécifiques. L'une de celles-ci aurait pourbut de concevoir des technologies thermoélectriques. De telles technologies permettraient de générer de l'électricité avec la différence de température de deux surfaces d'une chaussée ou d'un bâtiment. De telles technologies se développent présentement à partir de matériaux cimentaires thermoélectriques à base de graphène (X. Liu et coll. 2021; Vareli et coll. 2021).

Il existe également d'autres perspectives intéressantes qui justifieraient la poursuite de la recherche. En dépit des résultats qui n'ont pas montré d'avantages convaincants quant à la performance des matériaux cimentaires, d'autres recherches sur cette famille de matériaux ont montré qu'ils avaient le potentiel d'être utilisés comme capteurs pour surveiller les efforts des structures (Li et al, 2022).

Autres familles de nanomatériaux

Il existe aussi des avenues sur l'utilisation d'autres types de nanomatériaux, par exemple, la nanosilice, les nanotubes de carbone, le graphène et lesnanofibres de graphène. Il existe même une entreprise basée au Québec qui commercialise un produit à base de nanocellulose, qui permettrait de changer l'hydratation du ciment améliorant ainsi la résistance en compression et la durabilité du béton (Anomera s. d.). NanoXplore produit aussi du graphène à un coût assez abordable. Il est clair qu'il existe un avenir pour la recherche sur l'utilisation de nanomatériaux dans les matériaux à base de ciment pour bien cibler son utilisation. Les résultats montrent que l'utilisation du GO dans le béton doit être bien ciblée.

Amélioration des performances

Finalement, dans le contexte nord-américain, pour ce qui est de trouver d'autres moyens d'améliorer la performance du béton de manière efficace, économique et durable, il semble y avoir des solutions plus prometteuses. L'une d'elles contribue de la même manière que l'oxyde de graphène (c'est-à-dire par l'effet de nucléation) à améliorer l'hydratation du ciment. Il s'agit

de la substitution de clinker Portland par une quantité de filler inerte, souvent disponible en grande quantité (Berodier et Scrivener 2014). En effet, il s'agit même d'une conclusion d'une publication des Nations Unies et de Karen Scrivener sur les solutions viables pour réduire les émissions de CO₂ dans l'industrie des matériaux à base de ciment (Scrivener, John, et Gartner 2018b). Des bétons à ultra-haute performance avec des fibres de graphène seraient aussi très prometteurs dans les mélanges à bas taux de carbone selon certains entrepreneurs américains.

ANNEXE I

FICHES TECHNIQUES DES MATÉRIAUX UTILISÉS

	<p>CRH Canada Group Inc 435, Jean-Neufve street Longueuil, Québec J4G 2P9 Canada</p> <p>T. 450-651-1117 F. 450-651-2695 www.crhcanada.com</p> 		
CEMENT TEST REPORT Joliette Plant General use hydraulic cement - Type GU			
<u>Production period: December 2020</u>			
TEST	RESULTS	REQUIREMENTS	TEST METHOD
CHEMICAL (%)			
Alkali (Na ₂ O equiv.)	0,53		ASTM C114
Loss on ignition (LOI)	2,1	≤ 3,5	CSA A3003
Insoluble residue	0,71	≤ 1,5	CSA A3003
Chloride (ppm)	14		CSA A3003
SiO ₂	20,4		CSA A3003
Al ₂ O ₃	4,4		CSA A3003
Fe ₂ O ₃	2,5		CSA A3003
CaO	63,0		CSA A3003
MgO	1,7	≤ 5,0	CSA A3003
SO ₃ *	3,7	≤ 3,0	CSA A3003
Free Lime	0,5		ASTM C114
Mineralogical composition:			
C ₂ S	58		
C ₂ S	15		
C ₃ A	7,4	≤ 8	CSA A3003
C ₄ AF	7,7		
PHYSICAL			
Blaine (m ² /kg)	407		ASTM C204
Fineness 45 µm sieve (%) retained	5,6	≤ 28	CSA A3004-A3
Autoclave expansion (%)	0,018	≤ 1,0	CSA A3004-B5
Water expansion (%) **	0,003	≤ 0,020	CSA A3004-C5
Setting time:			
Initial (min)	173	45 ≤ (min) ≤ 375	CSA A3004-B2
Final (min)	285		
Air content (%)	5,1		CSA A3004-C4
Compressive Strengths:			
at 3 days (MPa)	27,8	≥ 14,5	CSA A3004-C2
at 7 days (MPa)	36,5	≥ 20,0	CSA A3004-C2
at 28 days (MPa) ***	43,2	≥ 26,5	CSA A3004-C2
Comments			
Parameters with no requirement listed are included for information purposes only, and are not required by the standards.			
* Compliant with A3004-C5 Test method for determination of expansion of hydraulic cement mortar bars due to internal cement sulphate attack limit of 0,020%.			
** Result from October *** Result from d the previous month			
Above results indicate that the cement represented by this sample complies with all requirements of current specification CSA A3001-18.			
For more information concerning the cement test report, please contact your representative			
DATE	Prepared by:		
January 29, 2021	 Martin Perron Chief of quality department		

CRH Canada Group Inc., Joliette Cement Plant, 965 chemin des Prairies, Joliette QC, J6E 0L4

Figure-A I -1 Fiche technique du ciment GU

LAFARGE
CEMENT

NewCem® Rapport Client

Mois de publication: avril 2021

Usine:	Montréal Est, Québec
Produit:	Laitier granulé moulu de haut fourneau type S
Date de fabrication:	mars 2021

CSA A3001 EXIGENCES RELATIVES

EXIGENCES CHIMIQUES			EXIGENCES PHYSIQUES		
	Limite	Résultat		Limite	Résultat
Méthode rapide, FRX (A3003-08)					
SiO ₂ (%)	—	36.3	Finesse par perméabilité (Blaine), m ³ /kg	—	527
Al ₂ O ₃ (%)	—	10.3	Retenu 45 microns (A3004-A3)	20 max	8.1
Fe ₂ O ₃ (%)	—	0.9	Expansion à l'autoclave (A3004-B5)	0.5 max	0.1
CaO (%)	—	43.4	Résistance à la compression (MPa) (A3004-C2)		
MgO (%)	—	6.6	7 jours	—	22.1
	—	—	28 jours **	—	41.2
Sulphate exprimé en SO ₃ (%)*	4.0 max	0.2	Index d'activité du laitier (%) (A3004-C7)		
	2.5 max	0.9	7 jours	—	75
Toutes formes de soufre exprimées en SO ₃ (%)	—	2.5	28 jours **	80 min	105
Na ₂ O _{eq} (%)	—	0.5	Ciment de référence (MPa)		
	—	—	7 jours	—	29.48
		28 jours **	35 min	39.16	
			Contenu en air (A3004-C4) (%)	—	3
			Expansion mortier (%) (A3004-CS)**	0.020 max	0.012
			Ajout au procédé (% Clinker)	—	10
			Densité (g/cc) **	—	2.88

*Le pourcentage peut excéder 4.0% si la limite d'expansion aux sulfates de 0.020% à 14 jours est respectée (A3004-C5).
** Résultat de la production courante non disponible; résultat provenant donc de la production la plus récente.

Nous certifions que l'ajout cimentaire représenté par les analyses chimiques et physiques de ce rapport rencontre les spécifications de la norme CSA A3001-18 pour un laitier de type S ainsi que la limite maximum d'expansion aux sulfates à 14 jours (CSA A3004-C5).

Pour toute information supplémentaire concernant ce rapport client, veuillez contacter notre représentant technique Paul Deram au 514-346-6551.

ECAN BU - Cement Division
Stoney Creek Plant
360 Jones Road
Stoney Creek, ON L8E5N2

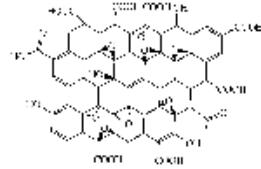
[Signature]
Merlita Banez - Superviseur Laboratoire

14 avril, 2021
Date

LafargeHolcim
A member of

Figure-A II-2 Fiche technique du laitier

 **Graphenea**



Product Datasheet

Graphenea Graphene Oxide (GO)

Properties

Form	Dispersion of graphene oxide sheets
Particle size (SEM)*	<10µm
Color	Yellow-brown
Odor	Odorless
Dispersibility	Polar solvents
Solvents	Water
Concentration	4 mg/mL
pH	2,2-2,5
Monolayer content (measured in 0.5mg/mL)	>95%**

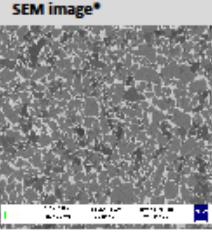
(*) This data was obtained by SEM image analysis.
(**) 4mg/mL concentration tends to agglomerate the GO flakes and dilution followed by slight sonication is required in order to obtain a higher percentage of monolayer flakes.

Elemental Analysis*

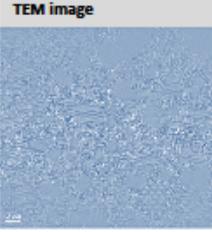
Carbon	49-56%
Hydrogen	1-2%
Nitrogen	0-1%
Sulfur	2-3%
Oxygen	41-50%

(*) Sample preparation: 2g of 4wt% GO in water were dried under vacuum at 60°C overnight.

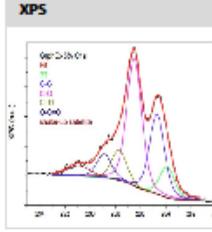
SEM image*



TEM image



XPS



www.graphenea.com

Figure-A I -3 Fiche technique du GO

Construction



Fiche technique du produit
Édition 06.2018/v1
DCC Master Format™ 03 05 00

Sika® ViscoCrete®-2110

Adjuvant réducteur d'eau de grande portée

Description	Le Sika® ViscoCrete®-2110 est un adjuvant réducteur d'eau de grande portée et un superplastifiant utilisant la technologie des polymères polycarboxylates ViscoCrete® brevetée par Sika.
Domaines d'application	<ul style="list-style-type: none"> ■ Pour des applications en béton prêt à l'emploi ou en préfabrication. Réducteur d'eau de grande portée incorporé en centrale pour produire une excellente plasticité tout en possédant un maintien rhéologique de 90 minutes. ■ Temps de prise contrôlé le rendant idéal pour des applications horizontales et verticales. ■ Idéal pour la production de béton autoplaçant.
Avantages	<p>Sika® ViscoCrete®-2110 peut être utilisé pour atteindre tous les niveaux de réduction d'eau dans différents types de béton (béton préfabriqué en démolition immédiat, béton prêt à l'emploi ou béton autoplaçant), offrant notamment une capacité de réduction d'eau atteignant 45 %. Sa formulation spéciale permet une augmentation de la résistance à la compression du béton et contribue à maintenir la plasticité du béton sur une période du temps prolongée.</p> <p>Sika® ViscoCrete®-2110 permet de prolonger l'ouvrabilité du béton par temps chaud notamment lorsque la perte d'affaissement et un ralissement rapide du béton peuvent être problématiques. L'action superplastifiante du Sika® ViscoCrete®-2110 produit un béton fluide, à affaissement élevé, qui maintient son ouvrabilité et peut être mis en place avec un minimum de vibration et cela même avec des ratios eau/clément aussi bas que 0,25.</p> <p>Réduction d'eau : Sika® ViscoCrete®-2110 peut s'utiliser en petites doses pour obtenir une réduction d'eau de 10 à 15 % et pourra atteindre une réduction d'eau de 45 % à un dosage plus élevé. Il convient à tous les niveaux de réduction d'eau.</p> <p>Effet plastifiant : L'action superplastifiante du Sika® ViscoCrete®-2110 produit un béton fluide, à affaissement élevé, offrant une excellente ouvrabilité et qui peut être mis en place avec un minimum de vibration et cela même à des ratios eau/clément aussi bas que 0,25. Elle produit également un béton fluide, à haut affaissement, bénéficiant d'une excellente ouvrabilité et pouvant être mis en place avec un minimum de vibration et cela même à des ratios eau/clément aussi bas que 0,25. Le béton ainsi produit sera caractérisé par une extrême fluidité préservant l'entière cohésion de la matrice du béton et qui aura pour effet d'éliminer le ressage excessif ou la ségrégation.</p> <p>Durée d'affaissement accrue et prise contrôlée : Sika® ViscoCrete®-2110 a été conçu afin de fournir une durée d'affaissement contrôlable et prévisible pour des périodes allant de 60 à 90 minutes, avec un temps de prise normal.</p> <p>La réduction d'eau de grande portée et l'action superplastifiante du Sika® ViscoCrete®-2110 confèrent les avantages suivants au béton durci :</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Les résistances ultimes plus élevées permettent des conceptions d'ingénierie plus flexibles ainsi que des économies structurelles. ■ Des ratios eau/clément réduits produisent des bétons plus durables, plus denses et à perméabilité réduite. ■ Le pouvoir plastifiant hautement efficace de l'adjuvant réduit les défauts de surface des éléments de béton et en améliore leur apparence. <p>Sika® ViscoCrete®-2110 a été spécialement formulé pour atteindre une réduction d'eau optimale et un maintien rhéologique prolongé pour toutes les plages de dosage :</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Effet plastifiant prolongé. ■ Résistance à la compression accrue par rapport aux bétons avec des ratios eau/clément comparables. ■ Résistances en bas âge élevées permettant de décoffrir plus tôt et de bénéficier des aptitudes structurelles du béton. ■ Résistances ultimes élevées permettant des conceptions d'ingénierie plus flexibles ainsi que des économies structurelles. ■ Des ratios eau/clément réduits produisent des bétons plus durables, plus denses et offrant une perméabilité réduite. ■ Plastifiant hautement efficace réduisant les défauts de surface des éléments de béton et qui en améliore l'esthétique. ■ Agréé par le Ministère des Transports du Québec (MTQ).

Réducteurs d'eau de grande portée
Sika® ViscoCrete®-2110

Figure-A I -4 Fiche technique du Superplastifiant

3	03 30 00	Béton coulé sur place
	03 40 00	Béton préfabriqué
	03 70 00	Béton de masse

**MASTER®
»BUILDERS
SOLUTIONS**

MasterGlenium® 1466

Adjuvant réducteur d'eau à grande portée

Description

L'adjuvant réducteur d'eau à grande portée MasterGlenium 1466 est un adjuvant de nouvelle génération en instance de brevet basé sur la technologie chimique du polycarboxylate. L'adjuvant MasterGlenium 1466 est vraiment efficace pour produire des bétons avec différents degrés de maniabilité.

L'adjuvant MasterGlenium 1466 est particulièrement efficace pour améliorer les mélanges de béton avec des teneurs réduites en ciment, sans compromettre les exigences de résistance à 28 jours.

L'adjuvant MasterGlenium 1466 satisfait à la norme ASTM C 494/C 494M pour les adjuvants réducteurs d'eau de type A et les adjuvants réducteurs d'eau à grande portée de type F.

Utilisations

Recommandé pour :

- Béton nécessitant des réductions d'eau variant entre 5 % et 40 %
- Béton utilisé dans des endroits où une aptitude élevée à l'écoulement, de même qu'une stabilité et une durabilité accrues sont nécessaires
- Produire des bétons autoplâtrants
- Béton 4x4^{MC}
- Bétons autodrainants

Caractéristiques

- Efficacité maximale du dosage pour une réduction d'eau donnée
- Meilleures stabilité et robustesse des mélanges de béton
- Excellente compatibilité avec les agents entraîneurs d'air concentré
- Résistance à la compression accrue

Avantages

- Peut être utilisé dans une grande variété de mélanges de béton en tant qu'adjuvant de type A ou F
- Qualité de finition et apparence de la surface améliorées
- Flexibilité d'élaboration du mélange pour les réductions du ciment ou l'utilisation accrue des matériaux cimentaires complémentaires

Caractéristiques de rendement

Résistance à la compression : Le béton fabriqué avec l'adjuvant MasterGlenium 1466 atteint une résistance à la compression à 28 jours considérablement supérieure à celle du béton standard et des mélanges de béton contenant des naphtalènes, des mélamines ainsi que des polycarboxylates de première génération.

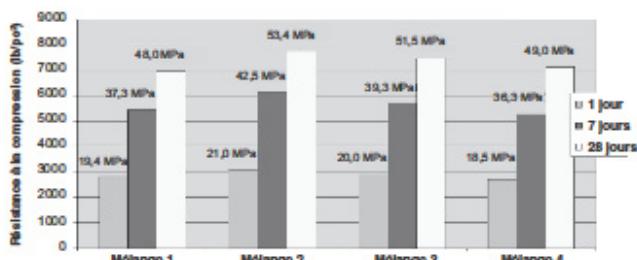
Données du mélange : Ciment de type GU (Type I), température ambiante de 21 °C (70 °F)

Mélange 1 : 367 kg/m³ (620 lb/vg³); E/C = 0,43; adjuvant réducteur d'eau conventionnel à grande portée de polycarboxylates

Mélange 2 : 367 kg/m³ (620 lb/vg³); E/C = 0,43; MasterGlenium 1466

Mélange 3 : 356 kg/m³ (600 lb/vg³); E/C = 0,44; MasterGlenium 1466

Mélange 4 : 344 kg/m³ (580 lb/vg³); E/C = 0,46; MasterGlenium 1466



A brand of
MECC GROUP
page 1 de 3

Figure-A I -5 Fiche technique du SP 2

ANNEXE II

ANALYSE ÉCONOMIQUE

Un autre facteur important quant aux prises de décision sur l'incorporation d'une nouvelle technologie dans une industrie bien établie est la valeur ajoutée de la méthode développée. Ainsi, une considération économique se doit d'être faite pour évaluer les bénéfices de cette nouvelle technologie. En se basant sur les prix des mélanges typiques de béton vendus par Ciment Québec et sur le prix de l'oxyde de graphène vendu par l'entreprise Graphenea, il est possible de faire une approximation des coûts d'un béton modifié au GO. La Figure présente le coût de l'oxyde de graphène pour 1, 4, 20 et 40 grammes. Pour 40 grammes, le coût est de 968.50 CAD. Des GO plus abordables seraient disponibles en Asie.

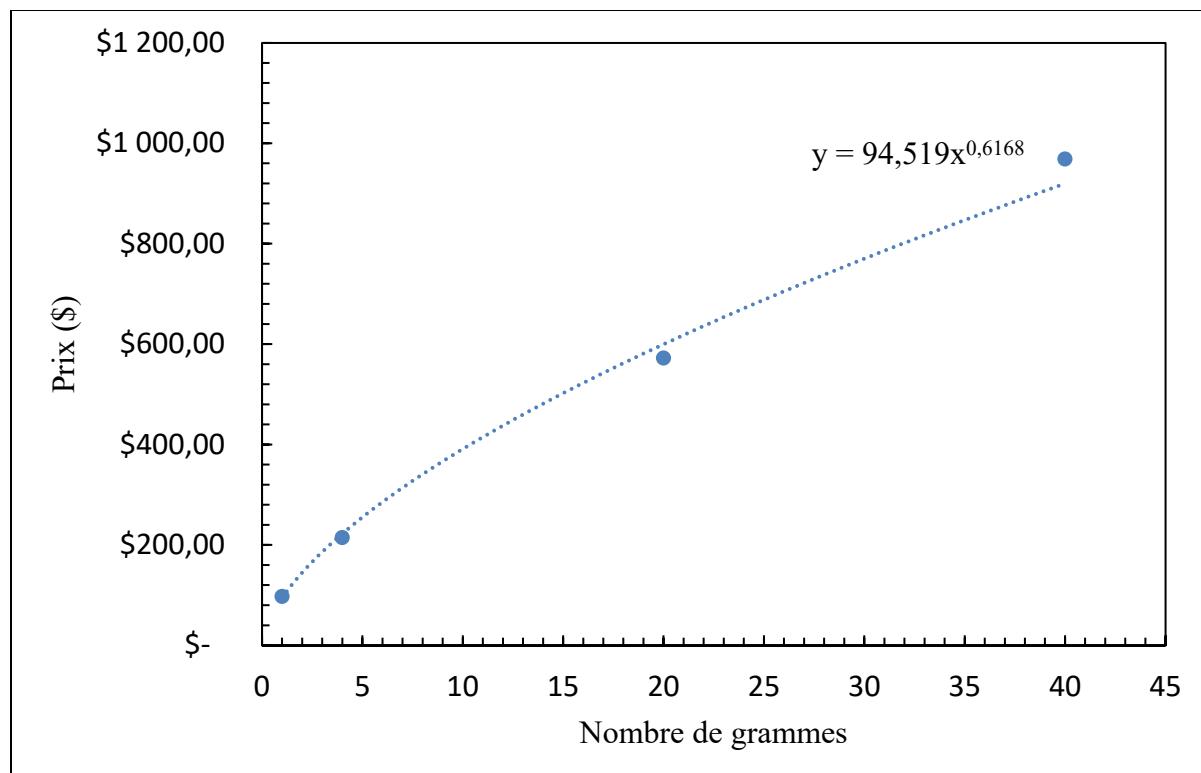


Figure-A II-1 Coût de l'oxyde de graphène vendu chez Graphenea

En date de 2021, un béton de type V-S avec un liant GUB-30SF et avec un minimum de 340 kg/m³ de liant était vendu à 230 \$/m³ par ciment Québec. Pour un béton équivalent sans fumée de silice, le prix était de 200 \$/m³.

Avec ces informations, il faudrait 102 grammes (0,03% de la masse du ciment) d'oxyde de graphène pour fabriquer un béton avec un dosage en liant de 340 kg/m³. Ainsi, en considérant que l'oxyde de graphène est disponible à 24.13\$/g, chaque m³ de béton coûterait 2 462\$ supplémentaire. Présentement, le coût élevé du GO ne permettrait pas de justifier son utilisation massive dans le béton, qui reste relativement abordable. Dans l'éventualité où la production de GO à grande échelle permettrait de réduire considérablement son coût par gramme, il pourrait être envisageable de considérer le GO comme « adjuvant » économiquement viable.

ANNEXE III

ARTICLE SCIENTIFIQUE: MULTI-SCALE ANALYSIS OF THE IMPACT OF GRAPHENE OXIDE IN CEMENT-BASED MATERIALS

Thomas Duplessis^a, Claudiane Ouellet-Plamondon^b

a, b Département de Génie de la construction, École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article non soumis

Abstract :

This study was conducted to evaluate the impact of a small percentage (0.03%) of graphene oxide (GO) on the properties of cement-based materials. Through an experimental program based on a multiscale characterization, the impact of GO on the performance of cementitious matrices has been evaluated. The GO dispersion method (superplasticizers and sonication), the W/B ratio (0.35 and 0.4) and the use of binary binders, one made of 30% blast furnace slag, were also variables that have been studied. To make this technology potentially accessible to concrete producers, commercially available GO was used for the trials. Through isothermal calorimetry, it was possible to characterize the hydration reaction of the GO modified cementitious materials. It turns out that the effect of GO is visible on the heat release rate curves, especially when dispersed by superplasticizer and by a combination of superplasticizer and sonication. This effect, on the general use cement (GU) and on the binary binder, is mainly noted on the amplitude of the calcium aluminate (C3A) peak. This observed change in the second hydration peak shape can be attributed to the nanofiller phenomenon provided by the GO. Next, compressive strength tests were used to evaluate the mechanical strength of mortar at 1, 7, and 28 days. The first result is that the addition of GO to the mixes significantly reduces the flow of the mortar in the fresh state. A decrease in compressive strength is also noted for mortars without superplasticizer. The results finally show that no benefit on compressive strength is obtained from the use of GO. To evaluate the effect of GO from a practical application point of view, chloride ion penetration tests were carried out at 28, 56, and 91 days, on concretes based on the Ministère des Transports (MTQ) and Canadian standard association (CSA) V-S/C-1 and XIII/C-XL mixes. The results showed that GO reduces the penetration of chloride ions by between 5.5 and 24.9%, depending on the cure period and the type of concrete mix.

Keywords: Graphne oxide, supplementary cementitious materials, calorimetry, RCPT, durability

INTRODUCTION

The CO₂ emissions related to cement consumption remains the biggest challenge in the construction industry. In the attempt to minimize the environmental impact of concrete and cement, optimizing mix design of concrete structures and using efficient concrete grades where application allows it, can reduce material consumption, thus reducing CO₂ emissions (Scrivener et coll. 2018a). Currently, to achieve durable and high performance grades of concrete, the use of high range water admixtures (HRWA) and supplementary cementitious materials (SMC) in concrete mix design are almost necessary (P.-C. Nkinamubanzi, Mantellato, et Flatt 2016). The interest of finding new materials that can improve concrete performance led to the investigation of nanomodified cementitious composites. Recent studies showed that using graphene oxide (GO) in the cement matrix can improve the mechanical properties and durability of cementitious materials. It has been documented that the use of a small percentage of graphene oxide in cement paste, mortars and concrete can significantly improve their compressive strength, flexural strength, tensile strength, corrosion resistance, etc. (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021; Chuah et coll. 2014; Devi et Khan 2020). This effect is mainly due to the impact that graphene oxide has on the growth of hydrates in the cement paste. GO acts as a nucleation agent for the growth of C-S-H crystals (Lv et coll. 2013; Lv, Liu, et coll. 2014; Meng et coll. 2021). This nucleation effect described by researchers is somewhat similar to the well-documented filler effect. Contribution of fillers to the clinker reaction rate can come from the nucleation of C-S-H on energetically favorable surface sites provided by the material (Kumar et coll. 2017; Lothenbach et coll. 2011). The GO consists of hexagonal arrangements of carbon atoms, which includes functional groups such as hydroxyl, epoxy, carboxyl. Oxygen present in these functional groups make GO hydrophilic, thus easily dispersible in water (Chuah et coll. 2014; Mohammed, Al-Saadi, et Sanjayan 2018; J. Wang et coll. 2020).

Studies showed that the addition of graphene oxide at different dosages in the cement paste modifies the structure of the hydration crystals. Based on observations, it has been determined that the addition of graphene oxide allows the formation of hydrate crystal agglomerations and

thus lead to polyhedral and "flower" shaped structures [6] [7]. While the flower-shaped structure seems to be the reason for this increase of strength, Cui et coll. (2016) argues that the observed "flower" shapes could have been calcium carbonate, resulting from a possible pitfall during sample preparation. SEM-EDS and XRD analysis showed that the "flower" structures were composed of carbon, oxygen, and calcium and was calcite(Cui et coll. 2017).

Other explanations were made by researchers to understand the mechanism behind the effect of GO on cement hydration. Zhao et coll. (2018), proposed the hypothesis that 3D structures of GO and C-S-H's are responsible for the enhanced properties of cementitious materials. Initially, C-S-H's are characterized by a "sandwich"-like pattern with a calcium oxide layer covered by silicate tetrahedra at its center. For the GO-modified specimens, it was deduced that graphene oxide is inserted into the C-S-H structure by ionic bonds with Ca^{2+} . This phenomenon thus contributes to fill the pores of the cement paste gels, to give it a denser microstructure (Zhao et coll. 2018).

Although several investigations have shown that the positive effect of adding GO to cementitious matrices was associated with the growth of C-S-H in different shapes, nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction tests conducted by Yang et coll. show that GO does not change the microstructure of C-S-H. He also concludes that the improvement in mechanical properties comes from the acceleration of the degree of hydration and chemical interactions (Yang et coll. 2017). While the inconsistency of the explanations for the effect of GO on cement microstructure shows that the phenomenon is not clearly understood, the positive effects of GO on the properties of cement-based materials are mostly acknowledged. As mentioned above, compressive and flexural strength is improved by the addition of a small percentage of GO (around 0.03%).

The pore structure of a cement paste is also affected by the addition of small amounts of graphene oxide. Tests conducted with a mercury porosimeter have shown that the porosity is reduced with the addition of GO in the mixes. Pore size, pore area, and median pore size are also reduced with blends incorporating GO (Gong et coll. 2015; Lv, Liu, et coll. 2014). The

number of gel pores ($d < 10 \text{ nm}$) is larger for blends with GO, while capillary pores ($10 \text{ nm} < 10\mu\text{m}$) are larger in samples without GO. These results can be explained by the pore refinement that graphene oxide grants to the microstructure of the cement paste. The increase of the gel pores is attributed to a higher formation of C-S-H in the paste with GO (Lv, Liu, et coll. 2014). Considering these two studies, the effect of graphene oxide is more noticeable on mixes with lower W/B ratio.

In addition to the tests performed on the pore microstructure, thermogravimetric analysis (TGA) tests allowed to further characterize the hydration of cement in the presence of graphene oxide. The TGA allows measuring the non-evaporable water and the amount of portlandite in the hydrated cement mix. With a GO dosage of 0.03%, it is shown that at 3, 7 and 28 days, the amount of bound water is higher than that of a reference mix. The same trend is observable for the calcium hydroxide content (Gong et coll. 2015). These results are consistent with the theory in which the nucleation phenomenon resulting from the addition of a small percentage of GO affects the rate of cement hydration.

Isothermal calorimetry tests showed that GO affected the dissolution rate of cement in the first few minutes of hydration, the results indicate that GO accelerates cement hydration by helping to improve the cement dissolution in water due to physical and chemical interactions between graphene oxide and cement. In addition to affecting the initial phase of hydration, GO also affects the intensity of silicate and C3A peaks, while shifting them to the left. Finally, the heat of hydration also appears to be proportional to the GO dosage, as the reaction appears to be more violent with a higher number of nanomaterials (Lu et coll. 2017).

While many studies showed that GO could enhance the performance of cement-based materials, some articles provided evidence that GO can, in fact, negatively affect mortar performance (Krystek et coll. 2019). Krystek and coll., showed that mortar specimens made with 0,05% of GO had a 11% decrease in compressive strength. This was explained by the poor workability of the GO modified mortar mix.

Adding GO to blended cements is far less documented. Recent study showed that ground granulated blast furnace slag (GGBS) blended cement GGBS increases fluidity and workability of nano-based cement paste. It was found that shear rates, shear stress, yield stress and plastic viscosity of GGBS-nano-cement paste are improved. GGBS also increases the mechanical and corrosion resistance of nano modified concrete (Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021).

The effects of GO on the properties of cementitious materials depend on the level of dispersion of the nanoparticles. However, it is well documented that this dispersion can be greatly affected by several conditions. Incompatibility of GO with certain chemical components is one of the phenomena that can affect the dispersion of particles, including the presence of Ca^{2+} and OH^- (Liu et coll. 2020). Zhao et coll. (2020) studied the interaction of GO in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCl_2 solutions. It was observed that agglomeration of GO is observable when in contact with Ca^{2+} . The high pH of $\text{Ca}(\text{OH})$ would lead to the formation of more functional groups (COO^-) allowing a cross-linking of Ca^{2+} leading to a flocculation of the particles (Zhao et coll. 2020).

The sensitivity of GO to these interactions has led several researchers to develop dispersion methods to facilitate the use of GO. Some of these methods, however, prove to be overly complex and require a high preparation time (C. Liu et coll. 2021). However, the use of superplasticizers, a well known admix in concrete, would seem to be a simple and inexpensive method to act as a dispersant. The mechanism for the effectiveness of SP is that it acts as a protective barrier around the GO. The -COOH of the polymer can absorb Ca^{2+} , thus preventing Ca^{2+} from directly contacting the GO (Figure 1 15). The steric hindrance phenomenon also allows the GO to remain well dispersed (C. Liu et coll. 2021)

In addition to the use of SPs, sonication of GO dispersal is an approach often employed. Many researchers have used sonication, as a dispersion method ((Bhojaraju, Mousavi, et coll. 2021; Liu et coll. 2020; Meng et coll. 2021). Yet, the dispersal procedure for sonication methods remains different from study to study. The sonication time, amplitude, volume to be dispersed, apparatus used, etc., are parameters that may vary from laboratory to laboratory.

As the tests conducted on the effect of GO on cementitious materials showed that the microstructure of cement paste was improved with the addition of a small percentage of graphene oxide, it is relevant to verify that this pore refinement can have an impact on the durability of concrete. One of the important factors in the service life of concrete structures is the corrosion of the reinforcing steel. This phenomenon can result from the depassivation of the steel caused by the penetration of chloride ions into the concrete or by the carbonation of the concrete (Mirsayapov, Yakupov, et Hassoun 2020). However, few studies have been done on the durability of GO modified concrete.

In order to continue the research on GO and possibly consider the use of this material in the construction industry, more characterization test needs to be done to better understand and document the effect of graphene oxide on the properties of cement-based materials. Therefore, the objectives of the research is to evaluate the impact of adding a small percentage of graphene oxide on the performance and durability of concrete and cementitious materials. In addition to studying the behavior of GO with Portland GU cement alone, the effect of GO combined with a binary binder mix was studied. Finally, the importance of nanoparticle dispersion is investigated through different sample preparation techniques.

To complete the research objectives, a multi-scale experimental program was followed in three steps. The first step was performed to better understand the microstructure and hydration process of cementitious pastes combined with graphene oxide. The effect of superplasticizer, GO dispersion, type and binder and W/B ratio was also observed through these experiments. Thus, to evaluate the effect of GO on binder hydration, and isothermal calorimetry was performed on different mixes.

The second step consisted of compressive strength test as well as flow measurements. For these experiments, the proportions of the materials and the test procedures of the CSA A3004 C-2 standard were respected. Once again, the type of binder, the use of superplasticizer and the dispersion of the GO are variables that were manipulated.

The third stage of the research was conducted to investigate the properties of GO modified concrete for practical applications. Concrete mixes were manufactured to meet the specification and performance requirements of North American standards. Thus, the mixes incorporating graphene oxide were compared typical mixes used for roads and civil engineering structures. Once the fabrication of the samples was completed, compressive strength tests and chloride ion penetration tests on concrete, at 28, 56 and 91 days, were performed. A characterization of the concrete in the fresh state (density, slump and air content) was also carried out on the different mixes.

1. Materials and methods

1.1. Materials

In this research, the binders used in for the different steps of the research program consisted of a general use Portland cement (GU), GGBS and silica fume (SF). Table-A III-4.1 presents the chemical analysis of the binders. Particle size distribution of the binders, presented in figure 1, was also determined by laser granulometry. Graphene oxide consisted of a commercially available graphene oxide water dispersion at a 0,4 wt% concentration. Figure 2 shows a flake of GO observed with a transmission electron microscope (TEM). Table 2 presents the elemental analysis for the commercially available GO.

Table-A III-4.1 Chemical analysis of binders

Oxide (%)	Slag	SF	GU
SiO ₂	36,3	96,5	20,4
Al ₂ O ₃	10,3	0,5	4,4
Fe ₂ O ₃	0,9	0,45	2,5
CaO	43,4	0,4	63,0
MgO	6,6	0,4	1,7
Na ₂ O _{eq}	0,5	0,11	0,53
S	0,9	-	-
SO ₃	0,2	0,08	3,7

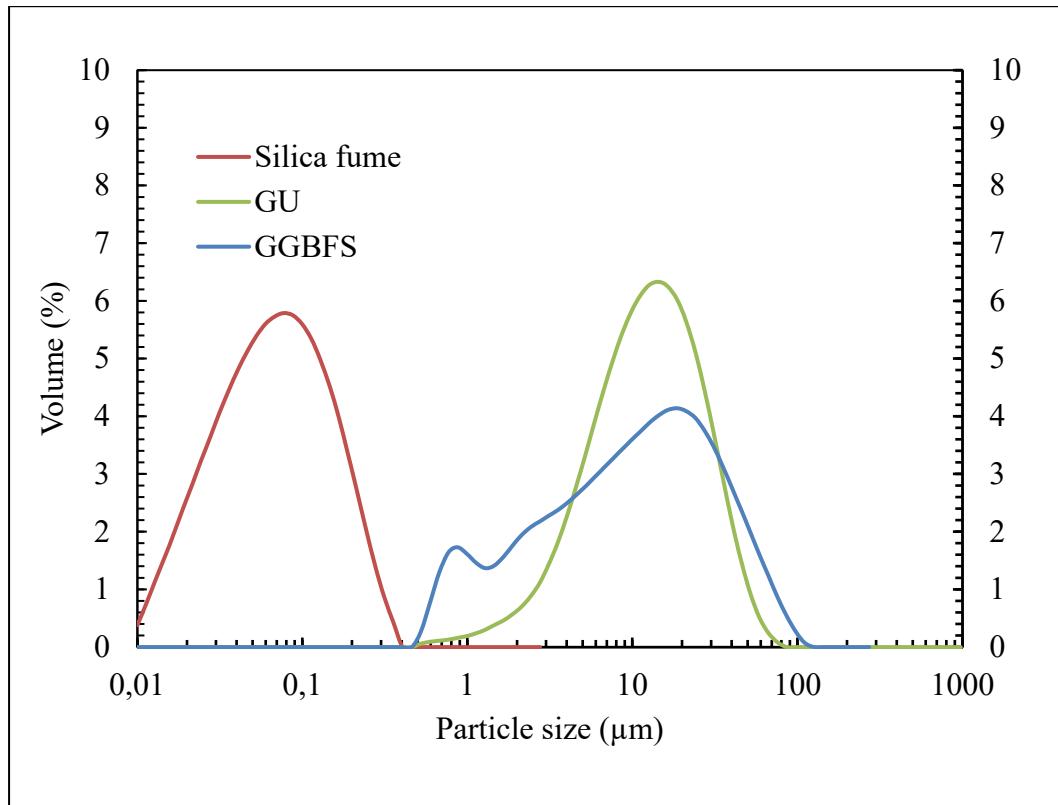


Figure-A III-1 Particle size distribution of binders

Table-A III-2 Chemical analysis of the commercially available graphene oxide

Element	Percentage (%)
Carbon	49-56
Hydrogen	1-2
Nitrogen	0-1
Sulfur	2-4
Oxygen	41-51

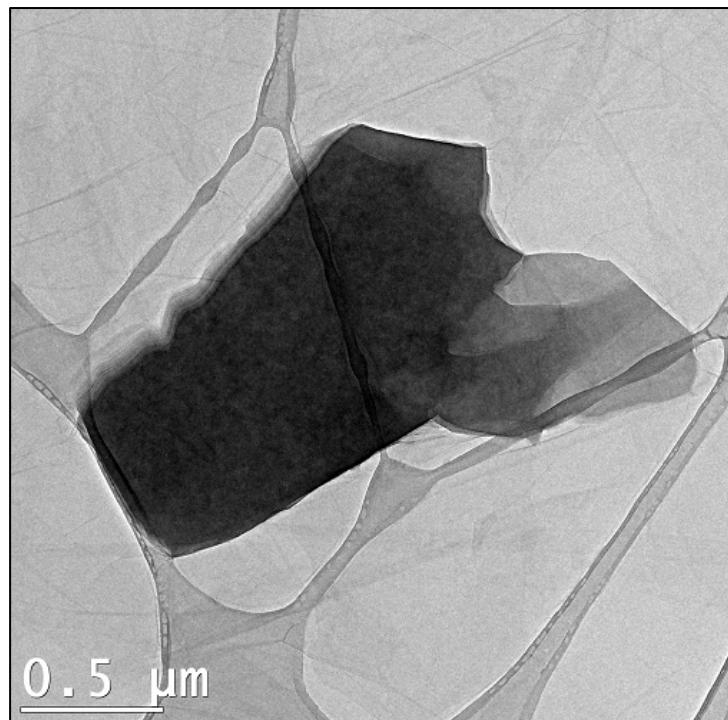


Figure-A III-2 GO particle under TEM

For mortars, ASTM C778 natural silica graded sand was used. For concrete mixes, two types of coarse aggregates were used, a 5-20 mm limestone and 5-14 mm granitic aggregates. Both aggregates respected the CSA specifications for particle size distribution. Natural sand was used as the fine aggregates. Particle size distribution and the fineness modulus of sand also respected the Canadian standards. To meet the required slump and air content in concrete mixes, polycarboxylate superplasticizer and air entraining admix were used.

1.2. Sample preparation and testing

1.2.1. GO sonication

Sonication of GO-water solutions was performed for some mixes. The 0.04% graphene oxide dispersion was added to the amount of water needed to make each of the paste and mortar mixes. The beaker filled with GO dispersion was then installed in the protective box and the instrument probe lowered into the solution. The cavitation resulting from the sonication allows the separation of the agglomerates from the particles leading to a more uniform dispersion of

the nanoparticles. A Qsonica brand and model Q700 device programmed at an amplitude of 30 for 15 minutes was used to disperse the nanoparticles. Mixes with sonicated GO are represented with the “+” symbol.

1.2.2. Isothermal calorimetry

For the calorimetry tests, the ASTM C1702 standard " Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry " was followed. This standard consists in determining the heat of hydration of a cement paste by comparing the results obtained for the different binders with an inert reference sample. Raw materials were mixed by hand for one minute directly in the ampoule, the duration of the test was 7 days and the test temperature was 23°C. The tested mixes are presented in Table 3. Among the 24 mixes, the variables manipulated were the W/C ratio, the addition of GO, the addition of blast furnace slag, the use of superplasticizer and the sonication of the GO solution. The pastes were mixed by hand directly into the ampoule using a glass rod.

Table-A III-3 : Samples for isothermal calorimetry

# Mix	GU (g)	GGBFS (g)	Water (ml)	W/B	GO (%)	SP	Sonication
1	3.5714	-	1.4286	0.40	-	-	No
2	3.5714	-	1.1607	0.40	0,03	-	No
3	3.5714	-	1.4286	0.40	-	1	No
4	3.5714	-	1.1607	0.40	0,03	-	Yes
5	3.5714	-	1.1607	0.40	0,03	1	No
6	3.5714	-	1.1607	0.40	0,03	1	Yes
7	2.7332	0.8382	1.4286	0.40	-	-	No
8	2.7332	0.8382	1.1607	0.40	0,03	-	No
9	2.7332	0.8382	1.4286	0.40	-	1	No
10	2.7332	0.8382	1.4286	0.40	-	-	Yes
11	2.7332	0.8382	1.1607	0.40	0,03	1	No
12	2.7332	0.8382	1.1607	0.40	0,03	1	Yes
13	3.5714	-	1.2500	0.35	-	-	No
14	3.5714	-	0.9821	0.35	0,03	-	No
15	3.5714	-	1.2500	0.35	-	1	No

16	3.5714	-	0.9821	0.35	0,03	-	Yes
17	3.5714	-	0.9821	0.35	0,03	1	No
18	3.5714	-	0.9821	0.35	0,03	1	Yes
19	2.7332	0.8382	1.2500	0.35	-	-	No
20	2.7332	0.8382	0.9821	0.35	0,03	-	No
21	2.7332	0.8382	1.2500	0.35	-	1	No
22	2.7332	0.8382	1.2500	0.35	-	-	Yes
23	2.7332	0.8382	0.9821	0.35	0,03	1	No
24	2.7332	0.8382	0.9821	0.35	0,03	1	Yes

1.2.3. Mortar tests

For the mortar compression tests, mixes were made in accordance with the material proportions prescribed in CSA A3004-C2: Test Method for Determining Compressive Strengths. For each of the mixes, twelve mortar cubes of 50 mm × 50 mm × 50 mm were made. For each mix, 3 cubes were tested for compressive strength, at 1, 3- and 28-day intervals. A MATEST hydraulic press programmed with a 2000 kN cell and a loading rate of 1 KN/s was used to determine the compressive strength of the mortar specimens. Table 5 shows the different mixes and the proportions of materials used for the tests. The reference samples consist of GU cement mortar with and without superplasticizer. The same mixes were then reproduced, this time adding graphene oxide equivalent to 0.03% of the total mass of the binder. The same series of cubes was replicated with a ternary binder of GU and slag. A total of 12 mixes were made to understand the effect of GO on GU cement and blended cement, as well as the method of GO dispersion on the mechanical strength of the mortars.

Table-A III-4.2 : Materials proportions for mortar mixes

Mix	ID	sand (g)	GU (g)	GGBFS (g)	W/B	GO (ml)	Water (ml)	SP (ml)	Sonication
1	GU	2035	740	-	0,485	0	359	-	-
2	GU-SP	2035	740	-	0,485	0	359	2	-
3	GU-GO	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	-	-
4	GU-SP-GO	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	2	-
5	GU-GO +	2035	740		0,485	55,5	303,5	-	YES
6	GU-SP-GO +	2035	740	-	0,485	55,5	303,5	2	YES
7	GUb-S	2035	518	222	0,485	0	359	-	-
8	GUb-S-SP	2035	518	222	0,485	0	359	2	-
9	GUb-S-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	-
10	GUb-S-SP-GO	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	-
11	GUb-S-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	-	YES
12	GUb-S-SP-GO+	2035	518	222	0,485	55,5	303,5	2	YES

1.2.4. Concrete tests

For this part, superplasticizer was used as the only dispersion method. It should be considered that the amount of GO solution to be dispersed for concrete manufacturing was much higher than those for pastes and mortars (359 ml for mortars versus 7 liters for concrete). Sonication of such a volume would not have been possible with the sonicator used in this research.

Concrete must often meet prescriptive standards and performance requirements to be used as safe and durable construction materials. For this research, the concrete mix designs are based on Quebec Ministry of Transportation type V-S and XIII mixes and CSA A23.1 type C-1 and C-XL mixes. Table-A III- shows the target characteristics for the concrete mixes.

The mixes based on the requirements of type V-S/C-1 concretes were made with the 5-20 mm limestone aggregate. The mass of binder used is 390 kg/m^3 and the water/binder ratio is 0.4. The dosage of admixes was adjusted during the batch to achieve the desired slump and air content. For this category of mixes, different binders were used. First, reference mixes were made. These mixes consisted of concrete made with GU cement and GUb-30S blended cement. To evaluate the combination of graphene oxide with these two types of binders, the same mixes

were then made by adding 0.03% of GO of the total binder mass. Finally, a reference mix meeting MTQ requirements, was fabricated with a GUb-S/SF binder type. This mix will be used as a reference to evaluate the performance of graphene oxide concrete compared to concrete typically used for the construction of civil engineering structures.

In order to evaluate the behavior of GO on mixes with a higher binder content and a lower W/B ratio, concretes based on Type XIII/C-XL requirements were made. For this type of concrete, aggregate of granitic nature and size 5-14 mm was chosen. The binder mass used is 450 kg/m³ and the W/B ratio is set at 0.35. The admixture dosage varies from one concrete to another in order to obtain the desired fresh state characteristics. For these mix designs, the different types of binders are the same as those previously mentioned. Thus, 5 formulations inspired by a type V-S/C-1 concrete and 5 formulations inspired by a type XIII/C-XL concrete have been made

Table-A III-5 : Type V-S, XIII, C-1 and C-XL concrete requirements

Concrete characteristics based on 3101 and CSA standards	Requirements			
	MTQ		CSA	
	V-S	XIII	C-1	C-XL
Compressive strength (MPa)	35 à 28 j	50 à 28 j	35 à 28 j	50 à 56 j
Minimal binder content kg/m ³	365/340	410	-	-
Binder type	GUb-S/SF, GUb-SF	GUb-S/SF, GUb-SF	-	
W/B	0,40	0,34-0,38	< 0,4	< 0,4
Coarse aggregate (mm)	5 - 20	5 - 14	-	-
Air content (%)	6 - 9	5 - 8	5 - 8	5 - 8
Slump (mm)	90 - 150	140 - 200	-	-
Chloride ion penetration (coulombs)	1500	1000	1500	1000

The concrete mixes were manufactured in accordance with CSA Standard A23.2-2C. GO dispersion was mixed water and SP and added in the mixer during the mixing process. Slump tests, air content tests and density determination were also performed on the fresh concrete. A total of 22 concrete cylinders were made for each of the different mixes. The CSA A23.2-3C test method: Making and curing concrete compression and flexural test specimens was followed for the manufacture of the 100 mm diameter and 200 mm long cylinders. The specimens were then unmolded at $23\text{h} \pm 1\text{h}$ and placed in a 100% humidity chamber.

Rapid chloride penetration testing was done accordingly to the ASTM 1202-19 Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration tests (RCPT). For each mix, three 50 mm samples, sawed from the concrete cylinders, were tested at 28, 56 and 91 days. A RCPT testing device made by Germann Instrument was used for testing the specimens. The initial measurement of the current and every 30 minutes was recorded for 6 hours. The values are plotted on a current (amperes) versus time (seconds) graph. The integral of the area under the curve corresponds to the load in Coulomb (ampere-seconds). RCPT results can give a qualitative indication of the chloride ion penetrability of concrete. The smaller the coulomb value, the better the material's resistance to chloride ion penetration.

2. Results and analysis

The results of the multi-scale analysis on cement pastes, mortars and concretes are presented in the following sections.

2.1. Isothermal calorimetry

To facilitate the presentation of the results and to better understand the impact of GO on binder hydration, the 24 curves were separated by binder type and W/B ratio. Thus, four graphs for heat flow in mW/g and four graphs for cumulative heat of hydration in J/g are drawn. For the

heat flow graphs, the x-axis was also reduced to 60 hr to better obtain a better resolution of the different peaks.

Figure 3 and Figure 4 shows the GU type mixes with a W/B ratio of 0.4. First, as expected, the use of superplasticizer in the mix delays the setting of the cement by about 3.5 hours. These results agree with the literature regarding the effect of polycarboxylate superplasticizers on cement setting. This delay in the reaction would be the result of chelation formed in the paste between the Ca^{2+} ions and the admixture. This interaction would help reduce the Ca^{2+} concentration, preventing nucleation of solid phases and hydration of reaction products, leading to a delay in the reaction (Zhang et coll. 2010).

For the samples without superplasticizer, the addition of graphene oxide and graphene oxide dispersed by sonication does not appear to convincingly affect the peak heat of. When combined with superplasticizer, the GU 0.4 SP GO+ blend appears to show a larger peak than the GU 0.4 SP blend, with a value of 3.21 mW/g versus 3.07 mW/g, respectively. It is also observed that the second hydration peak, which corresponds to the hydration of C3As, seems amplified and more distinguishable by the addition of GO and superplasticizer.

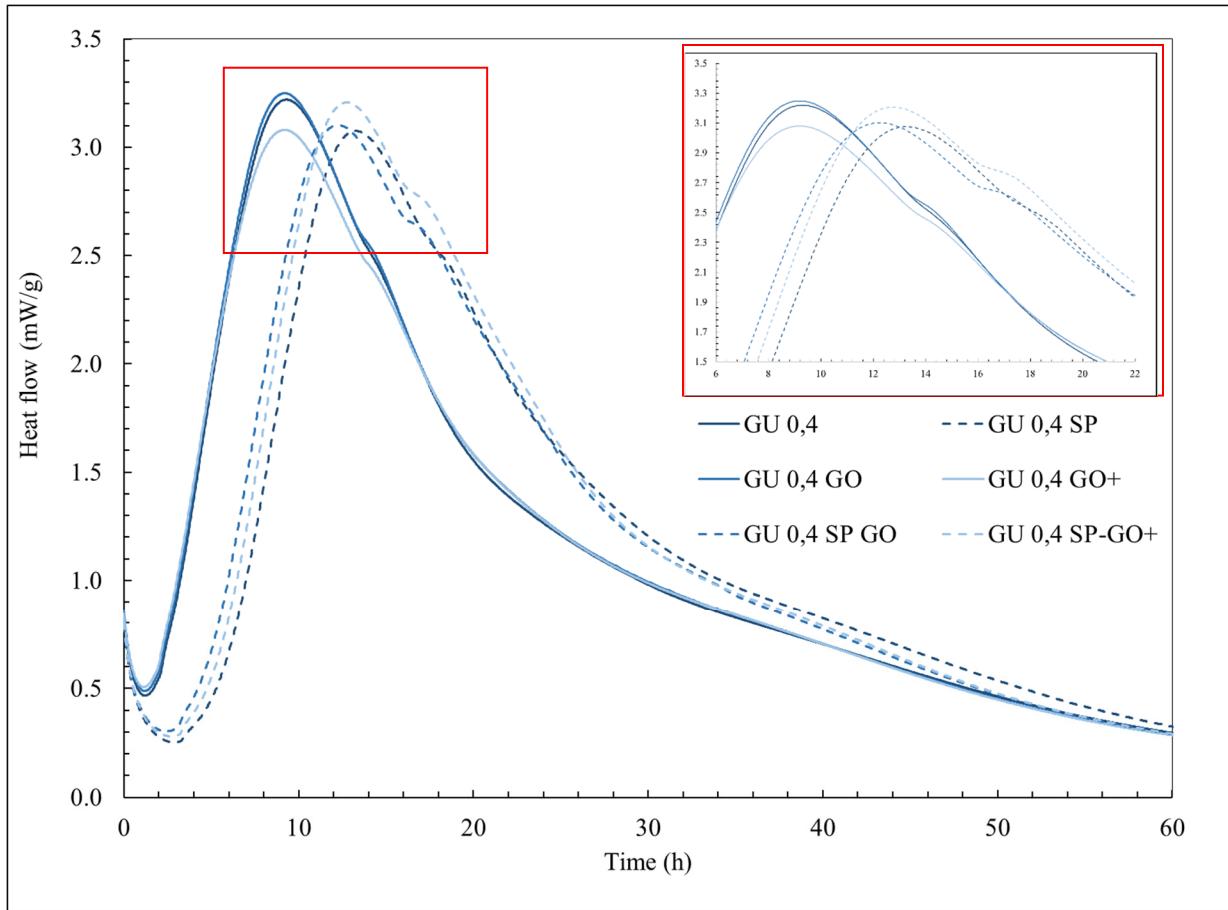


Figure-A III-3 Heat flow (mW/g) vs. time for GU mixes with 0.4 W/B ratio.

For the cumulative heat graph in Figure 4, it is observed that the addition of superplasticizer to the GU 0.4 SP, GU 0.4 SP-GO, and GU 0.4 SP-GO+ mixes delays the heat gain of hydration. From 28 hours to 38 hours, all mixes appear to have released the same amount of heat. Beyond 38 hours, the heat released by the mixes with graphene oxide and superplasticizer exceeds that of all other mixes. The mix with GO sonication (GU 0.4 SP-GO+) shows the highest cumulative heat after 160 hours. Table 6 shows the heat of hydration values at 160 hours for the 6 mixes.

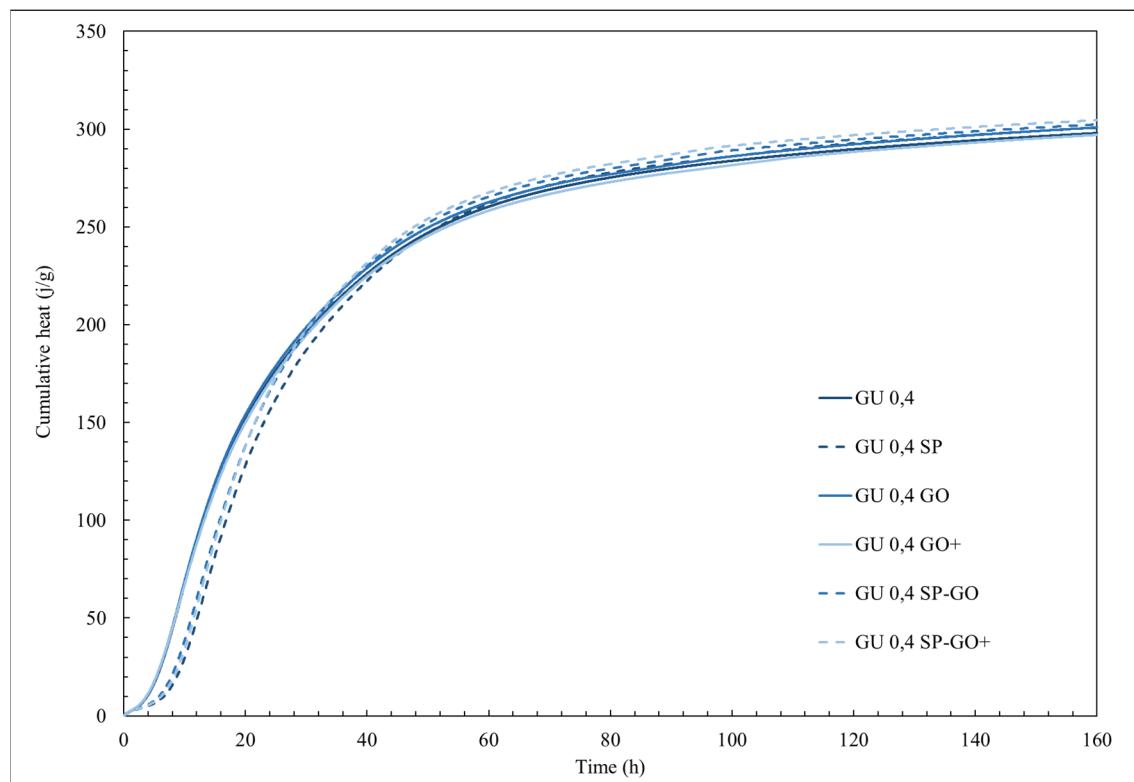


Figure-A III-4 Cumulative heat (J/g) vs. time for GU mixes with 0.4 W/B ratio

Tableau-A III-6 Cumulative heat (J/g) at 160 hours for GU mixes with 0.4 W/B ratio

Mix	Cumulative heat (J/g) at 160h
GU 0,4	299.3
GU 0,4 GO	302.2
GU 0,4 SP	302.0
GU 0,4 GO+	298.5
GU 0,4 SP-GO	303.6
GU 0,4 SP-GO+	305.8

For GU cement samples with an W/B ratio of 0.35, the same trends as for the previous mixes are observed. As shown in figure 6,0 the addition of superplasticizer shifts the curves to the right, with GU 0.35 SP being the most delayed and the SP-GO and SP-GO+ peaks appearing to be slightly superior to SP alone. In addition, the C3A hydration peaks for the GU 0.35 SP-

GO and GU 0.35 SP-GO+ blends are amplified. The second hydration peak, for these mixes, however, appears to be more intense than for the curves of the pastes with higher W/B ratio.

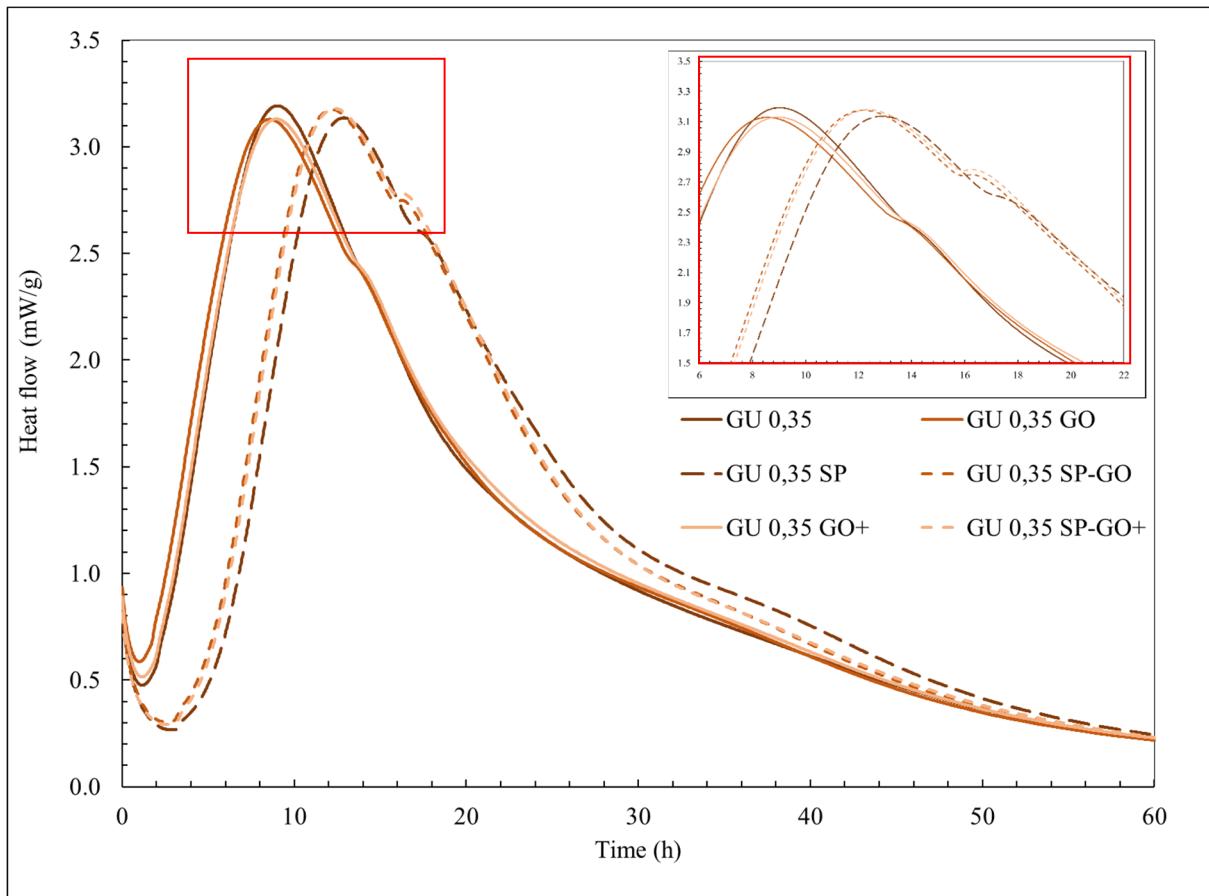


Figure-A III-6 Heat flow (mW/g) vs. time for GU mixes with 0.35 W/B ratio.

Again, as with the 0.4 mixes, the cumulative heat curves in Figure 7, show that the addition of superplasticizer to the GU 0.35 SP, GU 0.35 SP-GO, and GU 0.35 SP-GO+ mixes delays the heat gain of hydration. At about 32 hours, these same mixes begin to exceed the mixes without admixes in terms of total heat. Heat values in J/g at 160h are presented in Tableau 3.2.

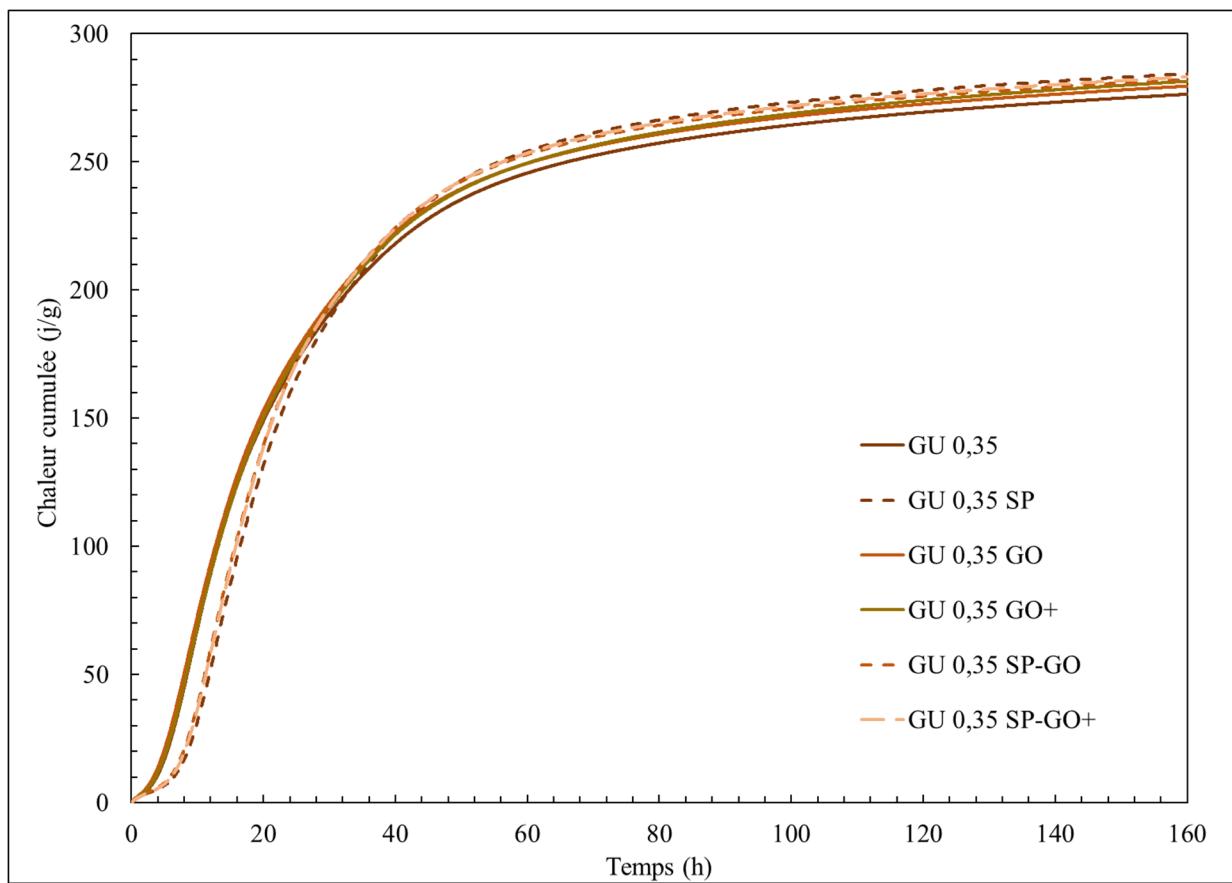


Figure-A III-7 Cumulative heat (J/g) vs. time for GU mixes with 0.35 W/B ratio

Table-A III-7 Cumulative heat (J/g) at 160 hours for GU mixes with 0.35 W/B ratio

Mix	Cumulative heat (J/g) at 160h
GU 0,35	277.5
GU 0,35 GO	279.7
GU 0,35 SP	285.3
GU 0,35 GO+	282.6
GU 0,35 SP-GO	283.3
GU 0,35 SP-GO+	284.2

The same graphs and tables as shown previously, but this time for mixes with a binary binder composed of 30% slag, are presented in Figure 8 through 11. Essentially the same observations

are made as for the GU mixes. The addition of superplasticizer shifts the maximum to the right, the C3A peak is amplified for mixes with SP and GO and the lower the W/B ratio the larger the 2nd maximum. Also, for samples with SP, those with GO+ show a moderately higher peak than the mix with only SP. There does not appear to be any visible synergy or interaction between GO and slag that significantly affects the shape of the curves.

Finally, Tableau 3.3 and Tableau 3.4 show that the mixes with the highest heat of hydration at 160 hours are the mixes with superplasticizer, GUb-S 0.4 SP-GO for the 0.35 series and GUb-S 0.35 SP-GO+ and GUb-S SP for the 0.35 series.

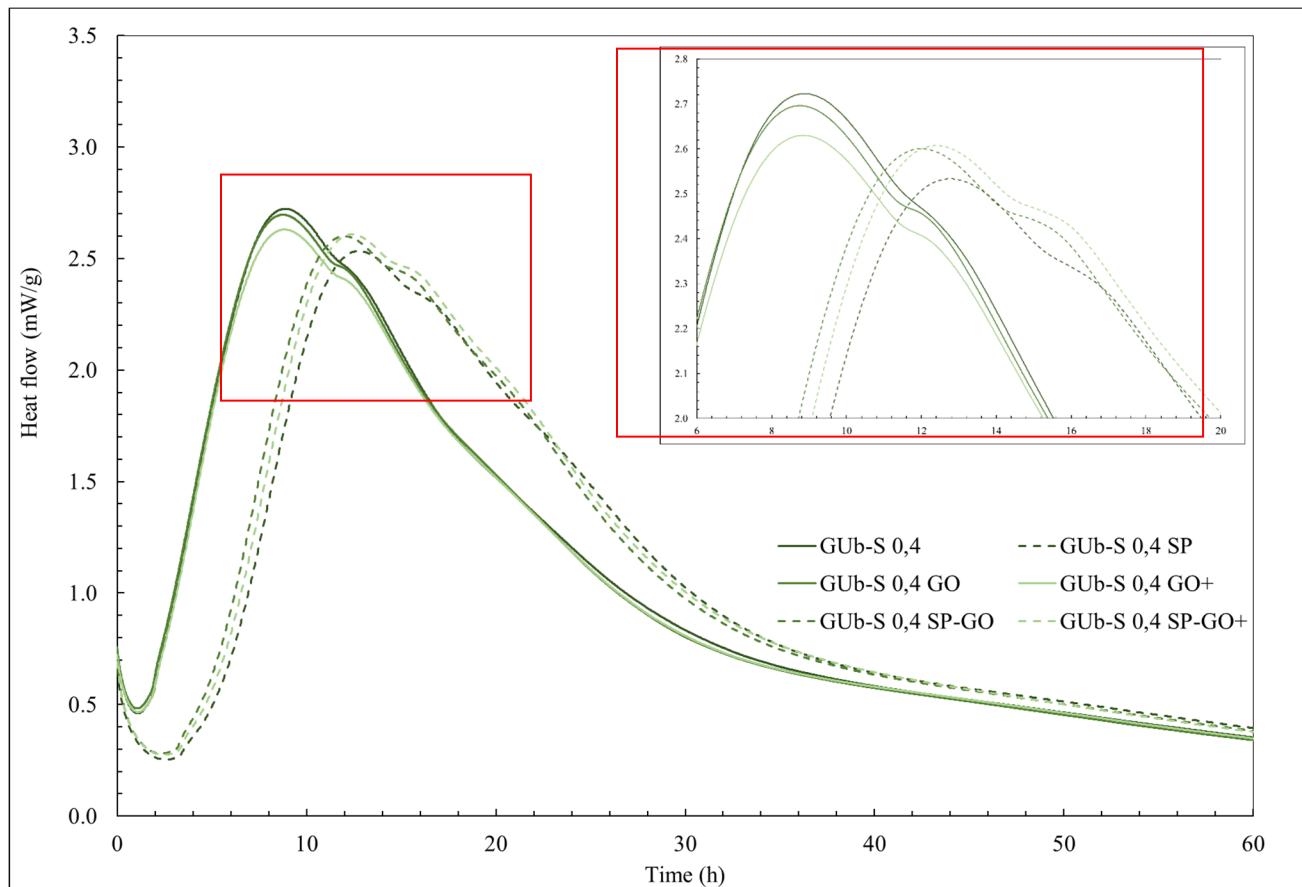


Figure-A III-8 Heat flow (mW/g) vs. time for GUb-S mixes with 0.4 W/B ratio.

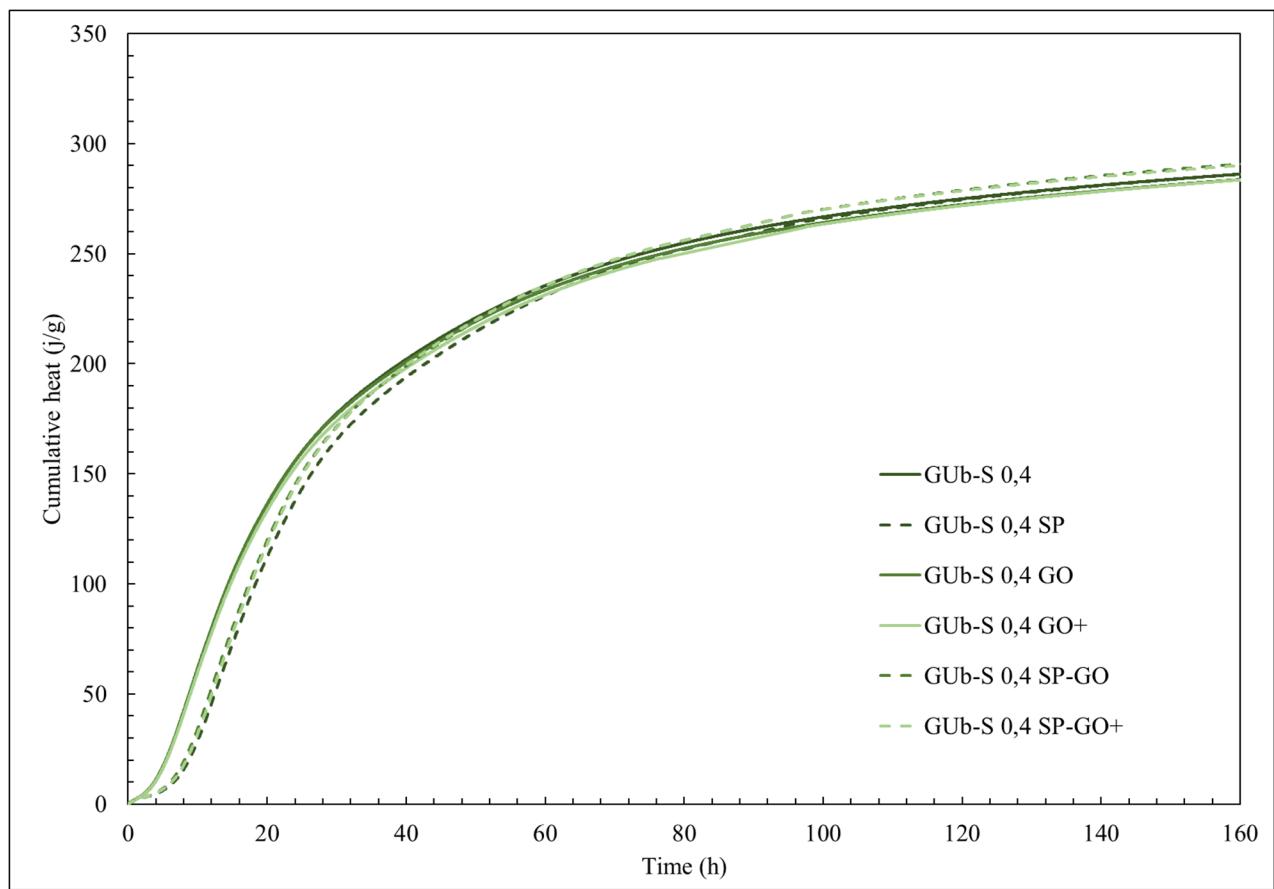


Figure-A III-9 Cumulative heat (J/g) vs. time for GUb-S mixes with 0.4 W/B ratio

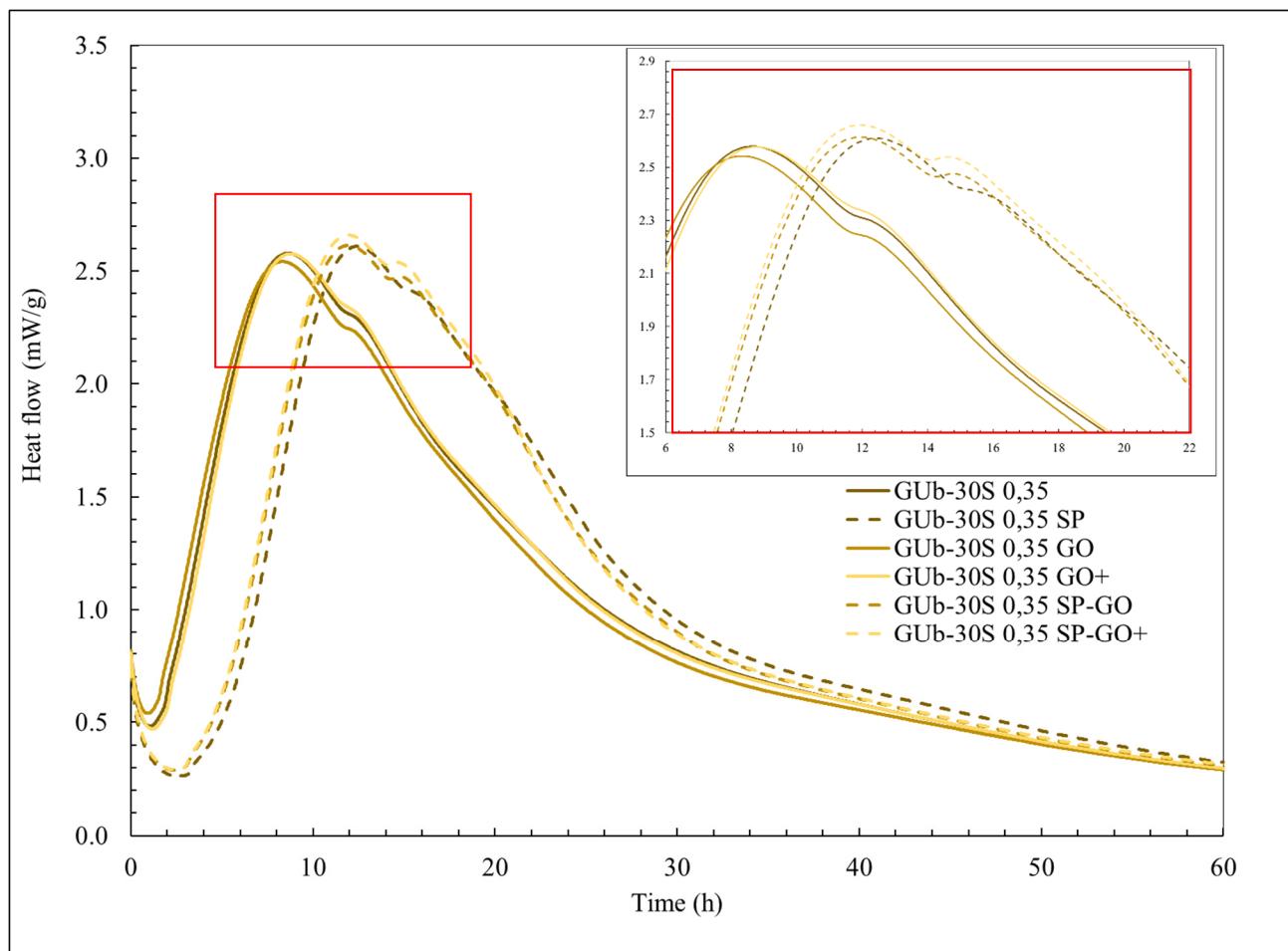


Figure-A III-10 Heat flow (mW/g) vs. time (h) for GUb-S mixes with 0.35 W/B ratio.

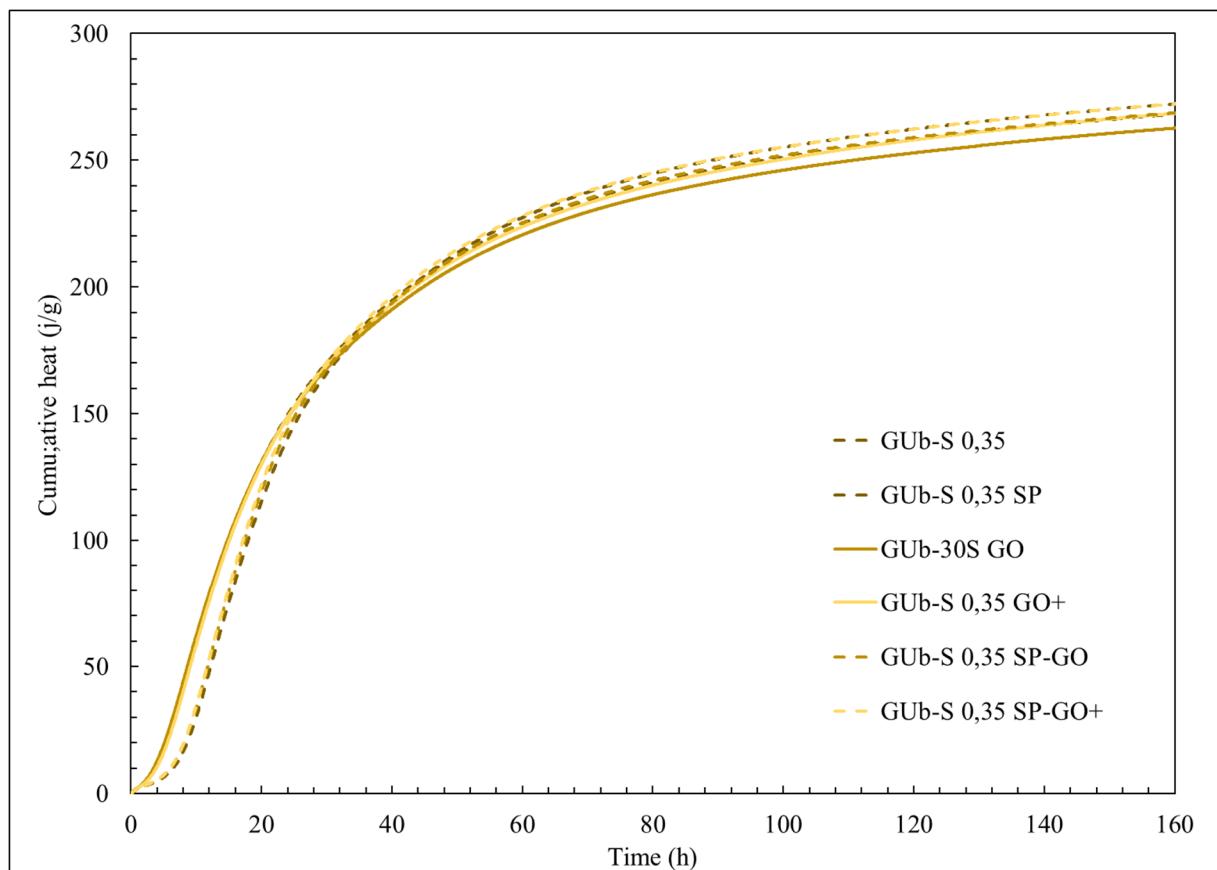


Figure-A III-11 Cumulative heat (J/g) vs. time for GUb-s mixes with 0.35 W/B ratio

Tableau-A III-8 Cumulative heat (J/g) at 160 hours for GUb-S mixes with 0.4 W/B ratio

Mix	Cumulative heat at 160 hours (J/g)
GUb-S 0,4	287.9
GUb-S 0,4 GO	285.5
GUb-S 0,4 SP	287.9
GUb-S 0,4 GO+	285.3
GUb-S 0,4 SP-GO	292.5
GUb-S 0,4 SP-GO+	291.9

Tableau-A III-9 Cumulative heat (J/g) at 160 hours for GUb-S mixes with 0.35 W/B ratio

Mix	Cumulative heat at after 160h (J/g)
GUb-S 0.35	269.7
GUb-S 0.35 GO	265.1
GUb-S 0.35 SP	273.7
GUb-S 0.35 GO+	270.1
GUb-S 0.35 SP-GO	270.2
GUb-S 0.35 SP-GO+	273.7

Discussion on isothermal calorimetry results

For calorimetry tests, the effect of GO and GO dispersion method was studied on GU cement and GU blended cement paste made with 30% GGBFS. W/B ratios of 0.4 and 0.35 were also used. As observed previously, it turns out that the type of binder, the W/B ratio and the use of superplasticizer are the parameters that have a greater impact on the shape of the heat release rate (mW/g) and cumulative heat of hydration (j/g) curves. The theoretical influence resulting from the manipulation of these variables was observed in the graphs. The effect of GO was more subtle, hence the need to separate the curves by binder type and by W/B ratio.

The effect of GO, that the rate of cement dissolution is increased, setting is accelerated, heat of hydration is increased and C3A hydration is affected, can to some extent be seen in the results. It was first observed that the height of the heat rate peak could be slightly increased by the addition of GO+, especially for the mixes with SP, where the same observations were seen in all four graphs. However, this conclusion cannot be validated for mixes without SP.

The most notable feature of the addition of GO is the shape of the calcium aluminate hydration peak, which is amplified by the addition of graphene oxide. This phenomenon is observed on binary binder pastes and GU cement pastes and is more prominent when GO is dispersed with superplasticizer. It is also more pronounced in mixes with lower W/B ratio, where the amount of GO per volume of paste is higher. This occurrence can be attributed to the level of

undersaturation of C3A and gypsum resulting from the introduction of GO into the mix. The functional groups of the GO reacting with Ca^{2+} allow the Ca^{2+} concentration in the porous solution to be reduced, thereby facilitating the dissolution of the C3As (Kang et coll. 2020). Drawing a parallel with the filler effect, another possible explanation could explain these results. Indeed, similarities can be drawn between the results obtained and some studies conducted on the use of quartz and limestone powder as filler and on the filler effect of supplementary cementitious materials. The acceleration of the aluminate peak associated with the use of these fillers is associated with the nucleation effect and the specific surface area of these materials, which contribute to accelerating and amplifying the hydration of the cement components (Zunino et Scrivener 2019). Therefore, it is possible that C3A peaks are affected by the nanofiller effect of GO.

2.2. Mortar

The results of flowing and compressive strength tests at 1, 7 and 28, for mixes with GU are presented in Figure 12. The black curve corresponds to the flow percentage. First, the addition of 0.03% GO to the mortar significantly reduces the flowability of the mix from 69% to 49%. This decrease in workability resulting from the use of GO is well documented in the literature. For mortar mixes, the flow required by the standard is $105 \pm 5\%$ (CSA Group 2018). To approach the specified flow, the addition of superplasticizer to the GU mix is required. The superplasticizer used as a dispersant in the GO solution also contributed to a better flow for the mortar, but still being insufficient to meet the $105 \pm 5\%$. At 1 day, the GU+GO mix gives a strength of 7.09 MPa against 8.43 MPa for the reference mix. This is a decrease of 16%.

When dispersed with superplasticizer, the strength of the mortar with GO, in young age, is, however, higher than the control, 10.49 MPa against 8.43 MPa, for an increase of 24%. However, this increase in strength must be attributed to the use of the superplasticizer and not to the GO, since the strength of the GU-SP mix is 10.30 MPa. When dispersed with the sonicator, the GO does not appear to contribute further to the strength development of mortars. At 1 day, the mix with the highest strength remains the GU-SP.

At 7 days, the trends remain the same as those observed at 1 day, except for the GU-SP-GO+ mix which shows the highest strength, 38.4 MPa versus 36.6 MPa for GU-SP. However, performing a statistical test does not confirm that the GU-SP-GO+ mix is better than GU-SP. Indeed, the null hypothesis that the mean of the two samples is equal is confirmed. At 7 days, it can also be seen that the difference between the mixes with superplasticizer and without superplasticizer is larger. For example, the difference at 1 day between GU and GU SP is 22%, while at 7 days this difference is 36%.

Finally, at 28 days, there is no significant change with respect to the observations presented for the 1 and 7 day time frames. The mortars that provide the best compressive strength are those with superplasticizer, particularly GU-SP and GU-SP-GO+, with 46.19 and 46.79 MPa. The addition of GO alone significantly reduces the strength.

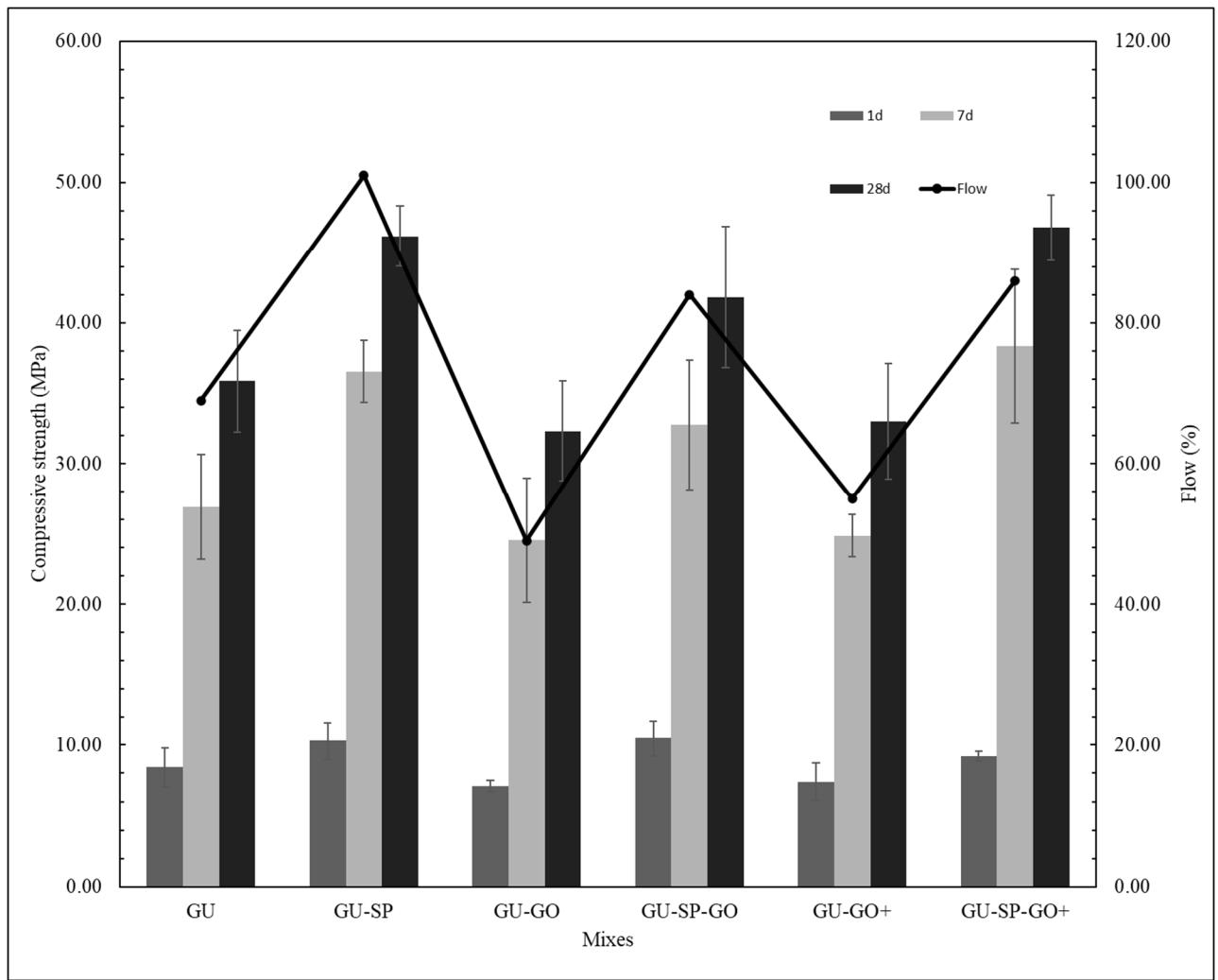


Figure-A III-12 Compressive strength for GU mortars at 1, 7 et 28 days and flow percentage

For mixes shown in figure 13, with 30% of salg, the flow percentage results are slightly higher than for the GU mortar. The fluidizing aspect of slag due to the glassy particles of this SCM is well apparent with the results obtained with the flow table test (De Belie et coll. 2018). As expected, workability is reduced by the addition of 0.03% GO, but can be compensated by the addition of superplasticizer.

As observed with GU mortars, the addition of GO does not contribute to improving the compressive strength properties of the mortar. Rather, the increase in strength is attributed to the use of superplasticizer. At 1 day, the GUb-S SP mix is the strongest with 7.73 MPa,

followed by the GUb-S-SP-GO with 7.42 MPa. At 7 days, GUb-S-SP-GO with 34.2 MPa shows the highest strength.

Again, the 28-day results follow the same trends as the other time frames. Mixes with superplasticizers continue to perform best. The addition of GO alone is detrimental to the strength gain of the mortar and GO+ and GO dispersed with SP do not show any advantage over the GUb-SP mix.

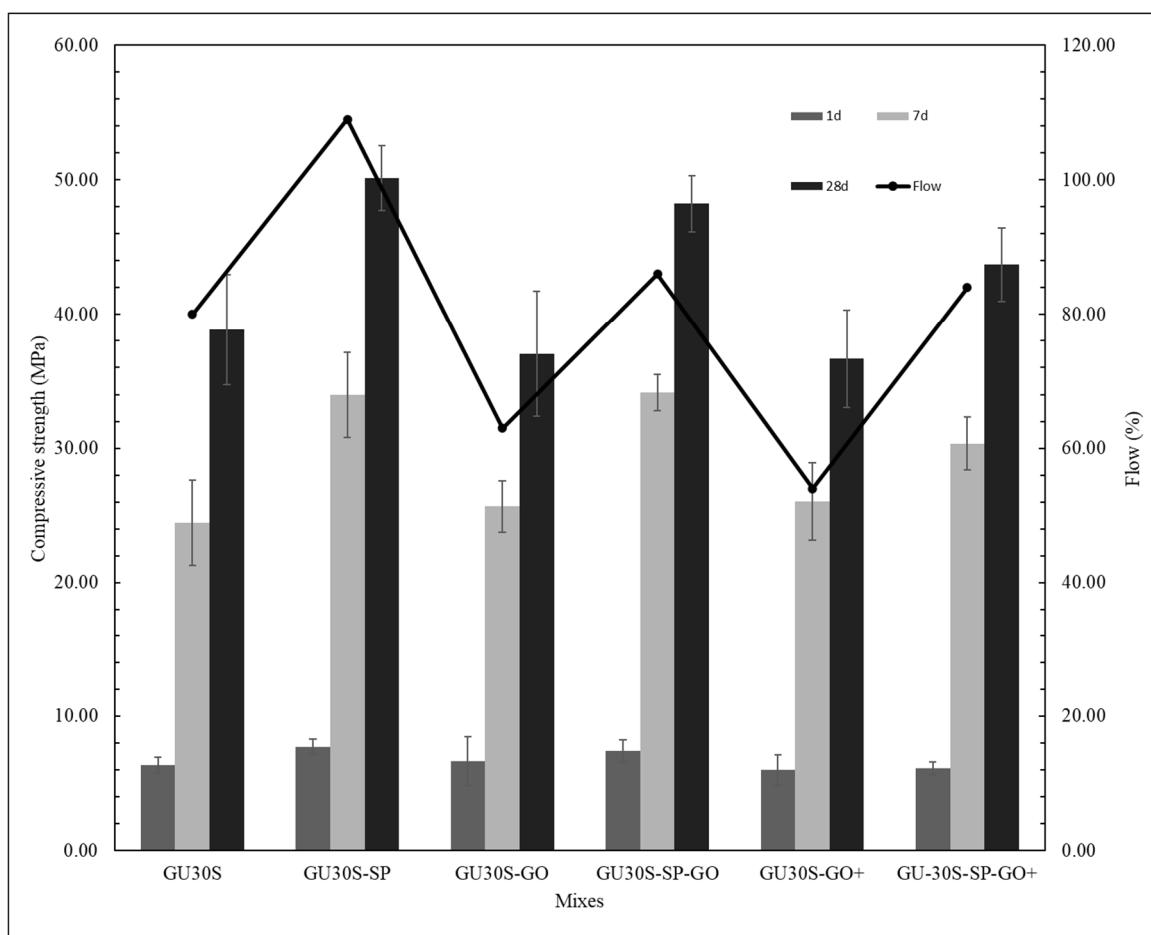


Figure-A III-13 Compressive strength for GUb-S mortars at 1, 7 et 28 days and flow percentage

Discussion on compressive strength results

As expected, the addition of GO to mortar mixes greatly reduces the workability of mixes with and without superplasticizer. The large specific surface area of the graphene oxide particles affects the water demand and therefore reduces the workability.

In terms of compressive strength, the addition of GO and GO+ to the mixes without superplasticizer significantly reduced the compressive strength of the cubes. These results are consistent with some data available in the literature, where the compressive strength of a GU cement mortar is reduced by the addition of GO (Krystek et coll. 2019). This decrease in strength may be associated with the poor workability of the fresh mix that did not allow for good compaction of the mortar and good dispersion and reactivity of the cement particles. A visual inspection of the hardened mortars of GU-GO+ allowed to observe a significant number of voids, which could explain the reduction in strength.

As for the mixes, where GO and GO+ were dispersed with superplasticizer, it would have been expected that a beneficial effect, on the compressive strength, would be observed. However, the strength gain is instead attributed to the use of superplasticizer and not to the addition of graphene oxide. The addition of SP to the mix with GO results in values similar to the control mix.

2.3. Concrete and RCPT

Tableau 3.4Tableau 3.8 show the fresh concrete properties and 28-day compressive strength for each of the mixes. These tests are used to verify the compliance of the mixes with the Quebec DOT Standard 3102. As mentioned previously, these tests are intended to evaluate the compliance of the mixes with the requirements specified in the standards for concrete used in civil engineer constructions. RCPT results are only considered in this paper for discussion and analysis. Except for the GU 0.4 and Type V GUb-S/SF, where the air content is above the standard limit, the slump, air content and compressive strength requirements are met for the samples. It was not considered necessary to rework the batches of non-compliant concretes, given the low impact of entrained air on the resistance to chloride ion penetration.

Tableau-A III-10 Fresh and hardened characteristics of concrete

	Properties	Air content	Slump	Density	Compressive strength (28d)
		Mixes	%	mm	kg/m³
TYPE V-S	GU 0,4	10.0	115	2263.1	37.2
	GU-GO 0,4	7.9	100	2314.3	40.8
	GUb-30S 0,4	9.0	115	2279.9	38.5
	GUb-30S+GO 0,4	7.5	100	2342.9	45.0
	GUb-S/SF 0,4	10.0	120	2255.3	38.3
TYPE XIII	GU 0,35	8.0	190	2321.3	56.8
	GU+GO 0,35	6.7	155	2338.8	57.9
	GUb-30S 0,35	5.0	190	2389.6	65.0
	GUb-30s+GO 0,35	8.0	200	2327	61.0
	GUb-S/SF 0,35	6.8	170	2362.4	60.0

The results of the 28-, 56-, and 91-day chloride ion penetration tests for mixes based on V-S concrete (W/B ratio of 0.4) are shown in Figure-A III-. The red line on the graph corresponds to the 1000-coulomb limit required, at 56 days, by the MTQ standard, while the blue line is the 1500 limit required by the CSA standard, at 91 days. The error bars consist of the confidence interval calculated from a 95% confidence index.

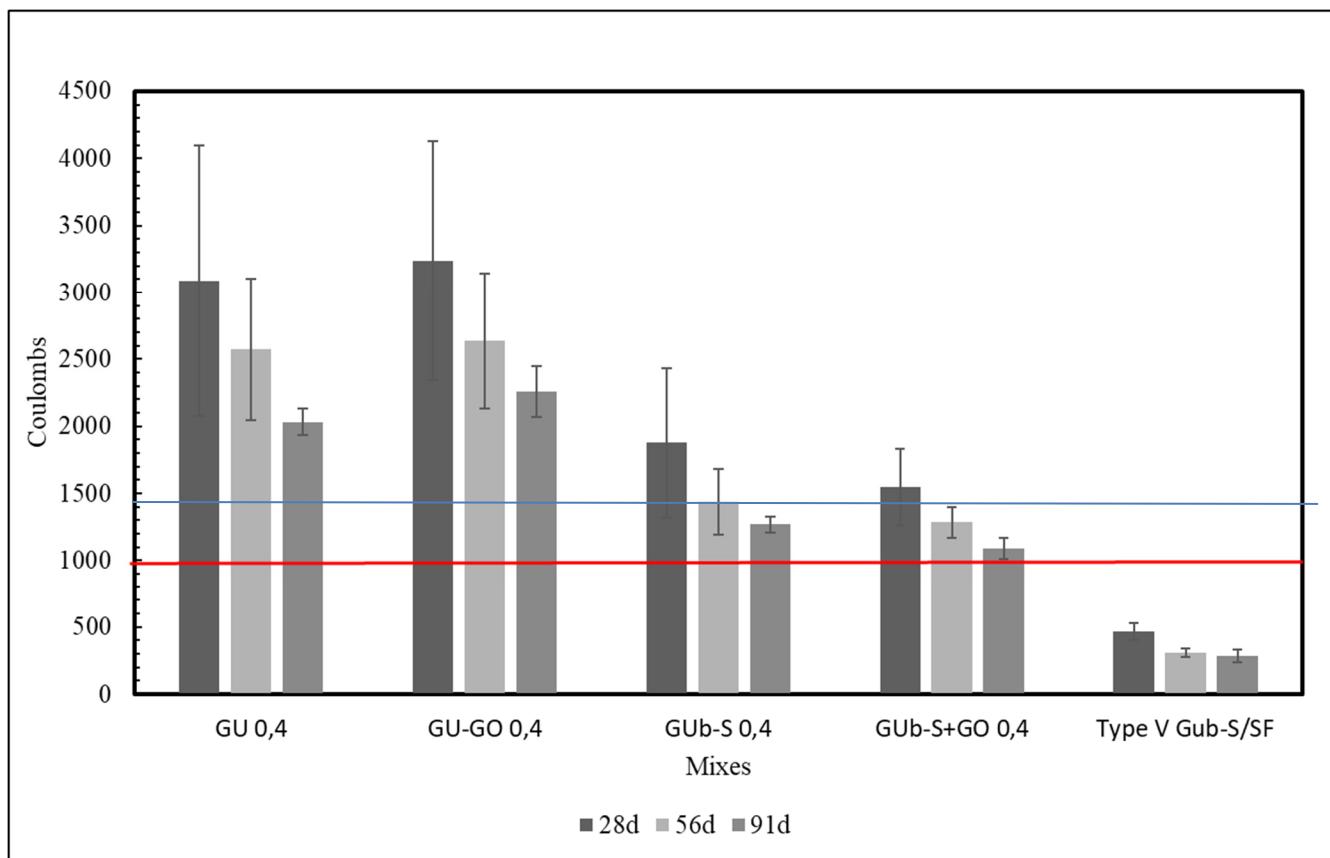


Figure-A III-14 RCPT results for type V-S/C-1 mixes

It is first observed that for all mixes, the coulomb value is reduced, the older the concrete. Secondly, it is apparent that the addition of supplementary cementitious materials (SCMs) to the concrete mixes significantly reduces the coulomb value of the samples.

For this series of mixes, the addition of GO to GU cement concrete does not appear to improve the chloride ion resistance properties. It is also possible to state that concrete with GU as the sole binder is far from being able to meet the 1000-coulomb requirement specified by the standard. Mixing with 30% slag considerably reduces the penetration of chloride ions. This decrease is on average 38.8% compared to the GU mix. Although the GU-GO mix does not improve the performance of the concrete, the addition of GO to the blended binder seems to slightly reduce the chloride ion penetration. This reduction averages 7.4% compared to the GUb-S mix and 47.7% compared to the GU 0.4 mix. Finally, the typical V-S mix with silica

fume is greatly superior to the other 4, with an average decrease of 86% compared to the GU mix. It is also the only mix that meets MTQ requirements, with a value of 307 coulombs at 56 days. However, for the 1500 coulombs limit of the CSA standard, GUb-30S and GUb-30S-GO concretes meet the requirements.

The results for the mixes with a higher amount of cement and a w/b ratio of 0.35 are shown in Figure-A III-. The red line consists of the 1000-coulomb limit prescribed by the CSA and MTQ standard.

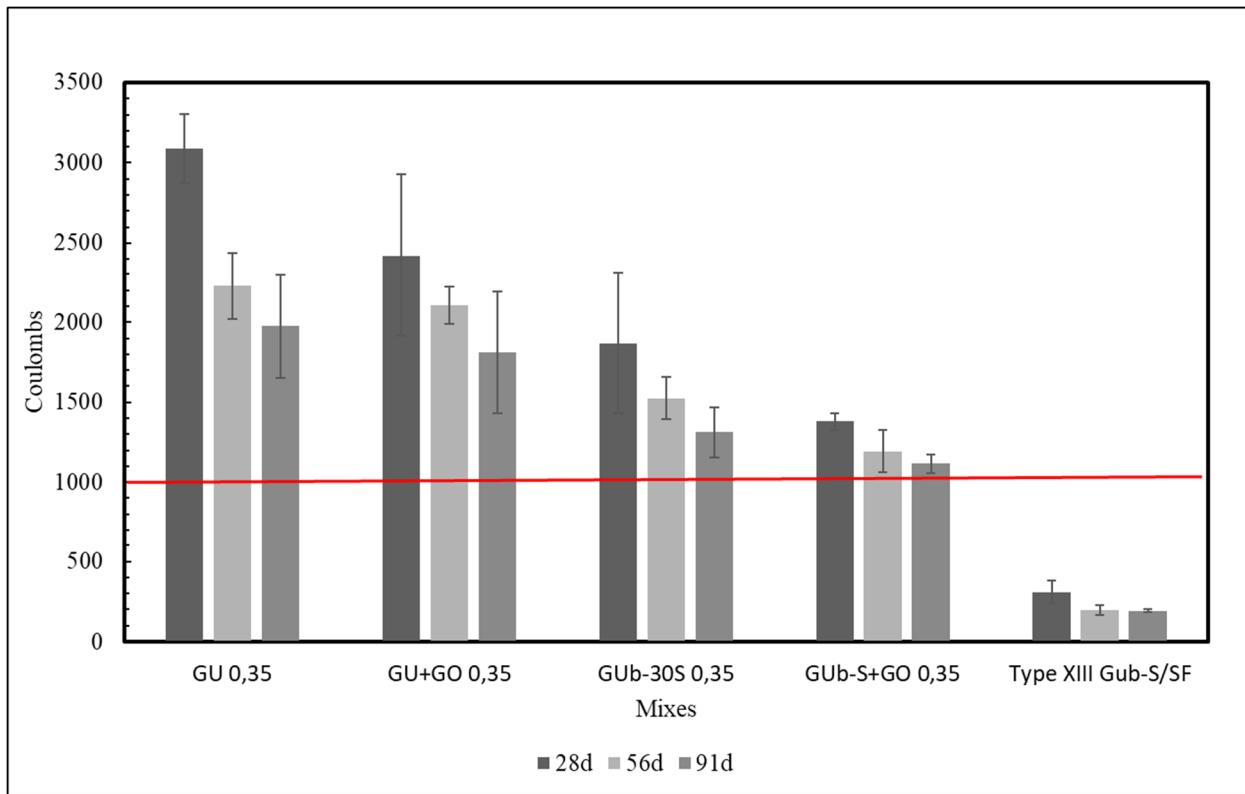


Figure-A III-15 RCPT results for type XIII/C-XL mixes

As expected, as the concrete ages, the chloride ion penetration value decreases. In addition, as previously observed, the addition of supplementary cementitious materials also improves the performance of the concrete. However, in contrast to the previous mixes, the addition of GO to concrete with a higher Portland cement content and a lower W/B ratio seems to improve the properties. A decrease in coulombs of 21.6%; 5.5% and 8.2% is observed at 28, 56 and 91

days, respectively. At 28 days, this decrease is more noticeable and statistically significant. For the 56- and 91-day maturities, it is not possible to state that the addition of GO improves the chloride ion penetration resistance of General Use cement concrete.

Compared to the GUb-30s mix, the GUb30s-GO mix shows a decrease in chloride ion penetration of 24.9%; 17.8% and 14.3% at 28, 56 and 91 days, respectively. This decrease is 55.3%, 46.5% and 43.5% compared to the reference mix. Again, the decrease is most striking at 28 days. The effect of GO on resistance to chloride ion penetration appears to be more pronounced on mixes with a higher cement content and lower W/B ratio.

Like the 0.4 W/B mixes, the concrete with silica fume shows the best performance in the RCPT test. It is also the only mix that meets the 1000-coulomb requirement established by the department of transportation.

Discussion on RCPT results

First, the wide confidence intervals can be explained by the small number of samples and the poor reproducibility of the test. The standard specifies that the coefficient of variation can reach 12.3% for the same mix tested by the same operator (34% variation for the same samples).

Secondly, the results showed that the factors that most influenced the performance of the material against chloride ion penetration were the curing period of the concrete and the choice of a binder type. More advanced hydration and a more refined pore structure explain these results. In addition, supplementary cementitious materials, which are smaller in size than cement particles, subdivide the pore structure of the concrete, thereby reducing permeability (Stanish et coll. 1997). Laser diffraction analysis of binders clearly shows the difference in particle sizes of cement, slag and silica fume.

For the GO modified samples, 3 concretes showed a slight decrease in coulombs compared to their reference, GUb-S GO 0.4 at 91 days, GU 0.35-GO at 28 days and GUb-S 0.35 GO for all time frame. Based on the information gathered in the literature review, this strength improvement could be attributed to the refined pore structure resulting from the addition of GO. Indeed, the pore structure has a significant impact on the chloride ion penetration value (Stanish et coll. 1997) and GO can contribute to modifying the porosity as well as the pore size of a cement paste (Lv et coll. 2013).

It is noted that the effect of GO in mixes inspired by Type XIII concretes seems to be more convincing than in Type V-S mixes, since both concretes (GU-GO and GUb-S) showed a significant difference with their controls. Considering that the dosage of GO is done in relation to the mass of cement, there will necessarily be more GO nanoparticles in the total mix (0.03% of 450kg/m³ versus 0.03% of 390 kg/m³). Moreover, for the same volume, the number of GO nanoparticles will be greater in a 0.35 W/B paste than in a 0.4 W/B paste. It is therefore possible to believe that the effect of GO is more pronounced in mixes with a high quantity of cement and a low W/B ratio. A parallel can be made with the calorimetry results, where the C3A hydration peak for SP-GO mixes is more intense with a w/b ratio of 0.35 than for a W/B ratio of 0.4.

The results of the type XIII mixes also showed that the difference between the GO-modified mixes and the standard was more pronounced at 28 days. Following the theory that graphene oxide acts as a nucleation site for cement hydration, allowing for greater C-S-H crystallization during the first few days of curing, it is possible that this observation is related to this explanation. Since the cement continues to hydrate slowly over time, the reference mixes appear to catch up to the concretes with GO at 56 and 91 days.

While it seems advantageous to use GO and a combination of slag and GO to reduce chloride ion penetration, in a practical context, the use of GO is far from sufficient to meet the chloride ion penetration requirements specified by the standards. Typical mixes, XIII and V-S with slag and silica fume are far superior to GO modified mixes.

3. Discussion

The results of the multiscale analysis on the effectiveness of GO in GU and compound binder cementitious matrices were found to be mixed. On the one hand, the calorimetry tests showed results consistent with the literature. Regardless of binder type and W/B ratio, the impact of superplasticizer-dispersed GO was seen in the height and position of the heat flow peaks and in the intensity of the C3A peaks. Comparing the filler mechanism with the results obtained, it is plausible to think that the nucleation effect is responsible for these observations.

On a larger scale, the results of the compressive strength tests on mortar did not give the expected results. Without superplasticizer, a significant decrease in strength was even noted. The effect of GO on the workability of the mortar can easily explain these results. However, when combined with superplasticizer and dispersed properly, it would have been expected to obtain higher strength values than the controls. Sonication of the GO solution did not appear to show a significant impact on the results.

Finally, little research had been done on the resistance to chloride ion penetration of GO modified concrete. The results obtained showed that GO could contribute to reducing the penetration of chloride ions, and that this reduction was more significant for mixes with a lower W/B ratio and a higher quantity of cement. The improvement of concrete properties by the addition of GO can possibly be explained by the refinement of the pore network resulting from the nucleation of C-S-H on the GO particles. Mercury intrusion porosimetry (MIP) tests could be performed to confirm this hypothesis.

It is concluded that the addition of 0.03% GO to concrete is not sufficient to improve the durability properties of concrete significantly. From a practical application point of view (engineering structures), the 1000-coulomb limit specified by the Quebec Ministry of Transport standard is not respected for mixes with GO.

One of the reasons that could explain the results is the fact that it is a relatively new material. Thus, unlike supplementary cementing materials that have been part of standards for decades, there are no standards or benchmarks to ensure the quality of the GO. There are also no standardized procedures to follow that would allow for reproducibility of results by making them consistent from one laboratory to another. As observed in the literature review, the conclusions on the impact of graphene oxide are varied, whereas for a standard material, e.g., silica fume or blast furnace slag, the observed effect is often unanimous. The source of the graphene oxide and the manufacturing procedure may have had an impact on the quality of the GO and therefore on the observed results.

Another reason may be related to the amount of graphene oxide used in the blends. The choice to use a quantity of 0.03% in relation to the mass of cement was made for economic reasons and because the value of 0.03 seemed optimal, according to studies. However, some dosages up to 1.6% have been used in some papers. It is possible that with a dosage of 0.06% or 0.09% a more significant difference would have been noticed. However, the detrimental effect on workability would have been increased and from a practical standpoint, the high cost associated with a higher dosage would have made the application of these materials difficult to justify (\$750 USD for 40 g).

Finally, issues related to incompatibility with some superplasticizers and contamination in the presence of a small amount of cement or lime, making the dispersion unstable, are another problem that must be addressed before considering using GO on a larger scale.

4. Conclusion

In conclusion, the work carried out in this study was aimed at pursuing the research on the use of graphene oxide in cement-based materials. This research was conducted from a fundamental point of view but also from a practical approach, to evaluate if this type of material can compete with the concretes currently used in the industry. Therefore, the objective of the research was to evaluate the impact of adding a small percentage of graphene oxide nanoparticles (0.03%)

on the physical, chemical, performance and durability properties of concrete and cementitious materials. In addition to studying the behavior of GO with general usage Portland cement alone, the effect of GO combined with a binary binder mix (GU and blast furnace slag), the method of GO dispersion and the influence of w/b ratio on GO performance was studied.

- The calorimetry results on pastes showed agreement with the literature especially in the height and position of the heat release rate peaks and in the intensity of the C3A peaks. The effect of GO was more pronounced on lower W/B mixes. By comparing the mechanism of the fillers to the results obtained, it is plausible to think that the nucleation effect responsible for these observations.
- On a larger scale, the results of the compressive strength tests on mortar did not give the expected results. Without superplasticizer, a significant decrease in strength was even noted. When combined with superplasticizer and dispersed properly, it would have been expected to obtain higher strength values than the controls.
- For the concrete tests, the results obtained showed that GO could contribute to reducing the penetration of chloride ions, and that this reduction was more significant for mixes with a lower W/B ratio and a higher amount of cement.
- Finally, issues with the stability of the graphene oxide dispersion were observed when certain types of superplasticizers were used. An additional consideration must be given when choosing the dispersion method and superplasticizer.

All in all, it is well documented that carbon-based nanomaterials are beneficial for several industries. To date, it is estimated that over 40 applications can benefit from this type of technology. One of the most important uses is in the field of plastics and composites, where physical, electrical and thermal properties can be greatly improved by the addition of a small percentage of graphene-based materials. Other areas such as the automotive industry, batteries and 3D printing are also areas where graphene can be beneficial (Barkan 2019). As for concrete and cementitious materials, the large number of articles on the subject shows that this field has not escaped the graphene hype.

Despite the conclusions presented, research related to the use of GO still deserves to be pursued. In fact, it would be relevant to conduct studies to develop a procedure for the preparation of GO-modified cementitious materials, to ensure that the effect of GO is observable and consistent from study to study. There are currently significant gaps in inter-laboratory reproducibility, as it was noted in the literature review that the percentage increase in compressive strength of GO-modified materials can vary from -11 to 77%. There should also be more research into the use of GO on a larger scale. Many studies have been done on cementitious pastes and mortars only. However, for a normal density concrete, the aggregates can occupy more than 70% of the volume of the material.

5. Acknowledgments

The support from NSERC, QCAM, and the Canada Research Chair is greatly acknowledged. The interest of Alexys is also recognized.

6. References

- ACI. 2000. « 201.2R-01 Guide to Durable Concrete ». 41.
- Aïtcin, P. C. 2016. « Portland Cement ». P. 27-51 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier.
- Andrade Neto, José da Silva, Angeles G. De la Torre, et Ana Paula Kirchheim. 2021. « Effects of Sulfates on the Hydration of Portland Cement – A Review ». *Construction and Building Materials* 279:122428. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.
- Andrew, Robbie. 2022. « Global CO₂ Emissions from Cement Production ».
- Anomera. s. d. « DextraCel® High Quality Cellulose NanoCrystals ». *DextraCel® High Quality Cellulose NanoCrystals*. Consulté 19 mai 2022 (<https://www.anomera.ca/>).
- Anon. s. d. « Study on the Three Dimensional Mechanism of Graphene Oxide Nanosheets Modified Cement | Elsevier Enhanced Reader ». Consulté 15 février 2022 (<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061816315410?token=8D96374591198E2AA0E999F80DA9432807BBC4FEE70F4DE6A5BB3F8CAEEFEA20AD8769C52F4A164E6ACA06DFC4792E47&originRegion=us-east-1&originCreation=20220215204000>).

- ASTM C01 Committee. s. d.-a. *Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes*. ASTM Internationalcoll. doi: 10.1520/C1738_C1738M-19.
- ASTM C01 Committee. s. d.-b. *Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry*. ASTM Internationalcoll. doi: 10.1520/C1702-17.
- ASTM C09 Committee. 2019. *Test Method for Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration*. ASTM Internationalcoll. doi: 10.1520/C1202-19.
- Bai, Shuya, Linhua Jiang, Ning Xu, Ming Jin, et Shaobo Jiang. 2018. « Enhancement of Mechanical and Electrical Properties of Graphene/Cement Composite Due to Improved Dispersion of Graphene by Addition of Silica Fume ». *Construction and Building Materials* 164:433-41. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176.
- Barkan, Terrance. 2019. « Graphene: The Hype versus Commercial Reality ». *Nature Nanotechnology* 14(10):904-6. doi: 10.1038/s41565-019-0556-1.
- Berodier, E., et K. Scrivener. 2014. « Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H ». *Journal of the American Ceramic Society* 97(12):3764-73. doi: 10.1111/jace.13177.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Michael Di Mare, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « The Impact of Carbon-Based Nanomaterial Additions on the Hydration Reactions and Kinetics of GGBS-Modified Cements ». *Construction and Building Materials* 303:124366. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124366.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Seyed Sina Mousavi, Victor Brial, Michael DiMare, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « Fresh and Hardened Properties of GGBS-Contained Cementitious Composites Using Graphene and Graphene Oxide ». *Construction and Building Materials* 300:123902. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123902.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Seyed Sina Mousavi, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2022. « Influence of GGBFS on Corrosion Resistance of Cementitious Composites Containing Graphene and Graphene Oxide ». *Cement and Concrete Composites* 104836. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104836.
- Bye, Gerry. 2011. « 8.1 Microstructure of Hardened Cement Paste ». dans *Portland Cement (3rd edition)*. ICE Publishing.
- Bye, Gerry C. 2011. *Portland Cement*. 3rd ed. London: ICE publishing.
- Chen, Zengshun, Yemeng Xu, Jianmin Hua, Xu Wang, Lepeng Huang, et Xiao Zhou. 2020. « Mechanical Properties and Shrinkage Behavior of Concrete-Containing Graphene-Oxide Nanosheets ». *Materials* 13(3):590. doi: 10.3390/ma13030590.

- Chuah, Samuel, Zhu Pan, Jay G. Sanjayan, Chien Ming Wang, et Wen Hui Duan. 2014. « Nano Reinforced Cement and Concrete Composites and New Perspective from Graphene Oxide ». *Construction and Building Materials* 73:113-24. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040.
- Cui, Hongzhi, Xiantong Yan, Luping Tang, et Feng Xing. 2017. « Possible Pitfall in Sample Preparation for SEM Analysis - A Discussion of the Paper “Fabrication of Polycarboxylate/Graphene Oxide Nanosheet Composites by Copolymerization for Reinforcing and Toughening Cement Composites” by Lv et Coll. » *Cement and Concrete Composites* 77:81-85. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.12.007.
- De Belie, Nele, Marios Soutsos, et Elke Gruyaert, éd. 2018. *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4*. Vol. 25. Cham: Springer International Publishing.
- Devi, S. C., et R. A. Khan. 2020. « Effect of Graphene Oxide on Mechanical and Durability Performance of Concrete ». *Journal of Building Engineering* 27:101007. doi: 10.1016/j.jobr.2019.101007.
- Duchesne, J. 2021. « Alternative Supplementary Cementitious Materials for Sustainable Concrete Structures: A Review on Characterization and Properties ». *Waste and Biomass Valorization* 12(3):1219-36. doi: 10.1007/s12649-020-01068-4.
- Farivar, Farzaneh, Pei Lay Yap, Ramesh Udayashankar Karunagaran, et Dusan Losic. 2021. « Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters ». *C* 7(2):41. doi: 10.3390/c7020041.
- Gartner, Ellis, et Hiroshi Hirao. 2015. « A Review of Alternative Approaches to the Reduction of CO₂ Emissions Associated with the Manufacture of the Binder Phase in Concrete ». *Cement and Concrete Research* 78:126-42. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.012.
- Gong, Kai, Zhu Pan, Asghar H. Korayem, Ling Qiu, Dan Li, Frank Collins, Chien Ming Wang, et Wen Hui Duan. 2015. « Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste ». *Journal of Materials in Civil Engineering* 27(2). doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001125.
- Groupe CSA. 2018. « CSA A3000:18 Compendium des matériaux liants ».
- Groupe CSA. 2019. « CSA A23.1-2 Béton : Constituants et exécution des travaux/Méthodes d'essai et pratiques normalisées pour le béton ».
- Guo, Kai, Hang Miao, Lin Liu, Jinghai Zhou, et Ming Liu. 2019. « Effect of Graphene Oxide on Chloride Penetration Resistance of Recycled Concrete ». *Nanotechnology Reviews* 8(1):681-89. doi: 10.1515/ntrev-2019-0059.

- Hewlett, Peter C., et Martin Liska. 2019. « Lea's Chemistry of Cement and Concrete (5th Edition) ».
- Hooton, R. Doug. 2000. « Canadian Use of Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Supplementary Cementing Material for Enhanced Performance of Concrete ». 27:7.
- Huang, Kang-Shiun, et Chung-Chia Yang. 2018. « Using RCPT Determine the Migration Coefficient to Assess the Durability of Concrete ». *Construction and Building Materials* 167:822-30. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.109.
- Jansen, D., F. Goetz-Neunhoeffer, B. Lothenbach, et J. Neubauer. 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):134-38. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.09.001.
- Jing, Guo-jian, Zheng-mao Ye, Cheng Li, Jian Cui, Shu-xian Wang, et Xin Cheng. 2019. « A Ball Milling Strategy to Disperse Graphene Oxide in Cement Composites ». *New Carbon Materials* 34(6):569-77. doi: 10.1016/S1872-5805(19)60032-6.
- Jyothimol, P., R. Hazeena, Manoj T. Issac, et A. Mathiazagan. 2020. « Effect of Reduced Graphene Oxide on the Mechanical Properties of Concrete ». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 491:012038. doi: 10.1088/1755-1315/491/1/012038.
- Kang, Xiaojuan, Xiaohong Zhu, Japing Liu, Xin Shu, Jueshi Qian, et Yongbo Huang. 2020. « Hydration of C3A/Gypsum Composites in the Presence of Graphene Oxide ». *Materials Today Communications* 23:100889. doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100889.
- Khan, Mohammad Iqbal, et Rafat Siddique. 2011. « Utilization of Silica Fume in Concrete: Review of Durability Properties ». *Resources, Conservation and Recycling* 57:30-35. doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.016.
- Kosmatka, Steven H., Beatrix Kerkhoff, R. Douglas Hooton, et Richard J. McGrath. 2011. *Dosage et contrôle des mélanges de béton*. 8ième. Association Canadienne du Ciment.
- Krystek, Małgorzata, Dawid Pakulski, Violetta Patroniak, Marcin Górski, Leszek Szojda, Artur Ciesielski, et Paolo Samorì. 2019. « High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites ». *Adv. Sci.* 12.
- Kumar, Aditya, Tandre Oey, Gabriel Falzone, Jian Huang, Mathieu Bauchy, Magdalena Balonis, Narayanan Neithalath, Jeffrey Bullard, et Gaurav Sant. 2017. « The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Type on the Hydration Rate of Tricalcium Silicate ». *Journal of the American Ceramic Society* 100(7):3316-28. doi: 10.1111/jace.14859.
- Li, Wengui, Xiangyu Li, Shu Jian Chen, Yan Ming Liu, Wen Hui Duan, et Surendra P. Shah. 2017. « Effects of Graphene Oxide on Early-Age Hydration and Electrical Resistivity

- of Portland Cement Paste ». *Construction and Building Materials* 136:506-14. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.066.
- Li, Wengui, Fulin Qu, Wenkui Dong, Geetika Mishra, et Surendra P. Shah. 2022. « A Comprehensive Review on Self-Sensing Graphene/Cementitious Composites: A Pathway toward next-Generation Smart Concrete ». *Construction and Building Materials* 331:127284. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127284.
- Li, Xiangyu. 2017. « Effects of Graphene Oxide Agglomerates on Workability, Hydration, Microstructure and Compressive Strength of Cement Paste ». *Construction and Building Materials* 12.
- Liu, Changjiang, Xiaochuan Huang, Yu-You Wu, Xiaowei Deng, Zhoulian Zheng, Zhong Xu, et David Hui. 2021. « Advance on the Dispersion Treatment of Graphene Oxide and the Graphene Oxide Modified Cement-Based Materials ». *Nanotechnology Reviews* 10(1):34-49. doi: 10.1515/ntrev-2021-0003.
- Liu, Lang, Jie Xin, Chongchong Qi, Hailiang Jia, et KI-IL Song. 2020. « Experimental Investigation of Mechanical, Hydration, Microstructure and Electrical Properties of Cemented Paste Backfill ». *Construction and Building Materials* 263:120137. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120137.
- Liu, Xiaoli, Ming Qu, Alan Phong Tran Nguyen, Neil R. Dilley, et Kazuaki Yazawa. 2021. « Characteristics of New Cement-Based Thermoelectric Composites for Low-Temperature Applications ». *Construction and Building Materials* 304:124635. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124635.
- Long, Wu-Jian, Jing-Jie Wei, Feng Xing, et Kamal H. Khayat. 2018. « Enhanced Dynamic Mechanical Properties of Cement Paste Modified with Graphene Oxide Nanosheets and Its Reinforcing Mechanism ». *Cement and Concrete Composites* 93:127-39. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001.
- Lothenbach, Barbara, Paweł Durdzi, et Klaartje De Weerdt. 2015. « Thermogravimetric Analysis ». *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* 36.
- Lothenbach, Barbara, Karen Scrivener, et R. D. Hooton. 2011. « Supplementary Cementitious Materials ». *Cement and Concrete Research* 41(12):1244-56. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- Lu, Zeyu, Xiangyu Li, Asad Hanif, Binmeng Chen, Pavithra Parthasarathy, Jinguang Yu, et Zongjin Li. 2017. « Early-Age Interaction Mechanism between the Graphene Oxide and Cement Hydrates ». *Construction and Building Materials* 152:232-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.176.

- Lv, Shenghua, Jingjing Liu, Ting Sun, Yujuan Ma, et Qingfang Zhou. 2014. « Effect of GO Nanosheets on Shapes of Cement Hydration Crystals and Their Formation Process ». *Construction and Building Materials* 64:231-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061.
- Lv, Shenghua, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, et Qingfang Zhou. 2013. « Effect of Graphene Oxide Nanosheets of Microstructure and Mechanical Properties of Cement Composites ». *Construction and Building Materials* 49:121-27. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.
- Lv, Shenghua, Sun Ting, Jingjing Liu, et Qingfang Zhou. 2014. « Use of Graphene Oxide Nanosheets to Regulate the Microstructure of Hardened Cement Paste to Increase Its Strength and Toughness ». *CrystEngComm* 16(36):8508. doi: 10.1039/C4CE00684D.
- MacLaren, Douglas C., et Mary Anne White. 2003. « Cement: Its Chemistry and Properties ». *Journal of Chemical Education* 80(6):623. doi: 10.1021/ed080p623.
- Matthes, Winnie, Anya Vollpracht, Yury Villagr, Siham Kamali-Bernard, Doug Hooton, Elke Gruyaert, Marios Soutsos, et Nele De Belie. 2018. « Ground Granulated Blast-Furnace Slag ». 53.
- Meng, Shaoqiang, Xiaowei Ouyang, Jiyang Fu, Yanfei Niu, et Yuwei Ma. 2021. « The Role of Graphene/Graphene Oxide in Cement Hydration ». *Nanotechnology Reviews* 10(1):768-78. doi: 10.1515/ntrev-2021-0055.
- Mirsayapov, Ilshat, Samat Yakupov, et Majd Hassoun. 2020. « About Concrete and Reinforced Concrete Corrosion ». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 890:012061. doi: 10.1088/1757-899X/890/1/012061.
- Mohammed, A., N. T. K. Al-Saadi, et J. Sanjayan. 2018. « Inclusion of Graphene Oxide in Cementitious Composites: State-of-the-Art Review ». *Australian Journal of Civil Engineering* 16(2):81-95. doi: 10.1080/14488353.2018.1450699.
- Nkinamubanzi, P. -C., S. Mantellato, et R. J. Flatt. 2016. « 16 - Superplasticizers in Practice ». P. 353-77 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*, édité par P.-C. Aïtcin et Robert J Flatt. Woodhead Publishing.
- Nkinamubanzi, P.-C., S. Mantellato, et R. J. Flatt. 2016. « Superplasticizers in Practice ». P. 353-77 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov. 2004. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». *Science* 306(5696):666-69. doi: 10.1126/science.1102896.
- Pan, Zhu, Li He, Ling Qiu, Asghar Habibnejad Korayem, Gang Li, Jun Wu Zhu, Frank Collins, Dan Li, Wen Hui Duan, et Ming Chien Wang. 2015. « Mechanical Properties and

- Microstructure of a Graphene Oxide–Cement Composite ». *Cement and Concrete Composites* 58:140-47. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001.
- Poursaeed, Amir. 2016. « 2. Corrosion of Steel in Concrete Structures ». dans *Corrosion of Steel in Concrete Structures*. Elsevier.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014a. « Fly Ash ». P. 47-156 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014b. « Granulated Blast Furnace Slag ». P. 157-91 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014c. « Silica Fume ». P. 193-223 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Scrivener, Karen L., Vanderley M. John, et Ellis M. Gartner. 2018a. « Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry ». *Cement and Concrete Research* 114:2-26. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- Scrivener, Karen L., Vanderley M. John, et Ellis M. Gartner. 2018b. « Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry ». *Cement and Concrete Research* 114:2-26. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- Scrivener, Karen, Ruben Snellings, et Barbara Lothenbach. 2015a. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton, UNITED KINGDOM: Taylor & Francis Group.
- Scrivener, Karen, Ruben Snellings, et Barbara Lothenbach. 2015b. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton, UNITED KINGDOM: Taylor & Francis Group.
- Stanish, K. D., R. D. Hooton, et M. D. A. Thomas. 1997. « Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review ». 33.
- Transports Québec. 2019. « Bétons de masse volumique normale ».
- Ukrainczyk, Neven, Jure Zlopasa, et Eduard Koenders. 2013. « Hydration Process of Portland Cement Blended with Silica Fume ». *Advanced Materials Research* 699:578-83. Consulté 1 octobre 2020 (<https://www.scientific.net/AMR.699.578>).

- Vareli, Ioanna, Lazaros Tzounis, Kyriaki Tsirka, Ioannis E. Kavvadias, Konstantinos Tsongas, Marco Liebscher, Anaxagoras Elenas, Leonidas N. Gergidis, Nektaria-Marianthi Barkoula, et Alkiviadis S. Paipetis. 2021. « High-Performance Cement/SWCNT Thermoelectric Nanocomposites and a Structural Thermoelectric Generator Device towards Large-Scale Thermal Energy Harvesting ». *Journal of Materials Chemistry C* 9(40):14421-38. doi: 10.1039/D1TC03495B.
- Wang, Chien Ming, Johnny C. M. Ho, et Sritawat Kitipornchai, éd. 2020. *ACMSM25: Proceedings of the 25th Australasian Conference on Mechanics of Structures and Materials*. Vol. 37. Singapore: Springer Singapore.
- Wang, Juan, Yaoqun Xu, Xiaopeng Wu, Peng Zhang, et Shaowei Hu. 2020. « Advances of Graphene- and Graphene Oxide-Modified Cementitious Materials ». *Nanotechnology Reviews* 9(1):465-77. doi: 10.1515/ntrev-2020-0041.
- Wang, Min, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zheng, et Congcong Du. 2016. « Study on the Three Dimensional Mechanism of Graphene Oxide Nanosheets Modified Cement ». *Construction and Building Materials* 126:730-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092.
- Weiss, W. Jason, Robert P. Spragg, O. Burkan Isgor, M. Tyler Ley, et Thomas Van Dam. 2018. « Toward Performance Specifications for Concrete: Linking Resistivity, RCPT and Diffusion Predictions Using the Formation Factor for Use in Specifications ». P. 2057-65 dans *High Tech Concrete: Where Technology and Engineering Meet*, édité par D. A. Hordijk et M. Luković. Cham: Springer International Publishing.
- Xu, Yihong, et Yingfang Fan. 2020. « Effects of Graphene Oxide Dispersion on Salt-Freezing Resistance of Concrete ». *Advances in Materials Science and Engineering* 2020:1-9. doi: 10.1155/2020/4673739.
- Yang, Haibin, Manuel Monasterio, Hongzhi Cui, et Ningxu Han. 2017. « Experimental Study of the Effects of Graphene Oxide on Microstructure and Properties of Cement Paste Composite ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 102:263-72. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.07.022.
- Yuan, X., J. Zeng, J. Niu, et Z. Qin. 2018. « Effect of different water-reducing agents on mechanical properties and microstructure of graphite oxide-blended cement mortar ». *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 49:10184-89. doi: 10.3969/j.issn.1001-9731.2018.10.032.
- Zeng, Hongyan, Yuanming Lai, Shen Qu, et Yinghong Qin. 2020. « Graphene Oxide-Enhanced Cementitious Materials under External Sulfate Attack: Implications for Long Structural Life ». *ACS Applied Nano Materials* 3(10):9784-95. doi: 10.1021/acsanm.0c01885.

Zhang, Min-Hong, Kritsada Sisomphon, Tze Siong Ng, et Dao Jun Sun. 2010. « Effect of Superplasticizers on Workability Retention and Initial Setting Time of Cement Pastes ». *Construction and Building Materials* 24(9):1700-1707. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.021.

Zhao, Li, Xinli Guo, Yuanyuan Liu, Yuhong Zhao, Zhongtao Chen, Yunsheng Zhang, Liping Guo, Xin Shu, et Jiaping Liu. 2018. « Hydration Kinetics, Pore Structure, 3D Network Calcium Silicate Hydrate, and Mechanical Behavior of Graphene Oxide Reinforced Cement Composites ». *Construction and Building Materials* 190:150-63. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105.

Zhao, Li, Shengqing Zhu, Hao Wu, Xingchi Zhang, Qingqing Tao, Luguang Song, Yang Song, et Xinli Guo. 2020. « Deep Research about the Mechanisms of Graphene Oxide (GO) Aggregation in Alkaline Cement Pore Solution ». *Construction and Building Materials* 247:118446. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118446.

Zunino, Franco, et Karen Scrivener. 2019. « The Influence of the Filler Effect on the Sulfate Requirement of Blended Cements ». *Cement and Concrete Research* 126:105918. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105918.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ACI. 2000. « 201.2R-01 Guide to Durable Concrete ». 41.
- Aïtcin, P. C. 2016. « Portland Cement ». P. 27-51 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier.
- Andrade Neto, José da Silva, Angeles G. De la Torre, et Ana Paula Kirchheim. 2021. « Effects of Sulfates on the Hydration of Portland Cement – A Review ». *Construction and Building Materials* 279:122428. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.
- Andrew, Robbie. 2022. « Global CO₂ Emissions from Cement Production ».
- Anomera. s. d. « DextraCel® High Quality Cellulose NanoCrystals ». *DextraCel® High Quality Cellulose NanoCrystals*. Consulté 19 mai 2022 (<https://www.anomera.ca/>).
- Anon. s. d. « Study on the Three Dimensional Mechanism of Graphene Oxide Nanosheets Modified Cement | Elsevier Enhanced Reader ». Consulté 15 février 2022 (<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0950061816315410?token=8D96374591198E2AA0E99F80DA9432807BBC4FEE70F4DE6A5BB3F8CAEEFEA20AD8769C52F4A164E6ACA06DFC4792E47&originRegion=us-east-1&originCreation=20220215204000>).
- ASTM C01 Committee. s. d.-a. *Practice for High-Shear Mixing of Hydraulic Cement Pastes*. ASTM Internationcoll. doi: 10.1520/C1738_C1738M-19.
- ASTM C01 Committee. s. d.-b. *Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry*. ASTM Internationcoll. doi: 10.1520/C1702-17.
- ASTM C09 Committee. 2019. *Test Method for Electrical Indication of Concretes Ability to Resist Chloride Ion Penetration*. ASTM Internationcoll. doi: 10.1520/C1202-19.
- Bai, Shuya, Linhua Jiang, Ning Xu, Ming Jin, et Shaobo Jiang. 2018. « Enhancement of Mechanical and Electrical Properties of Graphene/Cement Composite Due to Improved Dispersion of Graphene by Addition of Silica Fume ». *Construction and Building Materials* 164:433-41. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.176.
- Barkan, Terrance. 2019. « Graphene: The Hype versus Commercial Reality ». *Nature Nanotechnology* 14(10):904-6. doi: 10.1038/s41565-019-0556-1.
- Berodier, E., et K. Scrivener. 2014. « Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H ». *Journal of the American Ceramic Society* 97(12):3764-73. doi: 10.1111/jace.13177.

- Bhojaraju, Chandrasekhar, Michael Di Mare, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « The Impact of Carbon-Based Nanomaterial Additions on the Hydration Reactions and Kinetics of GGBS-Modified Cements ». *Construction and Building Materials* 303:124366. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124366.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Seyed Sina Mousavi, Victor Brial, Michael DiMare, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2021. « Fresh and Hardened Properties of GGBS-Contained Cementitious Composites Using Graphene and Graphene Oxide ». *Construction and Building Materials* 300:123902. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123902.
- Bhojaraju, Chandrasekhar, Seyed Sina Mousavi, et Claudiane M. Ouellet-Plamondon. 2022. « Influence of GGBFS on Corrosion Resistance of Cementitious Composites Containing Graphene and Graphene Oxide ». *Cement and Concrete Composites* 104836. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104836.
- Bye, Gerry. 2011. « 8.1 Microstructure of Hardened Cement Paste ». dans *Portland Cement (3rd edition)*. ICE Publishing.
- Bye, Gerry C. 2011. *Portland Cement*. 3rd ed. London: ICE publishing.
- Chen, Zengshun, Yemeng Xu, Jianmin Hua, Xu Wang, Lepeng Huang, et Xiao Zhou. 2020. « Mechanical Properties and Shrinkage Behavior of Concrete-Containing Graphene-Oxide Nanosheets ». *Materials* 13(3):590. doi: 10.3390/ma13030590.
- Chuah, Samuel, Zhu Pan, Jay G. Sanjayan, Chien Ming Wang, et Wen Hui Duan. 2014. « Nano Reinforced Cement and Concrete Composites and New Perspective from Graphene Oxide ». *Construction and Building Materials* 73:113-24. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.09.040.
- Cui, Hongzhi, Xiantong Yan, Luping Tang, et Feng Xing. 2017. « Possible Pitfall in Sample Preparation for SEM Analysis - A Discussion of the Paper “Fabrication of Polycarboxylate/Graphene Oxide Nanosheet Composites by Copolymerization for Reinforcing and Toughening Cement Composites” by Lv et Coll. ». *Cement and Concrete Composites* 77:81-85. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.12.007.
- De Belie, Nele, Marios Soutsos, et Elke Gruyaert, éd. 2018. *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 238-SCM, Working Group 4*. Vol. 25. Cham: Springer International Publishing.
- Devi, S. C., et R. A. Khan. 2020. « Effect of Graphene Oxide on Mechanical and Durability Performance of Concrete ». *Journal of Building Engineering* 27:101007. doi: 10.1016/j.jobr.2019.101007.

- Duchesne, J. 2021. « Alternative Supplementary Cementitious Materials for Sustainable Concrete Structures: A Review on Characterization and Properties ». *Waste and Biomass Valorization* 12(3):1219-36. doi: 10.1007/s12649-020-01068-4.
- Farivar, Farzaneh, Pei Lay Yap, Ramesh Udayashankar Karunagaran, et Dusan Losic. 2021. « Thermogravimetric Analysis (TGA) of Graphene Materials: Effect of Particle Size of Graphene, Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters ». *C* 7(2):41. doi: 10.3390/c7020041.
- Gartner, Ellis, et Hiroshi Hirao. 2015. « A Review of Alternative Approaches to the Reduction of CO₂ Emissions Associated with the Manufacture of the Binder Phase in Concrete ». *Cement and Concrete Research* 78:126-42. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.04.012.
- Gong, Kai, Zhu Pan, Asghar H. Korayem, Ling Qiu, Dan Li, Frank Collins, Chien Ming Wang, et Wen Hui Duan. 2015. « Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste ». *Journal of Materials in Civil Engineering* 27(2). doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001125.
- Groupe CSA. 2018. « CSA A3000:18 Compendium des matériaux liants ».
- Groupe CSA. 2019. « CSA A23.1-2 Béton : Constituants et exécution des travaux/Méthodes d'essai et pratiques normalisées pour le béton ».
- Guo, Kai, Hang Miao, Lin Liu, Jinghai Zhou, et Ming Liu. 2019. « Effect of Graphene Oxide on Chloride Penetration Resistance of Recycled Concrete ». *Nanotechnology Reviews* 8(1):681-89. doi: 10.1515/ntrev-2019-0059.
- Hewlett, Peter C., et Martin Liska. 2019. « Lea's Chemistry of Cement and Concrete (5th Edition) ».
- Hooton, R. Doug. 2000. « Canadian Use of Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Supplementary Cementing Material for Enhanced Performance of Concrete ». 27:7.
- Huang, Kang-Shiun, et Chung-Chia Yang. 2018. « Using RCPT Determine the Migration Coefficient to Assess the Durability of Concrete ». *Construction and Building Materials* 167:822-30. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.109.
- Jansen, D., F. Goetz-Neunhoeffer, B. Lothenbach, et J. Neubauer. 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):134-38. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.09.001.
- Jing, Guo-jian, Zheng-mao Ye, Cheng Li, Jian Cui, Shu-xian Wang, et Xin Cheng. 2019. « A Ball Milling Strategy to Disperse Graphene Oxide in Cement Composites ». *New Carbon Materials* 34(6):569-77. doi: 10.1016/S1872-5805(19)60032-6.

- Jyothimol, P., R. Hazeena, Manoj T. Issac, et A. Mathiazhagan. 2020. « Effect of Reduced Graphene Oxide on the Mechanical Properties of Concrete ». *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 491:012038. doi: 10.1088/1755-1315/491/1/012038.
- Kang, Xiaojuan, Xiaohong Zhu, Jiaoping Liu, Xin Shu, Jueshi Qian, et Yongbo Huang. 2020. « Hydration of C3A/Gypsum Composites in the Presence of Graphene Oxide ». *Materials Today Communications* 23:100889. doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100889.
- Khan, Mohammad Iqbal, et Rafat Siddique. 2011. « Utilization of Silica Fume in Concrete: Review of Durability Properties ». *Resources, Conservation and Recycling* 57:30-35. doi: 10.1016/j.resconrec.2011.09.016.
- Kosmatka, Steven H., Beatrix Kerkhoff, R. Douglas Hooton, et Richard J. McGrath. 2011. *Dosage et contrôle des mélanges de béton*. 8ième. Association Canadienne du Ciment.
- Krystek, Małgorzata, Dawid Pakulski, Violetta Patroniak, Marcin Górska, Leszek Szojda, Artur Ciesielski, et Paolo Samorì. 2019. « High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites ». *Adv. Sci.* 12.
- Kumar, Aditya, Tandre Oey, Gabriel Falzone, Jian Huang, Mathieu Bauchy, Magdalena Balonis, Narayanan Neithalath, Jeffrey Bullard, et Gaurav Sant. 2017. « The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Type on the Hydration Rate of Tricalcium Silicate ». *Journal of the American Ceramic Society* 100(7):3316-28. doi: 10.1111/jace.14859.
- Li, Wengui, Xiangyu Li, Shu Jian Chen, Yan Ming Liu, Wen Hui Duan, et Surendra P. Shah. 2017. « Effects of Graphene Oxide on Early-Age Hydration and Electrical Resistivity of Portland Cement Paste ». *Construction and Building Materials* 136:506-14. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.066.
- Li, Wengui, Fulin Qu, Wenkui Dong, Geetika Mishra, et Surendra P. Shah. 2022. « A Comprehensive Review on Self-Sensing Graphene/Cementitious Composites: A Pathway toward next-Generation Smart Concrete ». *Construction and Building Materials* 331:127284. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.127284.
- Li, Xiangyu. 2017. « Effects of Graphene Oxide Agglomerates on Workability, Hydration, Microstructure and Compressive Strength of Cement Paste ». *Construction and Building Materials* 12.
- Liu, Changjiang, Xiaochuan Huang, Yu-You Wu, Xiaowei Deng, Zhoulian Zheng, Zhong Xu, et David Hui. 2021. « Advance on the Dispersion Treatment of Graphene Oxide and the Graphene Oxide Modified Cement-Based Materials ». *Nanotechnology Reviews* 10(1):34-49. doi: 10.1515/ntrev-2021-0003.
- Liu, Lang, Jie Xin, Chongchong Qi, Hailiang Jia, et KI-JIL Song. 2020. « Experimental Investigation of Mechanical, Hydration, Microstructure and Electrical Properties of

- Cemented Paste Backfill ». *Construction and Building Materials* 263:120137. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120137.
- Liu, Xiaoli, Ming Qu, Alan Phong Tran Nguyen, Neil R. Dilley, et Kazuaki Yazawa. 2021. « Characteristics of New Cement-Based Thermoelectric Composites for Low-Temperature Applications ». *Construction and Building Materials* 304:124635. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.124635.
- Long, Wu-Jian, Jing-Jie Wei, Feng Xing, et Kamal H. Khayat. 2018. « Enhanced Dynamic Mechanical Properties of Cement Paste Modified with Graphene Oxide Nanosheets and Its Reinforcing Mechanism ». *Cement and Concrete Composites* 93:127-39. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.07.001.
- Lothenbach, Barbara, Paweł Durdzi, et Klaartje De Weerdt. 2015. « Thermogravimetric Analysis ». *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* 36.
- Lothenbach, Barbara, Karen Scrivener, et R. D. Hooton. 2011. « Supplementary Cementitious Materials ». *Cement and Concrete Research* 41(12):1244-56. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- Lu, Zeyu, Xiangyu Li, Asad Hanif, Binmeng Chen, Pavithra Parthasarathy, Jinguang Yu, et Zongjin Li. 2017. « Early-Age Interaction Mechanism between the Graphene Oxide and Cement Hydrates ». *Construction and Building Materials* 152:232-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.06.176.
- Lv, Shenghua, Jingjing Liu, Ting Sun, Yujuan Ma, et Qingfang Zhou. 2014. « Effect of GO Nanosheets on Shapes of Cement Hydration Crystals and Their Formation Process ». *Construction and Building Materials* 64:231-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.061.
- Lv, Shenghua, Yujuan Ma, Chaochao Qiu, Ting Sun, Jingjing Liu, et Qingfang Zhou. 2013. « Effect of Graphene Oxide Nanosheets of Microstructure and Mechanical Properties of Cement Composites ». *Construction and Building Materials* 49:121-27. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.08.022.
- Lv, Shenghua, Sun Ting, Jingjing Liu, et Qingfang Zhou. 2014. « Use of Graphene Oxide Nanosheets to Regulate the Microstructure of Hardened Cement Paste to Increase Its Strength and Toughness ». *CrystEngComm* 16(36):8508. doi: 10.1039/C4CE00684D.
- MacLaren, Douglas C., et Mary Anne White. 2003. « Cement: Its Chemistry and Properties ». *Journal of Chemical Education* 80(6):623. doi: 10.1021/ed080p623.
- Matthes, Winnie, Anya Vollpracht, Yury Villagr, Siham Kamali-Bernard, Doug Hooton, Elke Gruyaert, Marios Soutsos, et Nele De Belie. 2018. « Ground Granulated Blast-Furnace Slag ». 53.

- Meng, Shaoqiang, Xiaowei Ouyang, Jiyang Fu, Yanfei Niu, et Yuwei Ma. 2021. « The Role of Graphene/Graphene Oxide in Cement Hydration ». *Nanotechnology Reviews* 10(1):768-78. doi: 10.1515/ntrev-2021-0055.
- Mirsayapov, Ilshat, Samat Yakupov, et Majd Hassoun. 2020. « About Concrete and Reinforced Concrete Corrosion ». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 890:012061. doi: 10.1088/1757-899X/890/1/012061.
- Mohammed, A., N. T. K. Al-Saadi, et J. Sanjayan. 2018. « Inclusion of Graphene Oxide in Cementitious Composites: State-of-the-Art Review ». *Australian Journal of Civil Engineering* 16(2):81-95. doi: 10.1080/14488353.2018.1450699.
- Nkinamubanzi, P. -C., S. Mantellato, et R. J. Flatt. 2016. « 16 - Superplasticizers in Practice ». P. 353-77 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*, édité par P.-C. Aïtcin et Robert J Flatt. Woodhead Publishing.
- Nkinamubanzi, P.-C., S. Mantellato, et R. J. Flatt. 2016. « Superplasticizers in Practice ». P. 353-77 dans *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Elsevier.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov. 2004. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». *Science* 306(5696):666-69. doi: 10.1126/science.1102896.
- Pan, Zhu, Li He, Ling Qiu, Asghar Habibnejad Korayem, Gang Li, Jun Wu Zhu, Frank Collins, Dan Li, Wen Hui Duan, et Ming Chien Wang. 2015. « Mechanical Properties and Microstructure of a Graphene Oxide–Cement Composite ». *Cement and Concrete Composites* 58:140-47. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.02.001.
- Poursaei, Amir. 2016. « 2. Corrosion of Steel in Concrete Structures ». dans *Corrosion of Steel in Concrete Structures*. Elsevier.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014a. « Fly Ash ». P. 47-156 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014b. « Granulated Blast Furnace Slag ». P. 157-91 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Ramezanianpour, Ali Akbar. 2014c. « Silica Fume ». P. 193-223 dans *Cement Replacement Materials: Properties, Durability, Sustainability, Springer Geochemistry/Mineralogy*, édité par A. A. Ramezanianpour. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Scrivener, Karen L., Vanderley M. John, et Ellis M. Gartner. 2018a. « Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials

- Industry ». *Cement and Concrete Research* 114:2-26. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- Scrivener, Karen L., Vanderley M. John, et Ellis M. Gartner. 2018b. « Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry ». *Cement and Concrete Research* 114:2-26. doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- Scrivener, Karen, Ruben Snellings, et Barbara Lothenbach. 2015a. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton, UNITED KINGDOM: Taylor & Francis Group.
- Scrivener, Karen, Ruben Snellings, et Barbara Lothenbach. 2015b. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Boca Raton, UNITED KINGDOM: Taylor & Francis Group.
- Stanish, K. D., R. D. Hooton, et M. D. A. Thomas. 1997. « Testing the Chloride Penetration Resistance of Concrete: A Literature Review ». 33.
- Transports Québec. 2019. « Bétons de masse volumique normale ».
- Ukrainczyk, Neven, Jure Zlopasa, et Eduard Koenders. 2013. « Hydration Process of Portland Cement Blended with Silica Fume ». *Advanced Materials Research* 699:578-83. Consulté 1 octobre 2020 (<https://www.scientific.net/AMR.699.578>).
- Vareli, Ioanna, Lazaros Tzounis, Kyriaki Tsirka, Ioannis E. Kavvadias, Konstantinos Tsongas, Marco Liebscher, Anaxagoras Elenas, Leonidas N. Gergidis, Nektaria-Marianthi Barkoula, et Alkiviadis S. Paipetis. 2021. « High-Performance Cement/SWCNT Thermoelectric Nanocomposites and a Structural Thermoelectric Generator Device towards Large-Scale Thermal Energy Harvesting ». *Journal of Materials Chemistry C* 9(40):14421-38. doi: 10.1039/D1TC03495B.
- Wang, Chien Ming, Johnny C. M. Ho, et Sritawat Kitipornchai, éd. 2020. *ACMSM25: Proceedings of the 25th Australasian Conference on Mechanics of Structures and Materials*. Vol. 37. Singapore: Springer Singapore.
- Wang, Juan, Yaoqun Xu, Xiaopeng Wu, Peng Zhang, et Shaowei Hu. 2020. « Advances of Graphene- and Graphene Oxide-Modified Cementitious Materials ». *Nanotechnology Reviews* 9(1):465-77. doi: 10.1515/ntrev-2020-0041.
- Wang, Min, Rumin Wang, Hao Yao, Shameel Farhan, Shuirong Zheng, et Congcong Du. 2016. « Study on the Three Dimensional Mechanism of Graphene Oxide Nanosheets Modified Cement ». *Construction and Building Materials* 126:730-39. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.092.
- Weiss, W. Jason, Robert P. Spragg, O. Burkan Isgor, M. Tyler Ley, et Thomas Van Dam. 2018. « Toward Performance Specifications for Concrete: Linking Resistivity, RCPT and

Diffusion Predictions Using the Formation Factor for Use in Specifications ». P. 2057-65 dans *High Tech Concrete: Where Technology and Engineering Meet*, édité par D. A. Hordijk et M. Luković. Cham: Springer International Publishing.

Xu, Yihong, et Yingfang Fan. 2020. « Effects of Graphene Oxide Dispersion on Salt-Freezing Resistance of Concrete ». *Advances in Materials Science and Engineering* 2020:1-9. doi: 10.1155/2020/4673739.

Yang, Haibin, Manuel Monasterio, Hongzhi Cui, et Ningxu Han. 2017. « Experimental Study of the Effects of Graphene Oxide on Microstructure and Properties of Cement Paste Composite ». *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 102:263-72. doi: 10.1016/j.compositesa.2017.07.022.

Yuan, X., J. Zeng, J. Niu, et Z. Qin. 2018. « Effect of different water-reducing agents on mechanical properties and microstructure of graphite oxide-blended cement mortar ». *Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials* 49:10184-89. doi: 10.3969/j.issn.1001-9731.2018.10.032.

Zeng, Hongyan, Yuanming Lai, Shen Qu, et Yinghong Qin. 2020. « Graphene Oxide-Enhanced Cementitious Materials under External Sulfate Attack: Implications for Long Structural Life ». *ACS Applied Nano Materials* 3(10):9784-95. doi: 10.1021/acsanm.0c01885.

Zhang, Min-Hong, Kritsada Sisomphon, Tze Siong Ng, et Dao Jun Sun. 2010. « Effect of Superplasticizers on Workability Retention and Initial Setting Time of Cement Pastes ». *Construction and Building Materials* 24(9):1700-1707. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.02.021.

Zhao, Li, Xinli Guo, Yuanyuan Liu, Yuhong Zhao, Zhongtao Chen, Yunsheng Zhang, Liping Guo, Xin Shu, et Jiaping Liu. 2018. « Hydration Kinetics, Pore Structure, 3D Network Calcium Silicate Hydrate, and Mechanical Behavior of Graphene Oxide Reinforced Cement Composites ». *Construction and Building Materials* 190:150-63. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.105.

Zhao, Li, Shengqing Zhu, Hao Wu, Xingchi Zhang, Qingqing Tao, Luguang Song, Yang Song, et Xinli Guo. 2020. « Deep Research about the Mechanisms of Graphene Oxide (GO) Aggregation in Alkaline Cement Pore Solution ». *Construction and Building Materials* 247:118446. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118446.

Zunino, Franco, et Karen Scrivener. 2019. « The Influence of the Filler Effect on the Sulfate Requirement of Blended Cements ». *Cement and Concrete Research* 126:105918. doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105918.

