

# Apports de la rhéométrie dynamique et du couplage rhéométrie-microcalorimétrie pour l'étude de la cohésion des pâtes de ciment

S. Garrault, M. Zajak, H. Minard et A. Nonat

*ICB, Université de Bourgogne - Institut Carnot de Bourgogne UMR 5209 CNRS, France*

**Résumé :** Le passage de la pâte de ciment d'un matériau mou à un solide dur se produit en plusieurs étapes successives. Tout d'abord, les grains anhydres coagulent pour former une structure connectée, puis, les hydrosilicates de calcium (noté C-S-H) qui sont les principaux produits d'hydratation du ciment précipitent sur la surface des grains en particulier aux points de contact préalablement formés et vont ainsi former la phase percolante de la matrice cimentaire. Ces hydrosilicates, particules nanométriques, renforcent la structure en augmentant la surface de contact entre les grains. La cohésion de la pâte de ciment augmente alors avec la quantité d'hydrates formée. Une fois que les hydrosilicates de calcium forment une couche continue dense autour des grains anhydres, l'hydratation est limitée par la diffusion des réactifs à travers cette couche, les C-S-H continuent à se former et vont alors combler la porosité de la matrice.

La rhéométrie en mode dynamique permet de suivre, à travers l'augmentation du module élastique, l'évolution de la cohésion, au cours du temps, au jeune âge et de parfaitement distinguer les périodes de coagulation et de renforcement de la structure par les C-S-H.

La représentation de l'évolution du module élastique de la pâte de ciment en fonction du taux de C-S-H formé, obtenu par microcalorimétrie isotherme, permet de mettre en évidence les deux régimes successifs que sont la formation de la couche dense de C-S-H puis le comblement de la porosité résultante.

Il est donc ainsi possible d'évaluer l'influence de différents paramètres sur la coagulation des particules anhydres et sur la cohésion par les C-S-H de la structure coagulée. On peut citer parmi ces paramètres : la présence d'autres constituants du ciment (aluminat tricalcique, gypse...), la présence d'électrolytes dans la solution d'hydratation, la température.

**Mots-clé :** Ciment, rhéologie, microcalorimétrie, hydratation, coagulation, rigidification

## 1. Introduction

Le passage de la pâte de ciment d'un matériau mou à un solide dur se produit en plusieurs étapes successives associées à l'évolution chimique. Tout d'abord, les grains anhydres se dissolvent puis coagulent rapidement pour former une structure connectée, puis, les hydrosilicates de calcium (noté C-S-H) qui sont les principaux produits d'hydratation du ciment précipitent sur la surface des grains en particulier aux points de contact préalablement formés et vont ainsi former la phase percolante de la matrice cimentaire. La structure coagulée est renforcée : en suspension diluée il devient difficile de casser les agrégats et la pâte « prend ».

La rigidification n'est pas due à des modules de forces plus grands mais bien à la multiplication du nombre de contacts entre particules. Les C-S-H étant des nanocristallites ils augmentent de façon considérable le nombre de liens du réseau interconnecté. La prise n'est donc pas une transition. Le début de prise et la fin de prise ne font référence qu'à une résistance donnée selon une norme établie. La résistance de la pâte évolue continûment avant

et après ces points de repères. La coagulation peut être mise en évidence par rhéométrie dynamique. En effet, si l'on applique à la pâte une déformation sinusoïdale suffisamment faible pour ne pas la détruire, et que l'on mesure la contrainte induite dans le matériau par la déformation, il est possible de mesurer le module élastique ( $G'$ ) exprimant le caractère solide du matériau et le module visqueux ( $G''$ ) exprimant le caractère liquide du matériau en fonction du temps. Après la fin du gâchage le matériau passe d'un caractère liquide  $G'' > G'$  à un caractère solide  $G' > G''$ . Cette transition rapide est due à la coagulation des grains. L'augmentation des modules d'un ou deux ordres de grandeur, visible en échelle logarithmique, est significative de l'évolution importante brutale de la structure de la pâte dans les premières minutes.

Cette structure connexe est cependant très peu résistante puisque une faible sollicitation mécanique telle que le malaxage la détruit mais elle se reconstruit spontanément dès que la sollicitation s'arrête, l'évolution est donc réversible. La structure rigidifiée quant à elle, ne peut plus être détruite par la même sollicitation mécanique, l'évolution est alors irréversible. La représentation de l'évolution temporelle du module élastique superposée à

l'avancement de l'hydratation d'une pâte de ciment. Le module  $G'$  augmente d'autant plus que l'hydratation s'accélère, il croît avec la quantité d'hydrates qui se forment entre les grains anhydres. Cette quantité d'hydrates.

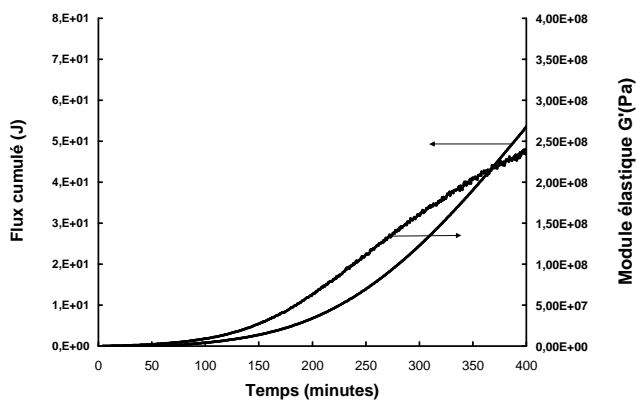


Figure 1 :

Si on représente l'évolution du module élastique  $G'$  en fonction de l'avancement de l'hydratation, c'est à dire du taux d'hydrates formés, comme c'est le cas sur la Figure 2, on peut distinguer deux régimes successifs : pour les faibles taux d'hydrates, pour une même quantité d'hydrate, le module élastique  $G'$  augmente plus que pour les taux d'hydrates plus élevés. Le premier régime correspond au renforcement de la structure coagulée par les C-S-H qui précipitent aux points de contact; chaque hydrate formé participe à augmenter le module élastique, c'est la rigidification proprement dite de la structure coagulée. Les hydrates forment ainsi une couche dense autour des grains anhydres. Le deuxième régime correspond au colmatage de la porosité; les hydrates qui précipitent ne créent pas forcément de nouveaux contacts entre grains d'anhydres, c'est à dire des nouveaux chemins de percolation, mais participent à boucher la porosité intergranulaire.

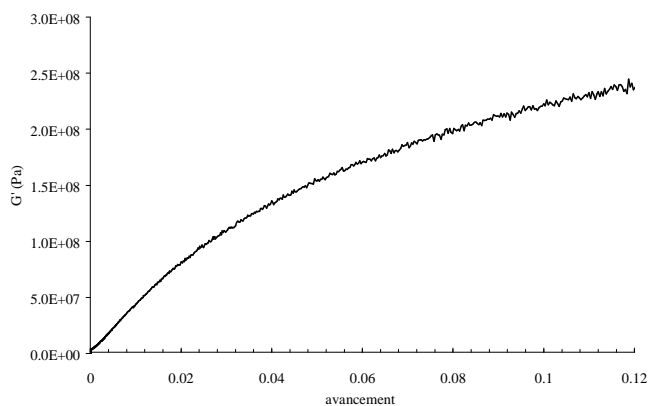


Figure 2: Evolution du module élastique  $G'$  en fonction de l'avancement de l'hydratation de  $C_3S$  menée dans l'eau à  $L/S=0.4$ . (D'après Minard (TH1))

La pente à l'origine de la courbe  $G' = f(\text{avancement})$  a été nommée "rendement mécanique des C-S-H". La notion de rendement mécanique a été utilisée pour évaluer la cohésion par les C-S-H de la structure coagulée dans différents milieux. L'ordonnée à l'origine quant à elle est caractéristique de la structure coagulée.

D'après les résultats de précédents travaux, l'étude cinétique de l'hydratation au jeune âge, la couche de C-S-H qui se forme pendant la période accélérée de l'hydratation peut posséder des propriétés différentes suivant les conditions : présence d'électrolytes, température différente, présence d'autres phases..... Nous allons chercher à en mesurer les conséquences sur les caractéristiques mécaniques de la pâte au jeune âge. Les études présentées ici sont réalisées non pas avec du ciment mais du silicate tricalcique, sa phase principale, dont l'hydratation conduit aux hydrosilicates de calcium hydratés (C-S-H).

## 2. Matériel

Deux rhéomètres à déformation imposée ont été utilisés : le RDA II et l'ARES, tous deux commercialisés par la société Rhéometrics. Avec ces appareils, l'échantillon est soumis à une déformation sinusoïdale de la forme suivante:

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{avec } \omega \text{ la fréquence}) \quad (1)$$

La valeur de cette déformation est choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire (domaine où le matériau n'est pas déstructuré). La réponse, obtenue par mesure du couple (contrainte résultante), est également sinusoïdale et déphasée par rapport à la déformation. La contrainte mesurée est de forme :

$$\tau = \tau_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (\text{avec } \delta \text{ le déphasage}) \quad (2)$$

Dans le domaine linéaire, en régime oscillatoire, la relation entre contrainte et déformation est la suivante :

$$\tau = G^*(\omega)\gamma. \quad (3)$$

$G^*$  le module complexe se définit par :

$$G^* = G' + iG'' \quad (4)$$

Dans cette expression  $G'$  est le module élastique et  $G''$  le module visqueux. Les paramètres rhéologiques tels que la contrainte, la déformation,  $G'$  et  $G''$  sont calculés à partir du couple mesuré et des caractéristiques géométriques de la cellule de mesure utilisée. Dans les études présentées ici, deux outils ont été utilisés

- Un outil de type plan/plan. De manière à éviter les glissements aux interfaces plan de mesure/pâte, des rugosités des plans de mesure ont été réalisées en forme d'étoile à l'aide de colle et de grains de sable (épaisseur 100 à 200 $\mu\text{m}$ ).

- Un outil de type mélangeur constitué d'un ruban hélicoïdal et d'une cuve [i, ii, iii].

Les deux types d'outil permettant de maintenir une atmosphère saturée en eau à l'intérieur de la cuve contenant l'échantillon.

Les microcalorimètres isothermes utilisés sont de type Tian-Calvet, fabriqués par les sociétés Setaram et Dam. Ils appartiennent à la famille des calorimètres à conduction. Ils sont placés dans une salle thermostatée à 25°C. Ils présentent deux avantages certains : une très grande sensibilité (entre 1 et 10 $\mu$ W) et un mode de fonctionnement qui défend toute modification de cinétique par une variation de température.

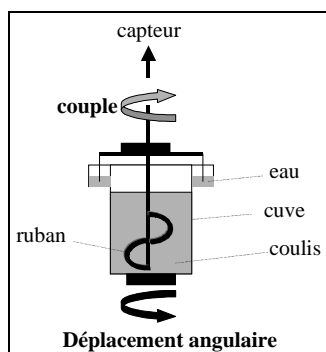


Figure 3: Géométrie cuve/ruban non conventionnelle utilisée pour les études rhéologiques

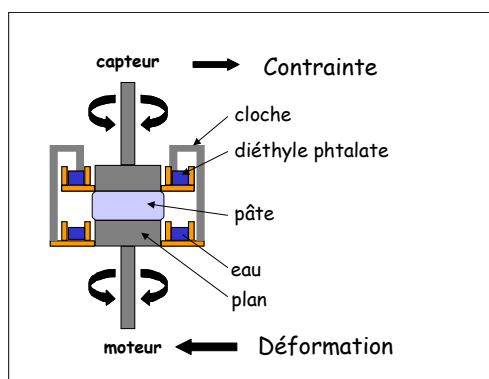


Figure 4: Schéma de l'outil utilisé : géométrie conventionnelle : plans parallèles.

La microcalorimétrie isotherme permet de suivre, in situ et de façon continue, l'évolution de l'hydratation d'une pâte de ciment [10].

## 2. Influence de la température

Les résultats obtenus au cours d'hydratation de pâte de  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  à différentes températures (Figure 5) montrent que, plus la température d'hydratation est basse, plus le rendement mécanique des CSH est élevé. Ceci est vrai jusqu'à 25°C, au-delà de cette température la proportionnalité entre l'augmentation de module et l'avancement de l'hydratation reste quasi constante et peut même augmenter.

Plusieurs faits peuvent expliquer cet effet. Tout d'abord, au cours de l'hydratation, les C-S-H qui germent et qui se

développent près des points de contact entre les grains anhydres vont augmenter le nombre de contacts entre les grains. Il a été montré que si l'hydratation est effectuée à 5°C, le nombre d'îlots de croissance était environ 3 fois plus grand que dans le cas de l'hydratation à 45°C. Dans ces conditions, pour un même degré d'hydratation, la probabilité de créer de nouveaux chemins de percolation à l'origine de l'augmentation du module élastique est plus grande.

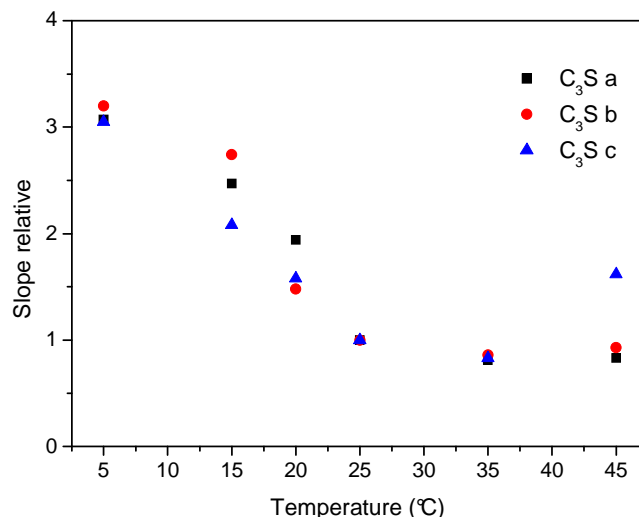


Figure 5: rendement mécanique obtenu à la température T divisés par ceux obtenus à 25°C en fonction de la température d'hydratation pour les différentes pâtes de  $\text{C}_3\text{S}$ .

Une fois que les grains sont totalement recouverts par la couche de C-S-H formée pendant la période accélérée, c'est cette couche qui est la phase percolante de la pâte. La surface de contact entre les grains sera d'autant plus grande, donc le module d'autant plus élevé, que la couche sera épaisse. Les simulations numériques de la cinétique d'hydratation au jeune âge ont permis de mettre en évidence que la couche de C-S-H devait être plus épaisse à 5°C qu'à 25 ou 45°C ce qui va dans le sens de l'augmentation observée.

## 2. Influence de l'aluminate tricalcique, seconde composante du ciment.

Il a été observé que, pendant les premières minutes, les modules élastiques des pâtes de mélanges « alite- $\text{C}_3\text{A}$  » augmentent très rapidement et sont toujours supérieurs à ceux mesurés lorsque l'alite seule est gâchée dans l'eau. Les modules élastiques sont d'autant plus élevés que la teneur en  $\text{C}_3\text{A}$  dans le mélange est importante. Il est connu que cette augmentation initiale et rapide des modules est relative à l'hydratation de la phase aluminat qui provoque

un raidissement précoce de la pâte, communément appelé la "prise rapide".

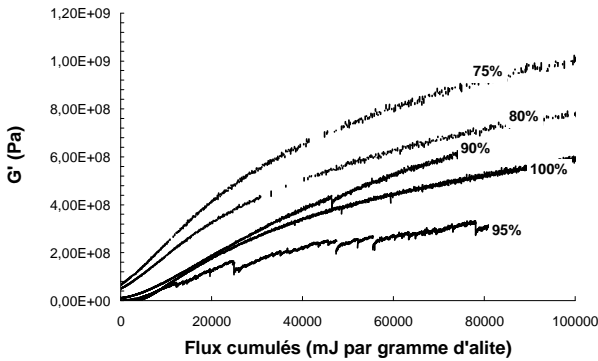


Figure 6

L'ordonnée à l'origine de la pour chaque mélange représente la valeur du module obtenue à la fin de la période de l'hydratation de l'aluminate tricalcique (environ 120 minutes). Cette grandeur est d'autant plus grande que la quantité de C<sub>3</sub>A dans le mélange est importante. On peut cependant remarquer que l'accroissement du module due à l'hydratation du C<sub>3</sub>A dans le mélange est relativement faible par rapport à l'augmentation du module due à l'hydratation de l'alite. A titre de comparaison sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** l'augmentation du module en fonction du pourcentage d'hydratation de la pâte dans le cas de l'alite pure et dans le cas des mélanges alite-C<sub>3</sub>A sont reportées. Dans ce dernier, la valeur du module est prise à 120 minutes, temps pour lequel le C<sub>3</sub>A est pratiquement entièrement hydraté. Il est indiscutable que dans ce cas l'hydratation rapide initiale du C<sub>3</sub>A en AFm raidit la pâte mais n'apporte que peu de cohésion. Lorsque le pourcentage de C<sub>3</sub>A dans le mélange augmente, le rendement mécanique des C-S-H évolue de manière non monotone (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il est plus faible que dans le cas de l'alite pure pour des ajouts de 5 et 10% et plus élevé pour des ajouts de 20 et 25% de C<sub>3</sub>A. L'origine de la variation du rendement mécanique est à rechercher dans l'évolution physico-chimique des mélanges ; en effet le rapport E/C est

constant et la masse volumique des mélanges est pratiquement constante.

La diminution du rendement mécanique de C-S-H est conforme à ce que l'on est en droit d'attendre : l'hydratation du C<sub>3</sub>A fournit des ions aluminates en solution qui ont un effet négatif sur le rendement mécanique des C-S-H. En revanche, l'effet positif peut être attribué à la présence des produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique qui constituent une quantité importante de petites particules et augmente le nombre de chemins de percolation. Comme les produits d'hydratation de l'aluminate tricalcique servent de support pour la croissance des C-S-H, les surfaces en vis-à-vis se multiplient très rapidement et les modules augmentent d'autant plus que la teneur en C<sub>3</sub>A dans le mélange est importante.

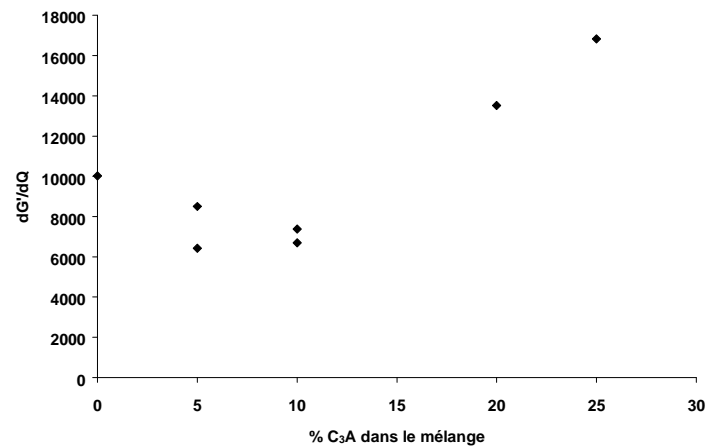


Figure 7: Evolution du rendement mécanique des C-S-H (défini par dG'/dQ) en fonction du pourcentage de C<sub>3</sub>A dans les mélanges alite - C<sub>3</sub>A.

[<sup>i</sup>] Choplin, L. and Marchal, P. *Proc. XIIth Int. Congr. Rheol.*, Quebec, 656-666 (1996)  
 [<sup>ii</sup>] Choplin, L. and Marchal, P. *E.J. Windhab (Ed.), 1st Int. Symp. Food Rheol. Struct.*, 40-44 (1997)  
 [<sup>iii</sup>] Choplin, L. and Marchal, P. *Annu. Trans Nord. Rheol. Soc.* 7, 5-12 (1999)