

**UFR Sciences & Techniques Côte Basque
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Licence Physique-Chimie**

Agents de compaction : Formulation et étude performancielle

LE PORCHER, Bastien

**Stage effectué du 3 Avril 2018 au 13 Juillet 2018 à
7 rue de l'Europe ; 45300 Sermaises
sous la direction scientifique de Mme Anne-Sophie Chevallier et M Laurent Bonafous**



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon maitre de stage Anne-Sophie Chevallier pour le temps qu'elle m'a consacré tout au long de ce stage. Merci pour son encadrement, ses conseils et son aide

Je tiens également à remercier Laurent Bonafous mon tuteur de stage qui m'a permis de rejoindre l'entreprise et a toujours pris le temps de répondre à mes questions.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel CHRYSO pour leur accueil, leur disponibilité et leur sympathie.

Table des matières

Remerciements	2
I. Introduction.....	4
II. Présentation de l'entreprise CHRYSO.....	5
III. Généralités sur les bétons et mortiers ^{[1][2]}	7
1. Description	7
1.1. Béton	7
1.2. Mortier	8
2. Les matières premières	9
1.1. Les ciments	9
1.2. L'eau	10
1.3. Les granulats.....	11
1.4. Les additions minérales	11
1.5. Les adjuvants	12
IV. Etude sur les agents de compaction.....	13
1. Description du projet.....	13
2. Matériel et méthode	15
1.1. Formulation des agents de compaction.....	15
1.2. Tests de performance sur béton	17
3. Résultats et discussions.....	21
1.1. Formulation	21
1.2. Tests de performance sur béton	24
V. Conclusion	29
VI. Bibliographie.....	30
VII. Annexes	31
Annexe 1 : Toutes les filiales de CHRYSO dans le monde.....	31
Annexe 2 : Composition principale du ciment	31
Annexe 3 : réaction d'hydratation du ciment	31
Annexe 4 : les différentes catégories de ciment	32
Annexe 5 : Notation spécifique des ciments.....	33
Annexe 6 : les différents types d'eau :	33
Annexe 7 : fonctionnement superplastifiant	34
Annexe 8 : Explications sur le gyrocompacteur.	34
Annexe 9 : Les différents types d'instabilité observés	35
Table des illustrations :.....	36

I. Introduction

Lors de ce stage il m'a été possible d'intégrer une entreprise spécialisée dans la fabrication d'adjuvant pour béton et ciment. Le sujet du stage porte sur la fabrication d'un agent de compaction à base d'alcools éthoxylés.

Les agents de compaction ont pour rôle de faciliter la mise en place des bétons secs dans le moule, c'est-à-dire le compactage des bétons. Les bétons secs sont des bétons composés de peu d'eau et qui sont généralement moulés par compactage pour obtenir des pièces comme des parpaings, des pavés, des dalles ou des bordures de trottoir. Les agents de compaction permettent d'obtenir un matériau compacté avec le moins de vibrations possibles (gain de temps et d'argent).

Notre étude s'est divisée en deux parties, une partie concernant la formulation d'agents de compaction stables et une seconde partie sur l'étude des performances sur béton des agents formulés grâce au gyrocompacteur.

Après une présentation de l'entreprise et des explications sur les bétons et les adjuvants, les méthodes et le matériel expérimental seront présentés. Nous présenterons ensuite les résultats obtenus avant de conclure.

II. Présentation de l'entreprise CHRYSO

CHRYSO est une entreprise spécialisée dans la fabrication d'adjuvants pour béton et d'additifs pour ciment (agent de mouture). Les 3 marchés principaux de CHRYSO sont le béton, le ciment et le plâtre.

Le groupe CHRYSO fait partie des leaders européens dans l'industrie du béton et investit environ 4% de son chiffre d'affaire dans la Recherche et le Développement.

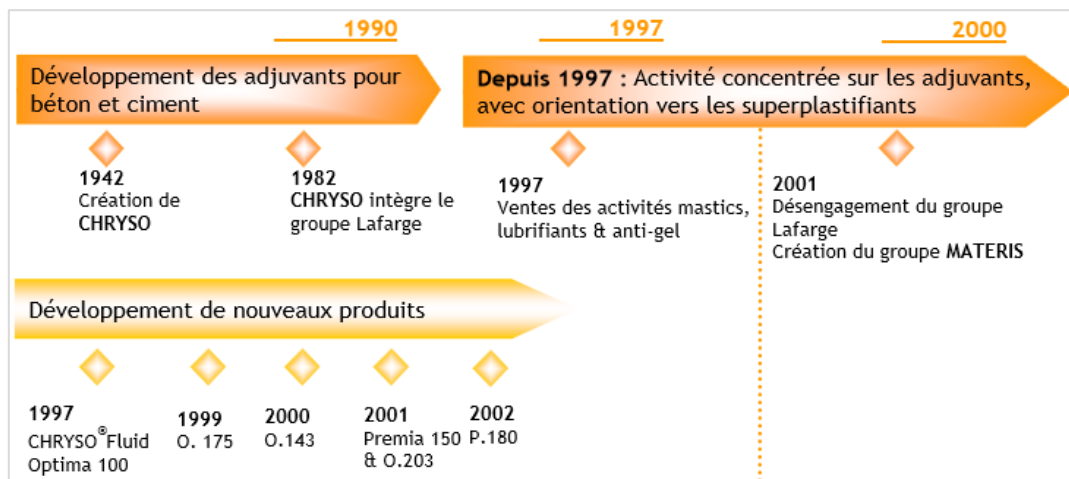


Figure 1 : Schéma présentant l'évolution de l'entreprise CHRYSO de 1942 à aujourd'hui

En 1991, CHRYSO a commencé à s'étendre et ne compte pas moins de 20 filiales dans le monde au jour d'aujourd'hui, renforçant sa position en tant qu'acteur global :

- 1130 employés
- Présence dans plus de 100 pays (voir Annexe 1)
- 20 filiales
- 30 sites de production
- 24 laboratoires applicatifs
- 4 centres R&D

En France CHRYSO a 3 sites de production à Malestroit (56), Saint-Soupplets (77) et Sermaises (45) avec trois laboratoires applicatifs (béton, béton esthétique et ciment). Le site de Sermaises est le plus important site de production de CHRYSO avec trois laboratoires et 3 ateliers de production :

- Un laboratoire R&D qui a pour but d'élaborer de nouveau produit, adjuvants/additifs ayant des propriétés similaires ou supérieures aux produits actuels tout en diminuant le coût de production ou les quantités de produits dangereux pour l'homme ou l'environnement. Ce laboratoire est divisé en plusieurs plateformes
- Un laboratoire applicatif « Essai des matériaux » où sont réalisés les gâchages et les tests mécaniques et rhéologiques sur mortier ou béton.
- Un laboratoire de contrôle qualité qui contrôle et qualifie les produits finis

- Deux ateliers synthèses qui fonctionnent 24h/24, comprenant plusieurs réacteurs dans lesquels les produits sont fabriqués par polycondensation et polyestérification
- Un atelier de colorant dans lequel sont produits des colorants en poudre et en dispersion aqueuse

Dans le cadre de ce stage, j'ai travaillé dans le département R&D, au sein de l'équipe Transfert Filiales. Le département R&D est divisé en plusieurs équipes :

- la plateforme « Synthèse de polymère »
- la plateforme « Esthétique »
- la plateforme « Physico-Chimie des Interfaces »
- la plateforme « Accélérateurs, Activateurs et Agents de Moutures »
- la plateforme « Transfert Filiales »

Le fonctionnement de l'entreprise CHRYSO est basé sur la mise en sécurité des personnes : dès l'arrivée sur le site, une formation sécurité rappelant les bases est obligatoire. Puis en s'intégrant dans l'entreprise on remarque très vite que la sécurité est la préoccupation de tous. Plusieurs heures de formations sont nécessaires pour apprendre à réagir en cas d'incident comme par exemple la formation « rince œil » ou la formation « kit d'épandage ». Toutes les semaines chaque poste de travail au laboratoire est inspecté et noté sur 3 critères : la propreté, le rangement et la sécurité. Le site de Sermaises est notamment soumis à des inspections régulières au sein des laboratoires afin d'éviter et de prévenir toutes manipulations dangereuses ou habitudes de rangement insécurisées.

CHRYSO s'engage aussi pour la protection de l'environnement et est évalué selon la norme ISO 26000, au niveau exemplaire, depuis 2011. Cette norme est relative à la responsabilité sociétale des organisations, c'est-à-dire qu'elle définit comment les organisations peuvent et doivent contribuer au développement durable.

III. Généralités sur les bétons et mortiers ^{[1][2]}

1. Description

1.1. Béton

Le béton est le matériau manufacturé le plus utilisé dans le monde. Il est omniprésent dans la vie courante et est présent sous de nombreuses formes comme les bétons armés, les bétons autoplaçants, les bétons précontraints, les bétons fibrés, les bétons lourds ou encore les bétons légers. Le type le plus utilisé est le béton armé qui est un béton coulé sur des armatures métalliques. Les armatures permettent de compenser les faibles résistances en traction et en flexion des bétons et en font un matériau composite fiable et polyvalent.

Les bétons sont composés de ciment jouant le rôle de liant hydraulique, d'eau servant à l'hydratation du ciment, d'air et de granulats représentant le squelette granulaire du béton et permettant d'augmenter la cohésion du mélange à l'état frais et de diminuer la porosité à l'état durci grâce à l'augmentation de la compacité.

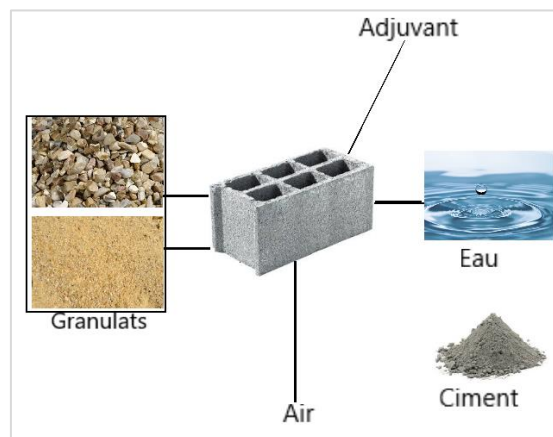


Figure 2 : Composition d'un béton (béton sec sur l'image)

Le béton doit répondre à certains critères qui sont, la durabilité dans le temps en fonction de son environnement, la résistance, l'aspect esthétique, la résistance mécanique et la maniabilité.

Le béton doit répondre à différents critères lors de sa conception en fonction de sa localisation, de son environnement et des risques d'agressions auxquels il va être exposé. Pour exemple, dans le cas de la production de béton prêt à l'emploi (BPE), la norme NF EN 206/CN4 distingue 6 cas principaux :

- X0 : aucun risque de corrosion ni d'attaque
- XC : corrosion induite par carbonatation (4 sous-classes)
- XD : corrosion induite par les chlorures ayant une origine autre que marine (3 sous-classes)
- XS : corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer (3 sous-classes)
- XF : attaque gel/dégel avec ou sans agent de deverglage (4 sous-classes)
- XA : attaque chimique (3 sous-classes)

Lors de ce stage nous nous intéresserons plus particulièrement aux bétons secs, qui diffèrent des bétons prêts à l'emploi (plastique, transportés par camion toupie) par une faible teneur en eau et un délai très court de démoulage car le temps de fabrication est minimisé dans le cadre d'une production de masse en usine de préfabrication. Les parpaings, les dalles et les pavés sont principalement constitués de bétons secs et sont fabriqués à la chaîne.

1.2. Mortier

Un mortier se distingue du béton par son absence de gros granulats (d'un diamètre inférieur à 4mm) comme des graviers ou des gravillons. Il existe différents types de mortier :

- Les mortiers préparés directement sur le chantier en dosant et mélangeant les différents constituants
- Les mortiers préparés sur le chantier à partir de mortiers industriels secs où il faudra juste ajouter l'eau
- Les mortiers livrés par une centrale sont qui des mortiers prêts à l'emploi. Ils peuvent être retardés ce qui permet une mise en place après 24h de gâchage.

Les mortiers sont utilisés pour faire des joints en maçonnerie, des enduits, des scellements ou des chapes.

	Béton	Mortiers
Ciment	X	X
Eau	X	X
Adjuvant	X	X
Granulats	De toutes les formes (filler, sables, gravillons, graves, ballasts)	< 4mm sables et fillers

Tableau 1 : Composition d'un béton et d'un mortier

Il existe aussi une autre sorte de mortier dont l'intérêt est d'approcher les propriétés du béton à échelle réduite pour les études de laboratoire, c'est le mortier béton équivalent (MBE). Le MBE permet de réaliser des économies de matériaux et de temps. Des corrélations obtenues empiriquement permettent de prévoir le comportement du béton correspondant à partir des résultats obtenus sur MBE.

2. Les matières premières

1.1. Les ciments

La fabrication

Le ciment est l'un des éléments les plus importants de la fabrication d'un béton, il est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'en présence d'eau, des réactions chimiques d'hydratation (voir annexe 2 et 3) vont engendrer son durcissement. Le ciment est fabriqué principalement à base de deux composés, de la roche calcaire (80%) apportant du CaCO_3 et de l'argile, apportant du SiO_2 et Al_2O_3 .

La Figure 3 présente les différentes étapes de fabrication du ciment :

- Extraction des matières premières -> Les matières premières sont extraites d'une carrière et envoyées à la cimenterie pour être traitées. Ces matières premières sont constituées de roche calcaire et d'argile.
- Concassage et préhomogénéisation des matières premières.
- Broyage -> Elles sont ensuite broyées finement ($<200\mu\text{m}$) et on obtient le cru, soit par voie sèche, soit par voie humide. Ce broyage permet de faciliter les réactions chimiques lors de l'étape suivante.
- Cuisson : le cru traverse un long four incliné appelé « kiln » en effectuant une légère rotation. Ce four possède des compartiments chauffés à différentes températures (jusqu'à 1450°C) permettant aux réactions chimiques de se faire au mieux. Cette étape de cuisson permet de transformer le cru en Clinker.
- Refroidissement du Clinker
- Rebroyage fin du Clinker ($<100\text{ micron}$) après ajout de Gypse et d'addition minérales

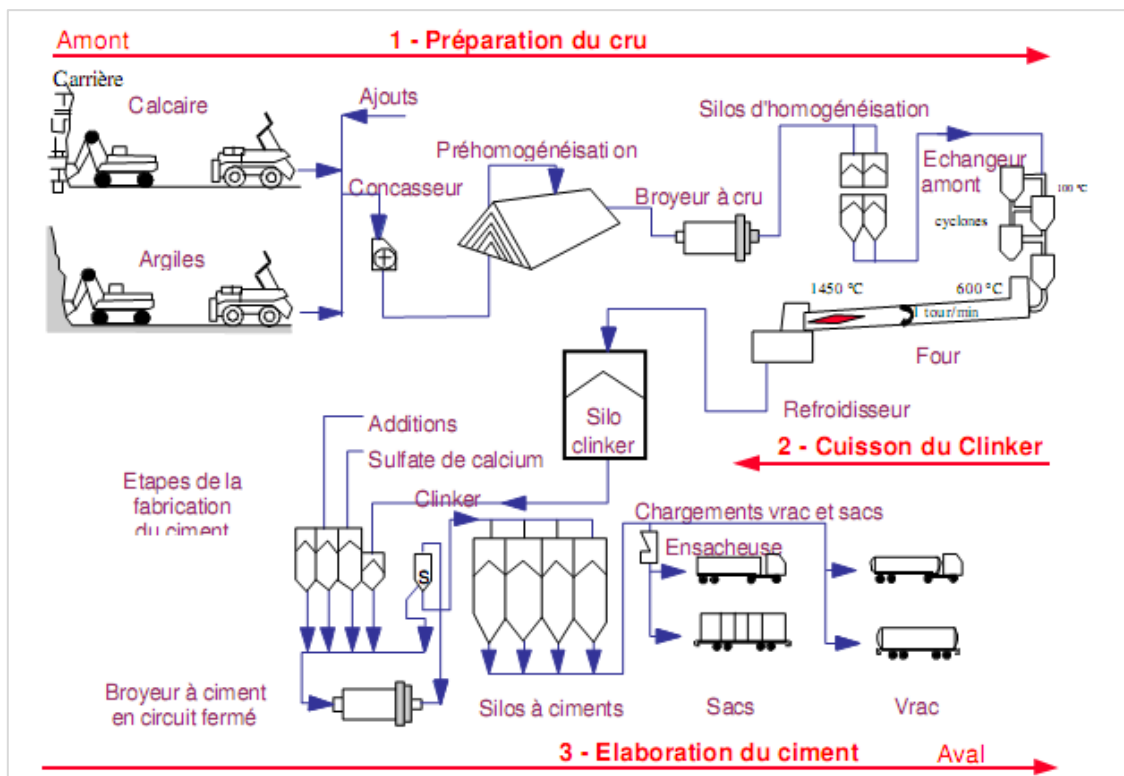


Figure 3: Schéma de la fabrication du ciment

Les catégories de ciment

En fonction des ajouts et de leurs compositions, les ciments sont placés dans différentes familles (Voir annexe 4) :

- CEM I ciment Portland contenant 95% (en masse) minimum de clinker + des ajouts de natures différentes.
- CEM II ciment Portland : contenant 65% minimum de clinker + des ajouts de toutes natures. Les ciments CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs. Il existe 19 types de CEM II
- CEM III ciment de haut fourneau : de 5% à 65% clinker + des laitiers de haut fourneau. Il existe 3 types de CEM III
- CEM IV ciment pouzzolanique : de 45% à 89% de clinker + ajouts. Il existe 19 types de CEM IV
- CEM V ciment composé : contient de 20% à 64% de Clinker et 18 à 50 % de laitier de haut-fourneau et 18 à 50 % de cendres volantes siliceuse et/ou de pouzzolanes. Ces ciments sont bien adaptés aux travaux hydrauliques, souterrains et fondation. Il en existe un seul type.

Ces ciments font l'objet d'une notation très spécifique fonction des critères mis en annexe 5

Dans le cadre de ce stage chez CHRYSO, du CEM I avec plus de 95% de Clinker sera l'unique ciment utilisé.

1.2. L'eau

L'eau est l'un des quatre composants de base du béton avec les granulats, le ciment et les adjuvants, il ne faut donc surtout pas la négliger lors de la fabrication du béton et faire bien attention à son dosage. En effet, l'eau a de nombreux effets sur la résistance, la durabilité, la qualité et la maniabilité du béton à différents stades.

L'eau a une influence directe sur la résistance initiale et finale du béton à travers le rapport E/C (quantité en masse d'eau/quantité en masse de ciment). Dans les laboratoires les études sont effectuées en général entre 0,20 et 0,60. (Annexe 5)

Au sein du laboratoire de Sermaises, lors de la fabrication d'un mortier ou d'un béton, toutes les quantités de composés sont calculées et maîtrisées. Ainsi, pour la formation d'un mortier par exemple, l'eau a 3 fonctions principales :

- La saturation des porosités du sable obtenue par pré-humidification. Cette eau de prémouillage permet ainsi au sable d'être toujours dans le même état d'hydratation avant le premier contact avec le ciment. Si cette étape est négligée, il se peut que le sable absorbe ultérieurement de l'eau et cela a des conséquences directes sur la rhéologie du mortier.
- Eau d'hydratation du ciment. Cette eau est un réactif qui au contact du ciment participe à la formation des hydrates. Ce processus consomme finalement une quantité d'eau équivalente à 20,25% de la masse du ciment

- Eau d'apport à fonction rhéologique. Lorsque la résistance visée le permet (en générale pas très élevé car l'eau augmente la porosité et donc diminue la résistance et la durabilité), le bétonnier ajoute de l'eau pour faciliter la mise en œuvre du béton (pour augmenter l'ouvrabilité). Cette eau est stockée dans des capillaires.

Les ajouts d'eau non maîtrisés (sur chantier ou en centrale à béton) peuvent entraîner :

- Une diminution des performances mécaniques du béton
- Une augmentation de sa porosité concomitante avec une augmentation de ses propriétés de transfert, donc une diminution de sa durabilité
- Une augmentation des phénomènes de retrait
- Une diminution de la résistance aux cycles gel/dégel
- Un risque de ségrégation et de ressuage

1.3. Les granulats

Les granulats sont utilisés en diverses fractions (sable, gravillon, cailloux) de manière à pouvoir moduler le squelette granulaire du béton en fonction de l'application souhaitée. Les différents granulats peuvent être naturels ou artificiels. Jouer sur la taille des granulats peut permettre de rendre le squelette granulaire plus compact, la composition de ce squelette, c'est-à-dire la nature et la quantité de granulats, sont souvent attentivement étudiées. Pour chaque type de granulat on définit une gamme de diamètre où, d correspond au diamètre minimum et D correspond au diamètre maximum.

Il existe des différences entre la fabrication des granulats, ils peuvent être soit concassés (roches éruptives, sédimentaire, métamorphiques) soit roulés (matériaux alluvionnaires).

Type	Notation	Dimensions
Fillers	$0/D$	$D < 2\text{mm}$
Sables	$0/D$	$D > 4\text{mm}$
Gravillons	d/D	$D > 6,3\text{mm}$
Graves	d/D	$d > 2\text{mm}$ et $D < 125\text{mm}$
Ballasts	d/D	$d = 25\text{mm}$ et $D = 50$ ou 63mm

Tableau 2 : tableau définissant le type de granulats en fonction de la taille

Les granulats et les sables comportent des poussières qui sont appelées fines. Ces fines ont un diamètre inférieur à $63\mu\text{m}$ et peuvent à l'état frais augmenter la demande en eau mais améliorer la cohésion du mélange et à l'état durci combler la porosité et entraîner une augmentation des résistances.

1.4. Les additions minérales

Il est possible d'ajouter ou de remplacer une partie du clinker par des additions minérales. Ces additions sont d'un diamètre inférieur à $0,125\text{mm}$, donc des fines qui sont ajoutées au ciment pour obtenir des avantages techniques, comme l'amélioration des propriétés du béton, des avantages économiques comme la réduction des coûts de production grâce à la diminution de

Clinker utilisé, car le Clinker a un prix et des avantages environnementaux avec une réduction d'émission de CO₂.

Les différentes additions minérales peuvent être :

- Des laitiers de haut fourneau (S)
- De la fumée de silice (D)
- Des pouzzolanes, naturelles (Z) ou naturelles calcinée (Q)
- Des cendres volantes, siliceuse (V) ou calcaire (W)
- Du schiste calciné (T)
- Des calcaires (L, LL)

1.5. Les adjuvants

Un adjuvant est un produit qui, ajouté à moins de 5% du poids du ciment, au moment du malaxage des mortiers et bétons ou à leur surface lorsqu'ils sont encore frais, améliore certaines de leurs propriétés.

Les différents types d'adjuvants sont listés ci-dessous : (définitions données d'après la NF EN 934-2+A1 qui est la norme française et européenne concernant les adjuvants pour béton, mortier et coulis) :

- Les plastifiants-réducteurs d'eau ou les super plastifiants haut réducteurs d'eau : adjuvants qui, sans modifier la consistance, permettent de réduire la teneur en eau d'un béton, ou qui, sans modifier la teneur en eau, augmentent l'étalement, ou qui produisent les 2 effets à la fois. La différence entre plastifiant et superplastifiant se fait en termes de performance, le plastifiant augmentera l'ouvrabilité (étalement) ou diminuera le besoin en eau de 5 à 12% alors qu'un superplastifiant augmentera l'ouvrabilité ou diminuera le besoin d'eau d'au moins 12%. (Voir annexe 6)
- Les rétenteurs d'eau : adjuvants qui réduisent la perte d'eau en diminuant le ressuage. Les entraîneurs d'air : adjuvants qui permettent d'incorporer pendant le malaxage, une quantité contrôlée de fines bulles d'air uniformément réparties et qui subsistent après durcissement.
- Les accélérateurs de prise : adjuvants qui diminuent le temps de début de transition du mélange, pour passer de l'état plastique à l'état rigide.
- Les accélérateurs de durcissement : adjuvants qui augmentent la vitesse de développement des résistances initiales du béton, avec ou sans modification du temps de prise.
- Les retardateurs de prise : adjuvants qui augmentent le temps de début de transition du mélange, pour passer de l'état plastique à l'état rigide.
- Les hydrofuges de masse : adjuvants qui réduisent l'absorption capillaire du béton durci.
- Les produits de cure : ils permettent d'éviter l'évaporation de l'eau contenue dans le béton au moment de la prise et du durcissement.

On peut les classer selon 3 grandes catégories : les modificateurs de maniabilité, les modificateurs de prise ou de durcissement ou les modificateurs d'autres propriétés du béton.

IV. Etude sur les agents de compaction

1. Description du projet

Notre étude traite de la formulation d'un agent de compaction stable en bouteille et capable d'offrir au béton des propriétés améliorées. Les agents de compaction sont spécifiques aux bétons secs et permettent de pouvoir les compacter plus facilement. Ils permettent donc une économie de temps et d'argent pour la production à grande échelle de parpaings, de pavés ou de dalles. En effet, ils augmentent la cohésion du mélange de pâte et de granulat. L'augmentation de la cohésion permet aussi de limiter la quantité d'eau perdue lors de la compression. Les bétons secs ne contiennent que peu d'eau, leur affaissement^[3] est nul comme montré sur la Figure 4, ce qui permet de les démouler instantanément.

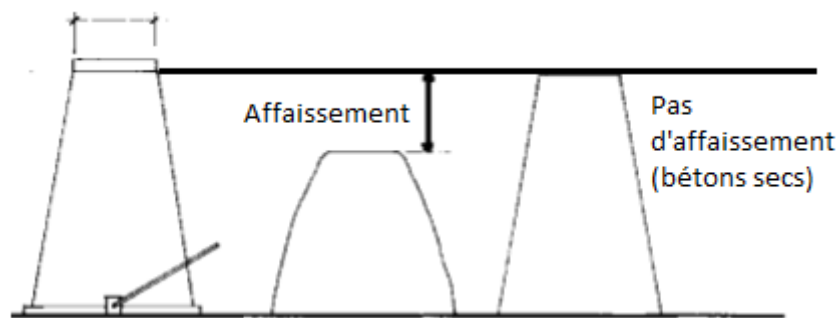


Figure 4 : Schéma représentant l'affaissement (le slump) des bétons

Dans le cadre de notre projet les agents de compaction sont principalement composés d'un alcool éthoxylé et d'eau. Les tests permettront de connaître la stabilité de chaque alcool dans l'eau et donc de pouvoir faire une liste des agents de compaction valides. Le défi principal sera de trouver un agent de compaction efficace sur béton, c'est-à-dire capable de diminuer l'énergie nécessaire à la compression, d'améliorer l'aspect, ou bien les propriétés telles que les résistances mécaniques et la capacité d'absorption d'eau. Pour faire ces comparaisons les agents de compaction seront comparés entre eux et à des témoins, dans une composition de béton spécifique. Le témoin sera l'agent de compaction de référence, un agent de compaction déjà commercialisé chez CHRYSO. En parallèle, un essai de stabilisation sera effectué afin de stabiliser l'agent de compaction de référence, qui a tendance à former deux phases à cause de la faible hydrophilie de l'alcool éthoxylé qui le compose.

Comme l'on peut le remarquer sur la Figure 5, notre agent de compaction de référence présente une séparation de phase à 40°C.



Figure 5 : agent de compaction de référence ayant passé 5 jours dans une étuve à 40°C

Une étude précédemment menée^[3] chez CHRYSO a montré que l'instabilité était due à l'alcool éthoxylé qui, lui-même, confère au produit ses capacités d'agent de compaction.

Lors de ce stage, nous allons donc étudier deux aspects des agents de compaction :

- Stabilité dans la bouteille (essaie avec différent type d'alcools éthoxylés)
- Performances sur béton (gyrocompacteur)

Stabilité dans la bouteille :

Dans un premier temps nous avons sélectionné quelques alcools éthoxylés d'intérêt (disponible à Sermaises) et nous avons essayé de les rendre stables en bouteille grâce à des techniques de formulation. Nous avons aussi étudié la formule de l'agent de compaction de référence pour la rendre plus stable qu'actuellement.

Performance sur béton :

Dans une seconde partie nous étudierons les propriétés apportées au béton par les adjuvants stabilisés formulés dans la première partie en les comparant à l'agent de compaction de référence et à un béton témoin (sans adjuvant). Les tests seront effectués sur une composition de béton soigneusement choisie, ce qui permet d'avoir des essais comparables entre eux sur une composition de béton précisément ajustée. Les tests de performance réalisés sont des tests de compaction à l'aide d'une machine appelée le gyrocompacteur, permettant de recréer une compression vibrée comme dans l'industrie. Les ajustements de composition sur gyrocompacteur seront effectués selon deux étapes clés qui sont :

- La détermination de la variable densité maximale permettant de trouver une densité cible à laquelle on pourra travailler pour chaque béton (on visera une densité cible de 95% de la densité maximale)
- La détermination du nombre de cycle de compaction nécessaire pour atteindre la densité cible

Après avoir trouvé une composition adéquate, des bétons seront fabriqués selon un protocole normalisé avec chaque adjuvant à des concentrations variables afin d'évaluer la performance de chacun.

2. Matériel et méthode

1.1. Formulation des agents de compaction

Nous sommes partis d'une formule de base et nous avons testé les différents alcools éthoxylés pour voir si nous obtenons des formules stables. La formule de base est présentée dans la figure suivante :

Produit	Quantité
Eau	90% ou 88%
Alcool éthoxylé	10%
Hydrotrope	0% ou 2%

Figure 6 : Composition des échantillons à base d'alcool éthoxylé

Durant ce stage, six alcools éthoxylés ont été étudiés et codés en AE X par soucis de confidentialité.

AE	AE1	AE2	AE3	AE4	AE5	AE6
HLB	8	11	11,4	11,8	12,7	Soluble dans l'eau

Tableau 3 : Résumé sur les HLB de chaque Alcools éthoxylés utilisés

Les alcools éthoxylés sont des alcools gras, fabriqués par éthoxylation^[4] d'un alcool en présence d'oxyde d'éthylène. La différence fondamentale entre les différents alcools éthoxylés de la liste suivante (Tableau 3) est le nombre de mole du réactif oxyde d'éthylène utilisé pour réagir avec l'alcool. Sur la Figure 7, le nombre n correspond au degré de polymérisation de l'alcool éthoxylé.

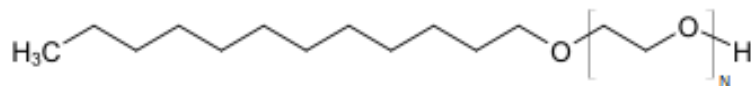


Figure 7 : Formule d'un alcool éthoxylé standard

Ce sont des molécules amphiphiles^[5], ils sont composés d'une partie hydrophile (partie éthoxylée) et d'une partie hydrophobe (chaines carbonnées). Cette structure leur confère alors des propriétés de tensioactifs, la partie éthoxylée représentant la tête polaire tandis que la chaîne carbonnée est lipophile.

L'équilibre entre la partie hydrophile et la partie hydrophobe des alcools ethoxylés est évalué grâce à la HLB^[6] (Hydrophilic Lipophilic Balance) est une échelle allant de 0 à 20 pour les tensioactifs non ioniques, permettant de prévoir de façon qualitative le comportement du composé dans l'eau. Lorsque qu'un composé a une HLB supérieure à 11 il a un comportement hydrophile et lorsque que cette HLB est inférieure à 9 il a un comportement plutôt hydrophobe comme le montre la Figure 8.

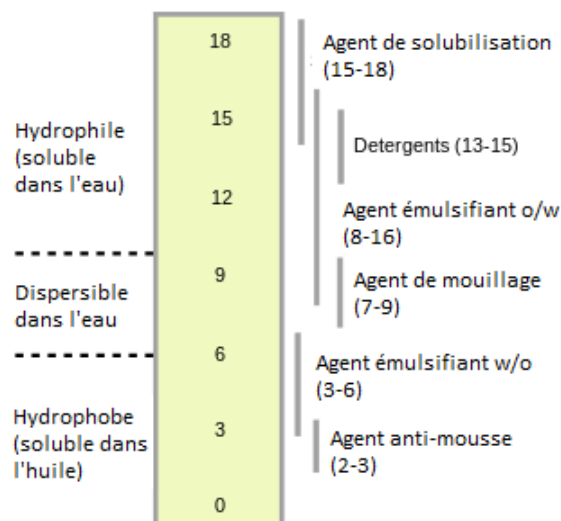


Figure 8 : Echelle des HLB pour les tensioactifs non ioniques

Nous avons également utilisé un hydrotrope pour étudier son impact sur la stabilité des alcools éthoxylés en solution aqueuse. Un hydrotrope est un composé qui solubilise les composés hydrophobes dans des solutions aqueuses. Ils sont typiquement constitués d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, mais cette dernière est généralement trop courte pour causer de l'auto-agrégation spontanée. Des essais de stabilité seront réalisés avec tous les alcools éthoxylés avec ou sans hydrotrope. Ces essais vont permettre de connaître la stabilité initiale de chaque alcool dans l'eau et de voir l'influence de l'ajout d'hydrotrope. Le produit utilisé sera l'hydrotrope 1 (disponible chez CHRYSO). L'hydrotrope 1 ou cumène sulfonate de sodium^[7] est la molécule suivante :

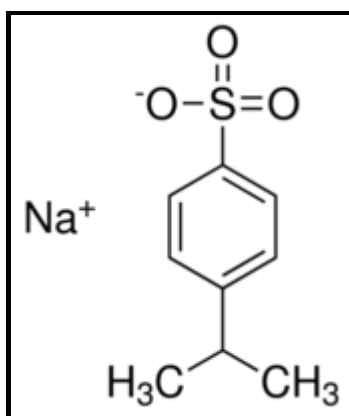


Figure 9 : Représentation du Cumène sulfonate de sodium

La molécule possède une tête hydrophile grâce à la présence du groupement sulfonate et une courte partie hydrophobe due au cycle et au groupement isopropyl. C'est un tensioactif ionique à la différence des alcools éthoxylés, il ne peut donc pas être placé sur l'échelle précédente.

Tests de stabilité

Pour chaque formulation, des tests de stabilité sont réalisés à différentes températures (5°C, 20°C, 40°C) pour mimer les conditions que l'on peut rencontrer sur le terrain. A 5°C, la séparation de phase sera longue à observer mais la gélification des échantillons sera

observable. Les échantillons placés à 20°C et 40°C sont ceux où l'on pourra observer le plus rapidement la séparation de phases. Un suivi sera effectué sur plus de 14 jours afin de pouvoir conclure correctement sur la stabilité des composés en solution aqueuse.

Après cette étude et en fonction des résultats, des tests sur béton pourront être réalisés sur les adjuvants restés stables afin de voir les performances que l'adjuvant procure au béton.

1.2. Tests de performance sur béton

Fabrication des bétons

Il existe un protocole normalisé permettant à chaque technicien de faire les mêmes bétons. Le protocole de fabrication du béton est le suivant (les essais sont réalisés à 20°C, H.R. : 65%) sur un malaxeur de type Rayneri (Figure 10) :

- Les granulats sont malaxés pendant 30 secondes puis préhumidifier à l'aide d'un tiers de l'eau d'ajout, jusqu'à ce que le chronomètre affiche 1minute.
- Pendant 4 min on laisse les granulats humides couverts au repos
- On ajoute le ciment au granulats humides et on remet à zéro le chronomètre tout en notant l'heure précisément. Cette heure sera le t_0 , indispensable par rapport au moulage et à la casse des bétons.
- On malaxe jusqu'à 1minute
- Pendant la prochaine minute, ajout de l'adjuvant (préalablement placé dans 1/3 de l'ajout d'eau pour éviter son évaporation) puis le reste d'eau en rinçant bien le béccher d'adjuvant avec celui d'eau et en essayant de perdre le moins d'eau possible.
- Gratter le fond du bol avec une truelle afin de ne pas avoir du sable coincé au fond (1minute)
- Finalement malaxage à la vitesse 2 pendant deux minutes.

Il est important de respecter scrupuleusement ce protocole afin d'avoir des résultats comparables entre eux. De plus, il faut faire attention à toujours utiliser le ciment provenant du même lot et à utiliser un sable sec, sous peine d'affecter les résultats et de fausser l'analyse.



Figure 10 : Malaxeur de type Rayneri

La composition de départ des bétons est présentée dans le Tableau 4, où la masse d'eau est à ajuster pour obtenir des bétons respectant les critères imposés.

Composant	Quantité (kg.m ⁻³)	Pesée
Ciment Xeuilley 52N	300	2,4kg
Graviers Villermain (4 ;10)	906	7,27kg
Sable Bernières (0 ;4)	1030	8,24kg
Eau totale	153,80	1206g
Adjuvant	0%, 0,3% et 1% du poids de ciment	0%, 0,3% et 1% du poids de ciment

Tableau 4 : Composition du béton

Le gyrocompacteur (Figure 11) est une machine permettant de compresser un béton tout en lui appliquant un mouvement de rotation désaxé, appelé mouvement de cisaillement giratoire. Le gyrocompacteur permet d'évaluer la compactibilité d'un béton sec, c'est-à-dire le nombre de cycle nécessaire pour fabriquer une éprouvette de béton (Figure 11) de 10 centimètres de haut pour 10 centimètres de diamètre, à une densité voulue. La machine permet de faire des essais en faisant varier divers paramètres (la pression appliquée à l'échantillon, l'angle giratoire, le nombre de cycles, la masse volumique ou encore la hauteur de l'éprouvette).

L'annexe 7 présente un peu plus en détail le fonctionnement du gyrocompacteur.



Figure 11 : Gyrocompacteur (gauche) et éprouvette de béton obtenue après compactage dans le gyrocompacteur (droite)

Avant de réaliser la compaction du béton, il faut fixer des paramètres du gyrocompacteur afin d'orienter la plage de réponse obtenue. Les paramètres fixés lors de l'étude sont les suivants :

- Densité cible (entre 91% et 98% de la densité max théorique)
- Pression
- Angle
- Vitesse de rotation

Après compaction, les paramètres observables sont les suivantes :

- Aspect du cylindre, pouvant révéler des défauts dus à une compaction hétérogène, (différence de compression entre les extrémités et le centre du cylindre), une hétérogénéité au niveau de la répartition des composants, ou une teneur en eau trop élevée. Comme on peut le voir sur la Figure 11 : Gyrocompacteur (gauche) et éprouvette de béton obtenue après compactage dans le gyrocompacteur (droite) Figure 11, le béton a un aspect correct, pas trop humide et semble être bien compacté.
- La masse de pâte sur le moule appelée swipe, est un paramètre traduisant la viscosité du béton compacté.
- Nombre de cycle nécessaire pour atteindre la densité cible qui correspond au temps et donc à l'énergie nécessaire pour compacter le béton à une densité donnée.

Afin de valider ou non la composition, il va falloir que les bétons compactés respectent certains critères. En effet un béton adjuvanté n'atteignant pas la densité cible assez rapidement n'est pas opérationnel si on le transpose sur une production de grande échelle. De plus, un béton ayant une quantité d'eau trop élevée sera collant et un béton ayant une quantité d'eau trop faible sera trop rêche. Il faut donc respecter des critères imposés, pour avoir de bons résultats qui sont les suivants :

- Masse de pâte sur le moule comprise entre 1g et 3g à 3,5g.
- Nombre de cycle pour le béton témoin à 0,3% d'agent de compaction de référence de 30 cycles ou moins.
- Nombre de cycle pour le béton de référence sans adjuvant de 50 cycles ou moins.

3. Résultats et discussions

1.1. Formulation

Comparaison des alcools éthoxylés

Dans un premier temps pour la partie sur les essais de stabilité des différents alcools éthoxylés, chacun d'entre eux a été mélangé en quantité égale dans de l'eau comme décrit dans la Figure 6 : Composition des échantillons à base d'alcool éthoxylé Figure 6.

Le Tableau 5 présente les résultats de stabilité obtenus aux différentes températures pour les alcools éthoxylés listés dans le Tableau 3.

Echantillon		1	2	9	10	3	4	5	6	7	8	11	12
Alcool etho		AE 1		AE 2		AE 3		AE 4		AE 5		AE 6	
Hydrotrope en %		0,00%	2,00%	0,00%	2,00%	0,00%	2,00%	0,00%	2,00%	0,00%	2,00%	0,00%	2,00%
Stab 7J	5°	I Gelé	I Gelé	S	S	I	I	I	S	S	S	S	S
	20°	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	S
	40°	I	S	I	S	S	I	S	S	S	S	S	S
Stab 14J	5°	I Gelé	I Gelé	S	S	I	I	I	S	S	S	S	S
	20°	I	S	S	S	S	I	I	S	S	S	S	S
	40°	I	S	I	S	S	I	S	S	S	S	S	S
HLB		8		11		11,4		11,8		12,7		Soluble dans l'eau	

Tableau 5 : Tests de stabilité avec les différents alcools éthoxylés

Dans le Tableau 5, les « S » correspondent à l'observation d'une solution stable en bouteille pour le délai donné et les « I » correspondent à l'observation d'une solution instable en bouteille pour le délai donné. Les données « I Gelé » correspondent à l'observation d'une gélification des échantillons et donc d'une instabilité.

Les différents types d'instabilité non présentés sont placés dans l'annexe 9

Observations (Voir Figure 12) Figure 12 : Stabilité, ou non, des 6 alcools éthoxylés dans l'eau de l'AE1 (haut à gauche) à l'AE6 (bas à droite) en présence de 2% d'hydrotrope):

- L'AE 1 est instable sans hydrotrope à toutes les températures. Avec l'ajout d'hydrotrope la solution semble se stabiliser malgré une gélification persistante à 5°C.
- L'AE 2 s'est vite déstabilisé à 40°C et est donc instable sans hydrotrope. Mais l'ajout d'hydrotrope permet de stabiliser l'échantillon.
- L'AE 3 est instable avec et sans hydrotrope.
- L'AE4 devient stable après l'ajout d'hydrotrope
- Les AE 5 et AE 6 sont stables à 5°C, 20°C et 40°C même sans hydrotrope.

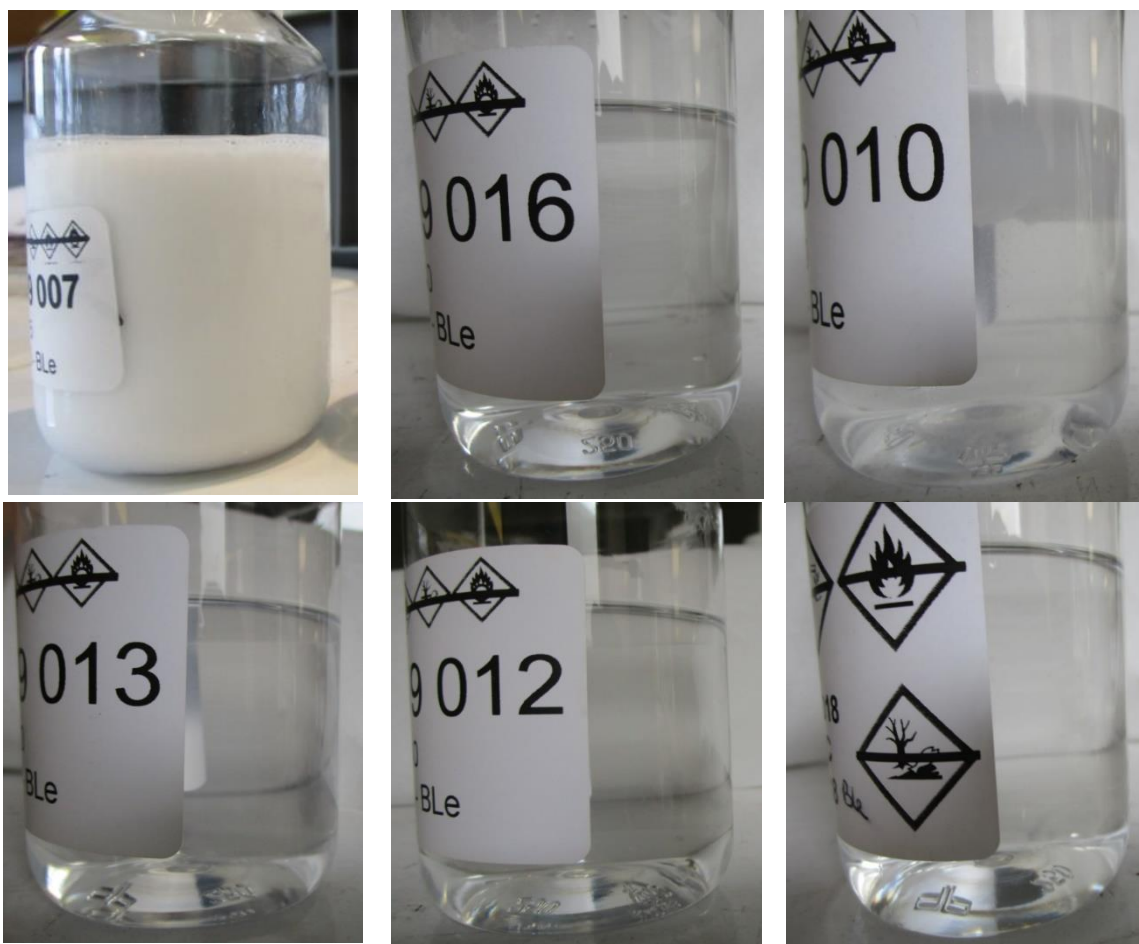


Figure 12 : Stabilité, ou non, des 6 alcools éthoxylés dans l'eau de l'AE1 (haut à gauche) à l'AE6 (bas à droite) en présence de 2% d'hydrotrope

Grace à la Figure 12, on peut remarquer qu'une tendance se dégage, en effet plus la HLB augmente (en démarrant en haut à gauche jusqu'en haut à droite puis en bas de gauche à droite) et plus la stabilité des échantillons augmente. Ces résultats sont donc cohérents et cela montre qu'en dessous d'une HLB de 12, les alcools éthoxylés ont quand même du mal à se solvater malgré le fait qu'une HLB supérieure à 11 corresponde à un comportement hydrophile

Explication sur les instabilités observées :

Pour expliquer les instabilités observées, il faut regarder plus en détail les structures des deux molécules. La structure de l'hydrotrope ne varie pas et peut être stable dans l'eau en présence d'autres alcools éthoxylés. Les variations de composition des alcools éthoxylés se font en fonction du degré de polymérisation. L'augmentation de l'hydrophilie est due à l'augmentation du nombre de liaisons polarisées.

De plus il est intéressant de voir que dans ce cas, l'augmentation de la taille de la chaîne ne diminue pas la solubilité dans l'eau du composé comme l'on peut l'observer généralement.

De plus les rapports de nombre de mole entre les alcools éthoxylés et l'hydrotrope varient entre 1,14 et 0,66 en fonction du degré de polymérisation. Ces valeurs permettent de mieux rendre compte de ce qui se passe, la solution est soit équimolaire soit avec plus de mole d'hydrotrope.

L'agent de compaction de référence

Des tests additionnels ont été réalisés sur l'agent de compaction de référence sur 4 échantillons contenant respectivement 0%, 1%, 2% et 4% d'hydrotrope. L'agent de compaction de référence est composé d'un alcool éthoxylé déjà testé précédemment qui est l'AE 2. Comme attendu la formule sans hydrotrope montre une instabilité à 40°C en bouteille dès 48h qui se prolonge sur plus de 14 jours.

D'après la Figure 13 ci-dessous, la solution est stable dès l'ajout de 1% d'hydrotrope. L'agent de compaction de référence est donc stabilisé. Et ces résultats sont en accords avec les conclusions précédentes qui montrent que simplement dans l'eau l'AE2 n'est pas stable mais après ajout d'un pourcent d'hydrotrope, elle devient stable.

Ce test de stabilité de l'AE2 dans l'agent de compaction de référence semble bien montrer une corrélation entre les tests de stabilité des alcools ethoxylés dans l'eau et ceux fait dans une solution plus complexe.

Echantillon		1	2	3	4
Alcool etho		AE 2			
Hydrotrop en %		0,00%	1,00%	2,00%	4,00%
Stab 7J	5°	S	S	S	S
	20°	S	S	S	S
	40°	I	S	S	S
Stab 14J	5°	S	S	S	S
	20°	S	S	S	S
	40°	I	S	S	S
HLB		11			

Figure 13 : Tests de stabilités réalisés pour l'agent de compaction de référence

Conclusion

Pour conclure sur cette partie, on peut remarquer que plusieurs alcools ethoxylés ne sont pas stables naturellement en solution aqueuse, en général, ce sont ceux qui ont les HLB les plus faibles. Cette observation fait le lien entre la stabilité et la HLB et les résultats semblent montrer une bonne cohérence. De plus l'ajout d'hydrotrope a quasi systématiquement permis d'augmenter la stabilité des solutions, mis à part un cas qui sera à retester pour confirmation, ou l'hydrotrope entraine une déstabilisation de la solution.

AE	AE1	AE2	AE3	AE4	AE5	AE6
HLB	8	11	11,4	11,8	12,7	Soluble dans l'eau
Stabilité sans hydrotrope	Instable	Instable	Instable	Instable	Stable	Stable
Stabilité à 2% d'hydrotrope	Instable	Stable	Instable	Stable	Stable	Stable

Pour récapituler, voici la liste des solutions stabilisées en laboratoire de formulation pouvant être testées sur béton :

- L'AE2, stabilisé grâce à un ajout de 2% d'hydrotrope.
- L'AE4, stabilisé avec 2% d'hydrotrope.
- L'AE5 qui lui est naturellement stable en solution aqueuse sans ajout d'hydrotrope.
- L'AE6 est également stable sans ajout d'hydrotrope.

1.2. Tests de performance sur béton

Pour mémoire, la composition de référence est la suivante :

Composant	Quantité (kg.m ⁻³)	Pesée
Ciment Xeuilley 52N	300	2,4kg
Graviers Villerrmain (4 ;10)	906	7,27kg
Sable Bernières (0 ;4)	1030	8,24kg
Eau totale	153,80	1206g
Adjuvant	0%, 0,3% et 1% du poids de ciment	0%, 0,3% et 1% du poids de ciment

Un test de densité maximale est effectué à l'aide d'une composition de béton non adjuvanté préalablement adaptée. Cette densité cible est très importante car c'est une densité que tous les bétons adjuvantés doivent atteindre en respectant les critères imposés. (P19)

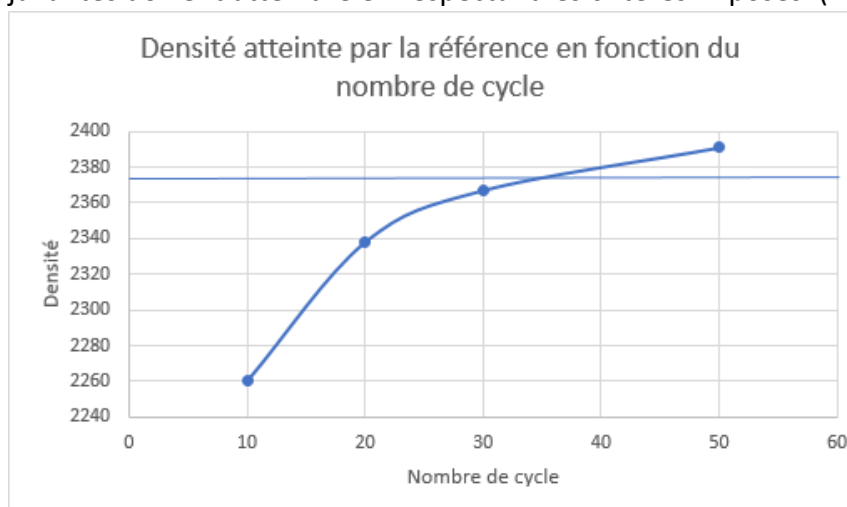


Figure 14 : Courbe représentant l'évolution de la densité en fonction du nombre de cycle sur la référence.

D'après la Figure 14, le béton de référence atteint bien la densité cible avant les 50 cycles. (Échelle coupée pour la lisibilité)

Plusieurs essais ont été menés sur un béton composé de la même quantité d'eau totale mais cette fois ci avec 0,3% d'agent de compaction de référence.

Dans le Tableau 6, seul le test effectué à la densité cible de 2375 atteint un nombre de cycle assez élevé. Un nombre de cycle élevé permet de pouvoir obtenir des résultats plus concluants plus tard dans l'étude au moment où l'on comparera les différents adjuvants. En effet, sur 10 à 15 cycles, le cylindre se compactant trop facilement, il serait impossible d'observer des différences, car un cycle correspondrait à un écart de densité trop élevé.

Essais	Densité cible	Swipe(g)	Nombre de cycle	Masse ajoutée
1	2340	1,6	14	1838
2	2360	1,8	16	1854
3	2375	2	26	1866

Tableau 6 : Détermination de la densité cible pour la composition précédemment décrite sur un béton adjuvanté à 0,3%

Il est aussi intéressant de remarquer que le swipe est bien compris dans la fourchette de valeur imposées.

De plus le rapport entre la densité cible trouvée et la densité maximale théorique du béton vaut 0,95 comme le montre l'équation suivante :

$$C = \frac{2375}{2498} = 0,95$$

Une confirmation des données est nécessaire et effectuée sur un suivi de 45min permettant de faire 6 cylindres de bétons. Le temps correspond à la durée entre le gâchage et le début de la compaction. Les suivis sont réalisés sur les 4 types de bétons suivants :

- Un béton de référence sans adjuvant.
- Un béton avec 0,3% d'agent de compaction de référence.
- Un béton avec 1% d'agent de compaction de référence.
- Et un béton avec 0,3% d'un agent de compaction appelé Robert par soucis de confidentialité.

Les figures suivantes regroupent les résultats obtenus à l'issue des suivis des 4 bétons :

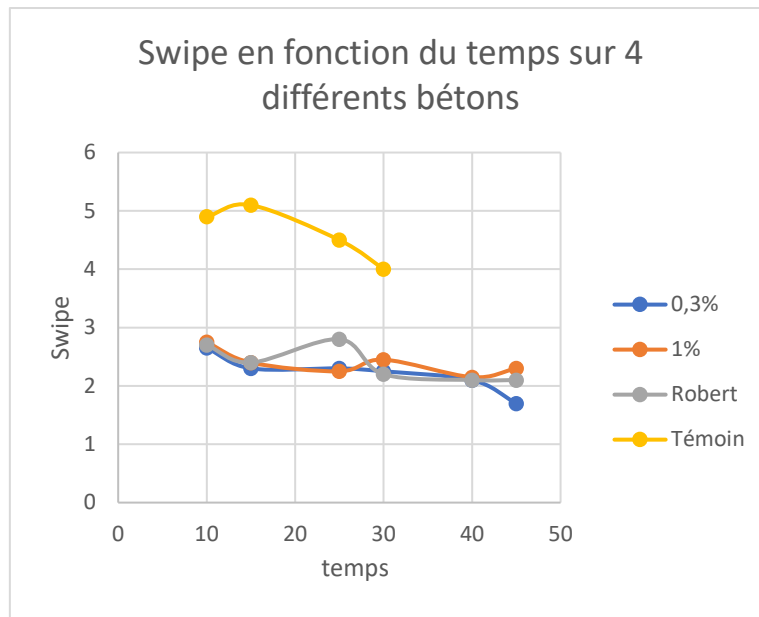


Figure 15 : Graphique représentant l'évolution du swipe en fonction du temps

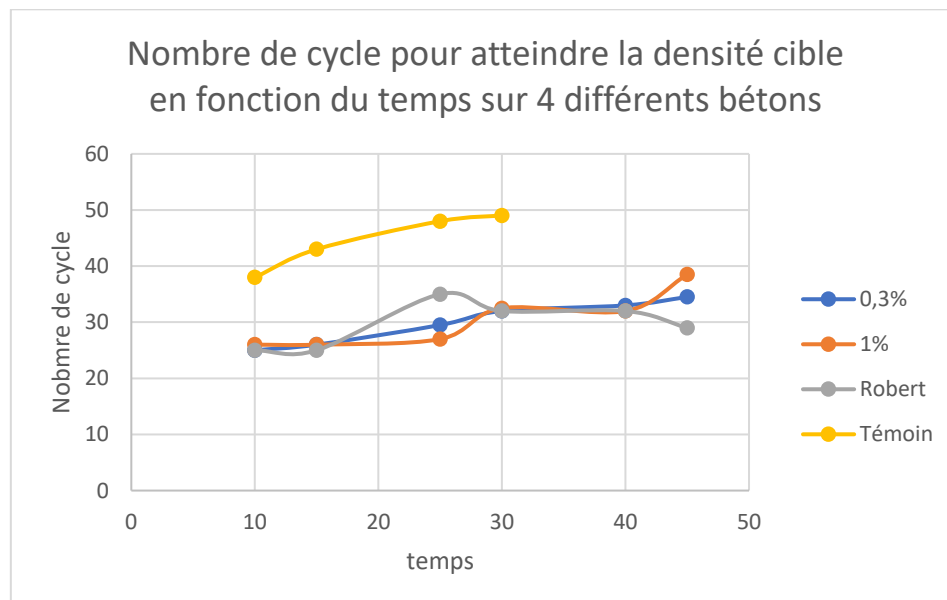


Figure 16 : Graphique représentant l'évolution du nombre de cycle en fonction du temps

Comme le montre les figures précédentes montrent que le béton sans adjuvant a plus de difficulté à se compacter et engendre une masse de pâte sur le moule plus élevée. Aucune différences entre les bétons ne semblent significatives. La composition n'est pas assez sensible pour montrer les variations de temps de compactage dues aux ajouts d'agent de compaction de référence. De plus, comme le montre la partie gauche de la Figure 17, la compaction du béton témoin fait déborder la pâte du moule.



Figure 17 : Avec à gauche le moule après compaction du béton sans adjuvant et à droite le moule après compaction du béton avec 0,3% d'agent de compaction de référence.

Conclusion

Ces remarques soulèvent donc deux problèmes importants qui remettent en doute la validité de cet essai.

La suite de la démarche sera dans un premier temps de réajuster la composition du béton en fonction du témoin afin de ne plus avoir de pâte qui déborde du moule. Pour cela il faudra réduire le volume de pâte, c'est-à-dire, réduire proportionnellement la quantité d'eau et de ciment pour ne plus retrouver de pâte sur le dessus du cylindre. Puis dans un second temps de vérifier la sensibilité aux adjuvants de la compaction. En effet un béton peu ou pas sensible aux adjuvants ne nous permettra pas de conclure sur l'efficacité des agents de compaction.

Par ailleurs nous en avons profité pour évaluer l'effet de l'ajout d'agent de compaction de référence dans un béton en l'exprimant en équivalent d'ajout d'eau

Pour cela, nous avons travaillé sur un béton sans adjuvant ayant la même compaction que le béton utilisé dans l'étude précédente (0,95) mais avec une quantité d'eau diminuée. Le but est d'obtenir pour les deux bétons un swipe proche.

Voici dans le tableau suivant les résultats obtenus après la compaction du béton non adjuvanté.

Temps (min)	10	15	20
Swipe (g)	3,1	3,0	2,8
Nombre de cycle pour atteindre densité cible	77	87	95
Aspect du moule	Déborde	Déborde	Déborde

Figure 18 : Propriétés observées après compaction du béton sans adjuvant dans la composition réajustée par diminution de la quantité d'eau

Ci-dessous, le tableau présentant les résultats obtenus après la compaction du béton utilisé dans l'étude principale adjuvanté à 0,3% d'agent de compaction de référence :

Temps (min)	10	15	20
Swipe (g)	2,7	2,3	2,3
Nombre cycle pour atteindre d cible	25	27	29
Aspect du moule	Propre	Propre	Propre

Tableau 7 : Propriétés observées après compaction du béton utilisé dans l'étude principale avec 0,3% d'agent de compaction de référence.

Pour obtenir avec le nouveau béton sans adjuvant une équivalence avec le béton adjuvanté, c'est-à-dire au même swipe à la même compaction, il aura fallu diminuer la quantité d'eau de 7%. L'ajout de 0,3% d'agent de compaction de référence permet d'augmenter de 7% de la quantité d'eau. Ce qui représente près de 11kg d'eau par mètre cube supplémentaire.

Ces résultats sont cohérents car nous savons qu'un ajout d'eau facilite la compaction et dans ce cas le béton adjuvanté est compacté en moyenne 3 fois plus rapidement que le béton non adjuvanté équivalent.

L'agent de compaction semble avoir un double rôle très important, il fait office d'agent de cohésion, limitant la perte de pâte pendant la compaction, cela permet un ajout supplémentaire d'eau qui entraîne une compaction plus rapide.

V. Conclusion

La partie concernant la formulation d'un nouvel adjuvant a été productive car elle a permis de trouver 4 nouvelles formulations candidates aux essais sur béton. Deux agents de compaction ont pu être stabilisés par le biais de l'ajout d'hydrotrope et deux autres se sont révélées stables sans ajout. Mais il reste encore à vérifier leurs performances applicatives. En effet, si les adjuvants formulés au laboratoire ne procurent que peu ou pas d'amélioration au béton adjuvanté par rapport au témoin, alors ils seront inutiles.

De plus, une formule préexistante, jusqu'à maintenant instable en bouteille a pu être stabilisée par l'addition de 1%, en masse, d'hydrotrope.

Afin de pouvoir tester les performances apportées par les agents de compactions potentiels, il a fallu faire de nombreux essais afin d'établir au laboratoire une composition de béton d'intérêt industriel. Deux observations montraient que la première composition retenue n'était pas exploitable :

- La masse de pâte déposée sur le moule après compaction est trop importante
- Bien que la différence entre les bétons adjuvantés et celui de référence soit observable, la composition montre un manque de sensibilité vis-à-vis des différents bétons adjuvantés.

Un travail complémentaire d'évolution de la formule du béton est en cours

Le changement de la formule béton est basé sur l'augmentation de la proportion de granulats. En effet cela équivaut à réduire le volume de ciment et d'eau et cela permettrait donc de diminuer la masse de pâte sur le moule. Pour l'heure une diminution de 3% du volume de pâte de ciment semble être la meilleure option et sera testée prochainement.

Une fois les problèmes constatés précédemment résolus, la comparaison des différentes formules stabilisées pourra être effectuée. Cette dernière se fera selon 5 paramètres qui sont :

- Le nombre de cycle nécessaire pour atteindre la densité cible.
- L'aspect du cylindre après compaction
- Les résistances du béton, à cru, à 24 heures et à 14 jours.
- La capacité d'absorption d'eau
- L'efflorescence

A l'issue de ces tests, les résultats permettront de dire si l'un des agents de compaction est compétitif.

Par ailleurs nous proposons un mécanisme d'action de ce type d'adjuvant. En effet l'ajout d'agent de compaction (au dosage de 0,3%) entraîne un épaississement de la pâte équivalent à une réduction d'eau de 7%. Cet épaississement permet d'augmenter le rôle lubrifiant de la pâte vis-à-vis des granulats lors de la compaction.

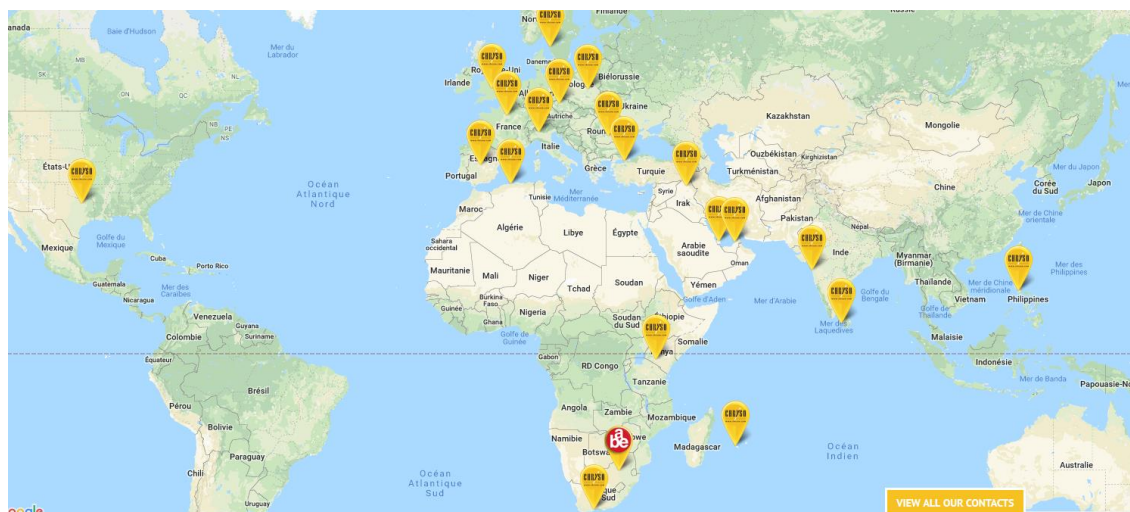
Inversement, cela explique l'éjection de la pâte malgré une mauvaise compaction de l'échantillon de béton de référence.

VI. Bibliographie

- [1] [Http://geniecivil.univ-tlse3.fr/L3GC/enseign/Cours%20ciment%20et%20beton.pdf](http://geniecivil.univ-tlse3.fr/L3GC/enseign/Cours%20ciment%20et%20beton.pdf)
- [2] Document B51 cimbéton l'essentiel
- [3] Document internes à l'entreprise
- [4] <https://www.holcim.be/sites/belgium/files/atoms/files/consistance-du-beton.pdf>
- [5] <https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89thoxylation>
- [6] <http://sciences-physiques.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/TENSIOACTIFS.html>
- [7] https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrophilic-Lipophilic_Balance
- [8] Documents internes

VII. Annexes

Annexe 1 : Toutes les filiales de CHRYSO dans le monde.



Annexe 2 : Composition principale du ciment

Composition	Chemical formula	Abbreviation
Tricalcium silicate	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Dicalcium silicate	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Tricalcium aluminate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetracalcium ferroaluminates	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Tableau 8 : Composition chimique principale du ciment.

Annexe 3 : réaction d'hydratation du ciment

L'hydratation de l'alite et de la bélite va donner de la tobermorite CSH. Ce produit va être responsable des résistances du mortier/béton (**réactivité importante**) car il va occuper 60 à 70% de la pâte de ciment hydratée. Le CSH va cristalliser autour des grains de ciment.

L'hydratation de la bélite va aussi former de la Portlandite (CH) qui va cristalliser sous forme hexagonale et sera responsable du pH élevé de la pâte de ciment et des résistances à long terme.

L'hydratation de la célite (C_4AF et C_3A) va former de l'Ettringite. L'ettringite se décompose très rapidement en monosulfoaluminate. Cette formation est très exothermique et entraîne la prise éclair du ciment. La prise éclair est un phénomène à éviter systématiquement car il diminue résistance et ouvrabilité + Q. Pour limiter le phénomène de décomposition de l'ettringite il faut que la concentration en sulfate dans le milieu soit élevée et c'est donc pour cela qu'on ajoute un régulateur de prise qui est le sulfate de calcium => **gypse**

The hydration process of clinker is shown in Eqs.(6)-(9).

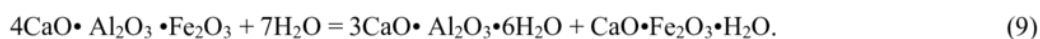
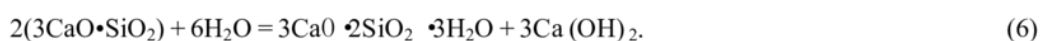


Figure 19 : Réaction d'hydratation du ciment Clinker

Annexe 4 : les différentes catégories de ciment

Principaux types	Notation des 27 produits (types de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}										Constituants secondaires	
			Constituants principaux											
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire			
						Naturelle	Naturelle calcinée	Silicieuse	Calciq					
			K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-S	65-79	21-35	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	—	6-10	—	—	—	—	—	—	0-5		
	Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	—	—	6-20	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-P	65-79	—	—	21-35	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-Q	80-94	—	—	—	6-20	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-Q	65-79	—	—	—	21-35	—	—	—	—	—	0-5	
CEM II	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	—	—	—	—	6-20	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-V	65-79	—	—	—	—	21-35	—	—	—	—	0-5	
		CEM II/A-W	80-94	—	—	—	—	—	6-20	—	—	—	0-5	
		CEM II/B-W	65-79	—	—	—	—	—	21-35	—	—	—	0-5	
	Ciment Portland au schiste calciné	CEM II/A-T	80-94	—	—	—	—	—	—	6-20	—	—	0-5	
		CEM II/B-T	65-79	—	—	—	—	—	—	21-35	—	—	0-5	
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	—	—	—	—	—	—	—	6-20	—	0-5	
		CEM II/B-L	65-79	—	—	—	—	—	—	—	21-35	—	0-5	
		CEM II/A-LL	80-94	—	—	—	—	—	—	—	—	6-20	0-5	
		CEM II/B-LL	65-79	—	—	—	—	—	—	—	—	21-35	0-5	
	Ciment Portland composé ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	← 6-20 →										0-5
		CEM II/B-M	65-79	← 21-35 →										0-5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	—	—	—	—	—	—	—	—	0-5	
CEM IV	Ciment pouzzolanique ^{c)}	CEM IV/A	65-89	—	← 11-35 →					—	—	0-5		
		CEM IV/B	45-64	—	← 36-55 →					—	—	0-5		
CEM V	Ciment composé ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	—	← 18-30 →		—	—	—	—	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-50	—	← 31-50 →		—	—	—	—	0-5		

Tableau 9 : Les différentes catégories de ciment

Annexe 5 : Notation spécifique des ciments

Chaque ciment est représenté par une notation utilisant les critères suivants :

- La famille de ciment : CEM I, II, III, IV, V
- La classe de composition précisant la teneur en clinker : A, B ou C
- La nature de l'ajout autre que le clinker (fumée =D)
- La résistance à long terme (28J) : 32.5 ; 42.5 ou 52.5
- La résistance à court terme : N pour normale et R pour forte
- La notation européenne CE
- La notation NF

Annexe 6 : les différents types d'eau :

En pratique, lors du gâchage, l'eau est introduite en 2 temps, 1/3 de l'eau lors de la pré-humidification des agrégats et du pré-mouillage du ciment, 2/3 lors de l'ajout des adjuvants. L'ajustement de ma formule de mortier a été réalisé de manière expérimentale, en adaptant la teneur en eau du mélange pour obtenir l'ouvrabilité (l'étalement) souhaité.

Différentes terminologies sont employées pour qualifier le rôle ou l'origine de chaque fraction d'eau dans le béton :

Eabs = eau absorbée par les granulats. En effet, une partie de l'eau est absorbée dans les pores des granulats et sera donc indisponible vis-à-vis du volume de pâte utile dans le mélange. Cette eau ne sera pas réactive et donc inutile pour l'hydratation du ciment.

Eeff = eau efficace : cette quantité d'eau est celle qui sert uniquement pour l'ouvrabilité du béton, il s'agit donc de la différence eau totale moins eau absorbée par les granulats.

Eapp = eau apportée par les adjuvants, le sable... : Il s'agit de la contribution en eau provenant des matériaux qui constitue le mélange, qu'il s'agisse des adjuvants ou d'un apport provenant des granulats mouillés.

Eajout = eau ajoutée : cette eau correspond au volume d'eau ajouté dans la gâchée compte tenu de toutes les contributions des différents matériaux au bilan de l'eau.

Etot = eau totale : Quantité totale d'eau présente dans le béton comprenant l'eau de l'adjuvant, l'eau contenu dans le sable et les granulats et l'eau disponible pour l'hydratation par unité de volume (m^3).

Annexe 7 : fonctionnement superplastifiant

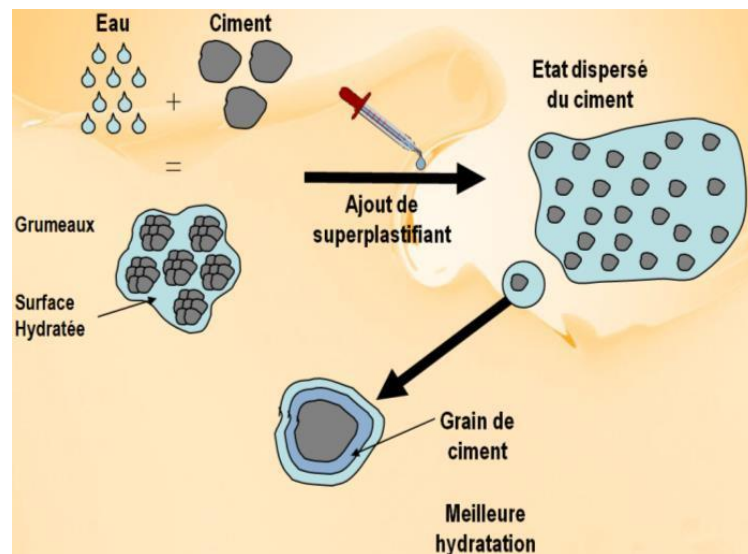


Figure 20 : Fonctionnement d'une superplastifiant

Annexe 8 : Explications sur le gyrocompacteur.

Sur la Figure 21 ci-dessous, est présenté le plateau rotative du gyrocompacteur permettant d'effectuer un mouvement de rotation au cylindre pendant la compression faite par un piston. Ce nombre de rotation correspond à la donnée appelée nombre de cycle.

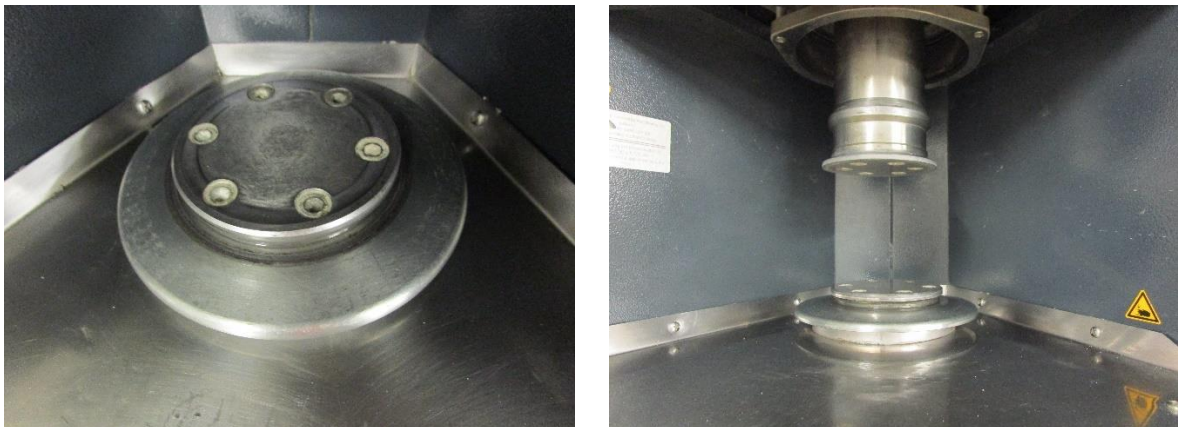


Figure 21 : Plateau de rotation (à gauche) et piston servant à la compression (à droite)

Ce plateau a une vitesse de rotation préalablement fixée lors du calibrage

Annexe 9 : Les différents types d'instabilité observés

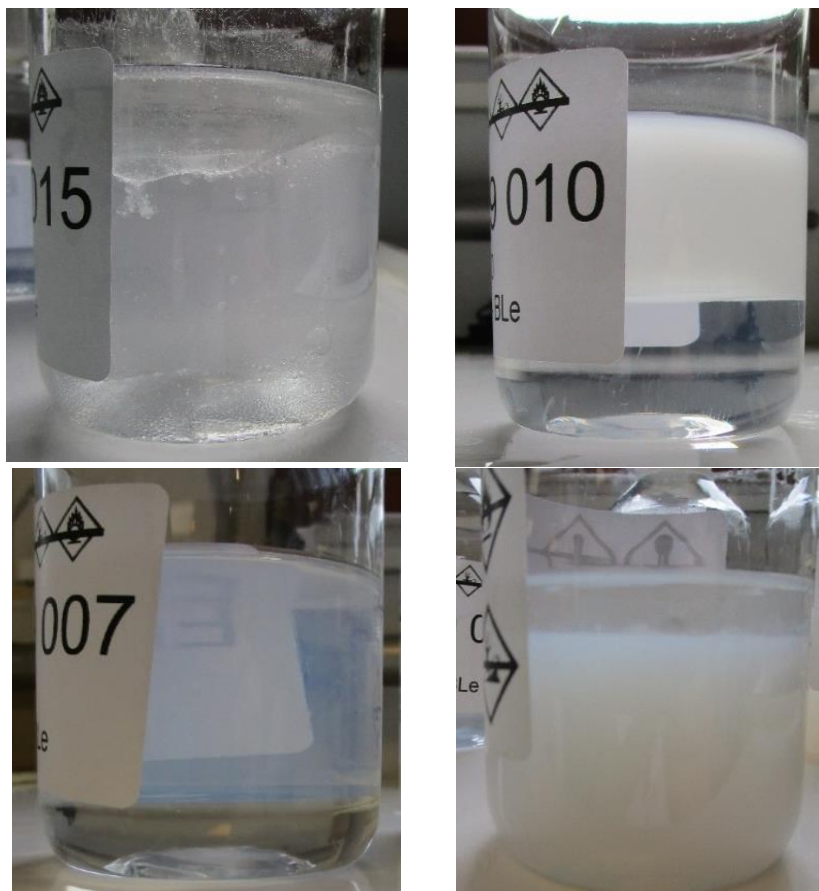


Figure 22 : 4 types d'instabilité en bouteille

Table des illustrations :

Figure 1 : Schéma présentant l'évolution de l'entreprise CHRYSO de 1942 à aujourd'hui	5
Figure 2 : Composition d'un béton (béton sec sur l'image)	7
Figure 3: Schéma de la fabrication du ciment.....	9
Figure 4 : Schéma représentant l'affaissement (le slump) des bétons	13
Figure 5 : agent de compaction de référence ayant passé 5 jours dans une étuve à 40°C	14
Figure 6 : Composition des échantillons à base d'alcool éthyloxylé.....	15
Figure 7 : Formule d'un alcool éthyloxylé standard.....	15
Figure 8 : Echelle des HLB pour les tensioactifs non ioniques	16
Figure 9 : Représentation du Cumène sulfonate de sodium.....	16
Figure 10 : Malaxeur de type Rayneri	18
Figure 11 : Gyrocompacteur (gauche) et éprouvette de béton obtenue après compactage dans le gyrocompacteur (droite)	19
Figure 12 : Stabilité, ou non, des 6 alcools éthyloxylés dans l'eau de l'AE1 (haut à gauche) à l'AE6 (bas à droite) en présence de 2% d'hydrotrope	22
Figure 13 : Tests de stabilités réalisés pour l'agent de compaction de référence	23
Figure 14 : Courbe représentant l'évolution de la densité en fonction du nombre de cycle sur la référence.	24
Figure 15 : Graphique représentant l'évolution du swipe en fonction du temps.....	26
Figure 16 : Graphique représentant l'évolution du nombre de cycle en fonction du temps	26
Figure 17 : Avec à gauche le moule après compaction du béton sans adjuvant et à droite le moule après compaction du béton avec 0,3% d'agent de compaction de référence.	27
Figure 18 : Propriétés observées après compaction du béton sans adjuvant dans la composition réajustée par diminution de la quantité d'eau	28
Figure 19 : Réaction d'hydratation du ciment Clinker.....	32
Figure 20 : Fonctionnement d'une superplastifiant.....	34
Figure 21 : Plateau de rotation (à gauche) et piston servant à la compression (à droite).....	34
Figure 22 : 4 types d'instabilité en bouteille	35
Tableau 1 : Composition d'un béton et d'un mortier.....	8
Tableau 2 : tableau définissant le type de granulats en fonction de la taille.....	11
Tableau 3 : Résumé sur les HLB de chaque Alcools éthyloxylés utilisés	15
Tableau 4 : Composition du béton	18
Tableau 5 : Tests de stabilité avec les différents alcools éthyloxylés	21
Tableau 6 : Détermination de la densité cible pour la composition précédemment décrite sur un béton adjuvanté à 0,3%	25
Tableau 7 : Propriétés observées après compaction du béton utilisé dans l'étude principale avec 0,3% d'agent de compaction de référence.	28
Tableau 8 : Composition chimique principale du ciment.....	31
Tableau 9 : Les différentes catégories de ciment.....	32

Résumé :

Mon stage s'est déroulé dans l'entreprise CHRYSO (45), qui est une entreprise spécialisée dans la fabrication d'adjuvant pour béton, mortier et ciment. Lors de ce stage j'ai découvert le fonctionnement d'un service de R&D et l'on m'a confié le sujet suivant : formulation d'un agent de compaction et essais performanciel sur béton. Le sujet s'articule donc autour de deux parties, une première partie traitant de la stabilisation d'un agent de compaction à base d'alcool éthoxylé et une deuxième partie permettant de tester les performances apportées par les agents de compaction formulés.

La stabilisation des alcools éthoxylé dans l'eau s'est faite sur une composition définie et s'est révélée prometteuse. En effet plusieurs agents de compaction ont pu être stabilisé. De plus, une étude complémentaire a permis de stabiliser un agent de compaction déjà commercialisé, l'agent de compaction de référence.

Les essais de performance sur béton n'ont pas encore été réalisés mais le réglage de la composition permettant de les effectuer est en cours. Il faut s'adapter à de nombreux critères afin d'avoir une composition convenable pour pouvoir lancer les tests de performance.

Prochainement la composition sera de nouveau réglée et après validation de cet essai, nous pourrons lancer les tests d'évaluation de performance des agents de compactions stabilisés.

De plus une étude secondaire menée a permis de montrer l'efficacité de l'agent de compaction de référence sur les bétons. Il permet d'ajouter plus d'eau au béton et donc d'améliorer sa compaction grâce à l'augmentation de la viscosité de la pâte de ciment.

Abstract :

My internship took place in the company CHRYSO (45), which is a company specialized in the manufacture of admixture for concrete, mortar and cement. During this internship I discovered the operation of an R & D department and I was assigned the following subject : formulation of a compaction agent and performances tests on concrete. The subject is divided into two parts, a first part dealing with the stabilization of an ethoxylated alcohol-based compaction agent, and a second part allowing to test the performances brought by the formulated compaction agents.

Stabilization of ethoxylated alcohols in water has been carried out and the results are hopeful. Indeed several compaction agents had been stabilized. In addition, a secondary study permitted to made stable a compaction agent already marketed, the reference compaction agent.

The performance tests on concrete have not yet been carried out but the calibration of the composition to perform them is in progress. We must adapt to many criteria in order to have a suitable composition to start performance tests.

Soon the calibration of the composition will be re-performed and after validation of this test, we will be able to launch the performance tests of stabilized compaction agents.

A secondary study has shown the effectiveness of reference compaction agent, it allows to add more water to the concrete and thus to improve its compaction thanks to the increase of the viscosity of the cement paste

Bétons secs – Formulation – Agent de compaction – Stabilité – Gyrocompacteur – performances – Swipe – nombre de cycle