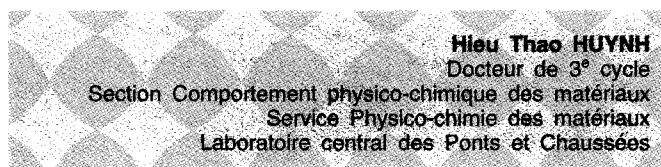


La compatibilité ciment-superplastifiant dans les bétons à hautes performances

Synthèse bibliographique



Hieu Thao HUYNH

Docteur de 3^e cycle

Section Comportement physico-chimique des matériaux

Service Physico-chimie des matériaux

Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

On examine le comportement d'un couple ciment-superplastifiant qui met en cause la réactivité du ciment et l'efficacité du superplastifiant dans la formulation des bétons à hautes performances. Les différents paramètres (teneurs en C_3A et en K_2O , forme minéralogique du sulfate de calcium, masse moléculaire du superplastifiant, type de contre-ion du superplastifiant, mode d'incorporation du superplastifiant, etc.) qui conditionnent la rhéologie des bétons, des mortiers ou des coulis en présence de superplastifiant, ont été analysés.

On décrit des cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant qui ont été signalés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la forte teneur en anhydrite ($CaSO_4$) dans le ciment adjuvanté ou le mauvais dosage en superplastifiant sont mis en cause.

La compatibilité de différents couples ciment-superplastifiant peut être étudiée par la « méthode des coulis ». Elle permet de caractériser les interactions ciment-superplastifiant, d'optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour chaque ciment et de contrôler la quantité optimale de sulfate de calcium ajoutée à un ciment.

MOTS CLÉS : 32 - Ciment - Superplastifiant - Béton hydraulique - Haute résistance - Comportement - Anhydrite - Teneur / béton hautes performances.

Présentation

François de LARRARD

Chef de la section Formulation et mise en œuvre des bétons
Division Bétons et ciments pour ouvrages d'art
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

La nouveauté essentielle apparue dans la technologie des bétons dans les années 1980 est bien l'utilisation croissante des adjuvants superplastifiants (appelés aussi fluidifiants, voire superfluidifiants). Comme on le sait, ces produits ont la capacité de transformer un béton de consistance « terre humide » en une suspension fluide, qui s'étale et remplit un récipient sous son propre poids. On peut aussi les utiliser pour diminuer la quantité d'eau de gâchage dans une proportion de l'ordre de 30 % tout en gardant au mélange une maniabilité permettant sa mise en œuvre par les méthodes usuelles. À forte dose, les superplastifiants engendrent la famille des bétons à hautes performances. Utilisés avec parcimonie, ils permettent de maîtriser la consistance initiale des bétons courants, en diminuant la quantité de ciment pour une même résistance mécanique finale.

Cependant, ces produits présentent à l'usage deux types d'inconvénient :

- > leur effet diffère beaucoup d'un ciment à l'autre, pour des raisons, en partie obscures, liées à la physico-chimie du système ;*
- > la fluidité conférée au mélange peut être de très courte durée.*

Par ailleurs, le comportement rhéologique d'une formulation de béton (ou, d'ailleurs, de mortier ou de coulis) est d'autant moins reproductible qu'elle contient une quantité importante de superplastifiant.

Le souhait des praticiens est donc de voir apparaître des couples ciment-superplastifiant plus performants (en terme de réduction du rapport eau/liant), plus réguliers et plus stables dans le temps, ce qui passe par des progrès apportés dans l'élaboration des deux parties du couple : ciments plus aptes à la fluidification et mieux régulés en matière de comportement rhéologique, superplastifiants à plus large spectre d'application. La synthèse bibliographique qui suit dresse un état des lieux qui, espérons-le, permettra d'avancer dans cette voie.

Introduction

La principale difficulté rencontrée dans la formulation des bétons à hautes performances (BHP) consiste à choisir le couple ciment-superplastifiant le plus efficace permettant d'obtenir une réduction maximale de l'eau, une bonne ouvrabilité et une rhéologie satisfaisante du béton pendant le temps de mise en œuvre.

Lors de l'utilisation de superplastifiants dans la confection des bétons à hautes performances, certains ciments en présence d'un certain type de superplastifiant peuvent parfois présenter des phénomènes d'incompatibilité ciment-superplastifiant : irrégularité des affaissements au cône d'Abrams initiaux et des temps de prise, et surtout, perte rapide de maniabilité après fabrication. Il faut donc tenir compte, dans la formulation des BHP, du comportement du couple ciment-superplastifiant qui met en cause la réactivité du ciment et l'efficacité du superplastifiant.

Couple ciment-superplastifiant

Influence des sulfates sur les comportements rhéologiques du ciment (sans superplastifiant)

Les sulfates jouent un rôle important lors de l'hydratation d'un ciment. Le contrôle de l'hydratation est lié à la quantité d'ions SO_4^{2-} en solution, qui dépend elle-même de la solubilité du sulfate de calcium ajouté au clinker. Il est important de noter que cette quantité de sulfates n'est pas représentée par la teneur en SO_3 donnée par l'analyse minérale. Le sulfate de calcium existe sous trois formes différentes :

- le gypse naturel ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dont la dissolution est quasi instantanée lorsque sa surface spécifique est supérieure à 3 000 cm^2/g [1] ;
- l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) obtenu par déshydratation du gypse à 120 °C [2] à [4] ;

➤ l'anhydrite naturelle (CaSO_4) ou l'anhydrite synthétique formée par déshydratation du gypse à 170 °C [2]. La transformation de l'hémihydrate en anhydrite est plus lente que celle du gypse en hémihydrate à température élevée.

Odler et Wonneman [5] ont étudié l'influence du sulfate de calcium, sous forme d'anhydrite, d'hémihydrate et de gypse sur l'hydratation du C_3A . Ils ont affirmé que l'ettringite est le premier produit à être formé lors de l'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium, et que le taux de formation de cette ettringite est plus faible avec l'anhydrite qu'avec les deux autres formes de sulfate (gypse et hémihydrate). Cette différence peut être due au taux de dissolution de l'anhydrite qui est le plus faible. Leurs résultats ont montré que le temps du début de prise pour une même teneur en SO_3 (3 %) dépend de la nature du sulfate de calcium utilisé. Il est plus court avec l'hémihydrate (15 min). Cette prise rapide est reliée à la conversion en gypse. Il devient plus élevé avec l'anhydrite (115 min) et ensuite avec le gypse (180 min). La prise plus rapide et la demande en eau plus grande avec l'anhydrite sont dues à la formation d'une quantité significative de différents aluminates de calcium hydratés plutôt que d'ettringite. La prise éclair du clinker en l'absence de sulfate de calcium (inférieure à 1 min) est une conséquence de l'altération de la morphologie des produits hydratés comme l'ont déjà suggéré Locher et al. [6].

Cottin [7] a remarqué que le gypsage optimal se situe entre 2,5 et 5 % de SO_3 ajoutés, même avec le clinker le plus riche en C_3A (13 %). Uchikawa et al. [3] ont rapporté que, pour un même clinker, il y a plus d'ions SO_4^{2-} en solution avec l'hémihydrate qu'avec le gypse et l'anhydrite.

Les résultats expérimentaux de Chen et d'Odler [8] ont montré qu'une très forte teneur en C_3A (30,1 %) dans le clinker peut causer une fausse prise, voire une prise rapide. Lorsque la teneur en SO_3 est faible (1,5 % de SO_3), une prise rapide a été observée (moins de 10 min). Elle est due à la formation de monosulfate d'aluminium de calcium hydraté. Une teneur en SO_3 suffisante (3 % et 4,5 %) conduit à une fausse prise qui est due à la formation d'une quantité importante d'ettringite. Cette dernière dépend de la forme du sulfate de calcium. Elle est plus élevée en présence d'hémihydrate.

Ono et al. [9] ont étudié le raidissement du mortier accompagnant l'hydratation initiale du ciment. Ils ont noté que la présence de K_2O dans le ciment augmente la quantité d'ettringite, réduit sa dimension cristalline et, par conséquent, provoque l'augmentation du raidissement.

Influence de la température sur l'hydratation du ciment

La chaleur constitue un accélérateur de prise et de durcissement des ciments. La vitesse d'hydratation du ciment augmente avec la température, ce qui entraîne une réduction des temps de prise [10] à [13]. Alshamsi et *al.* [13] ont observé une diminution des temps de début et de fin de prise des pâtes de ciment Portland avec une élévation de température : le temps de début de prise diminue approximativement de 130 à 70 min et le temps de fin de prise diminue de 180 à 100 min lorsque la température augmente de 20 à 50 °C. Ils ont constaté que l'introduction d'un retardateur de prise dans les pâtes de ciment ne provoque aucune influence significative sur la prise à des températures élevées (40 °C et 50 °C).

Kjellsen et Detwiler [11] ont calculé une énergie d'activation apparente de 11.2 kcal/mol pour les degrés d'hydratation compris entre 20 % et 30 %, ce qui suggère que la vitesse d'hydratation est contrôlée par un processus chimique. Au-delà de 30 %, l'énergie d'activation apparente diminue graduellement.

Dans les systèmes de ciment contenant des sulfates, il est montré que l'ettringite et le carboaluminat sont plus stables à la température ordinaire et à basse température et que l'ettringite devient instable aux températures élevées (60-80 °C) en se transformant en mono-sulfoaluminat de calcium hydraté [10], [12], [14] à [16]. C'est pourquoi un traitement thermique direct, retardé ou répété, désiré ou accidentel, des mortiers de ciment ou des bétons peut causer des dégâts sous forme d'expansion, de fissuration et de chute de résistance. Le remplacement total ou partiel du ciment Portland ordinaire par du ciment à faible teneur en C₃A, par des laitiers granulés ou par des pouzzolanes peut réduire ou éviter ces dégâts [14].

Interaction ciment-superplastifiant

Action du superplastifiant

Selon la norme NF P 18-333, un superplastifiant est un adjuvant qui, introduit dans un béton, mortier ou coulis en général, peu avant sa mise en œuvre, a pour fonction principale de provoquer un accroissement important de l'ouvrabilité du mélange.

Les superplastifiants sont généralement des polymères de synthèse. Les plus utilisés actuellement sont les polycondensats de mélamine sulfonée et de formaldéhyde (PMS) et les polycondensats de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde (PNS) (fig. 1). Ce sont des polyélectrolytes anioniques et polydispersés. La

masse moléculaire du PNS peut varier de 2 000 à 50 000 [17] à [26] et celle du PMS de 7 900 à 20 000 [17], [20], [27] et [28]. Elle dépend des conditions de préparation par polycondensation [29] à [31]. Les résultats d'analyses par chromatographie montrent que les échantillons commerciaux de PNS étudiés contiennent des réactifs de départ (des acides 1- et 2-naphtalène sulfoniques), des produits polysulfonés, des oligomères et des polymères de masses moléculaires différentes [21], [24], [32] à [34]. Les études de caractérisation du superplastifiant PNS ont montré que le polymère présente trois structures possibles : linéaire, ramifiée et réticulée [24] à [26].

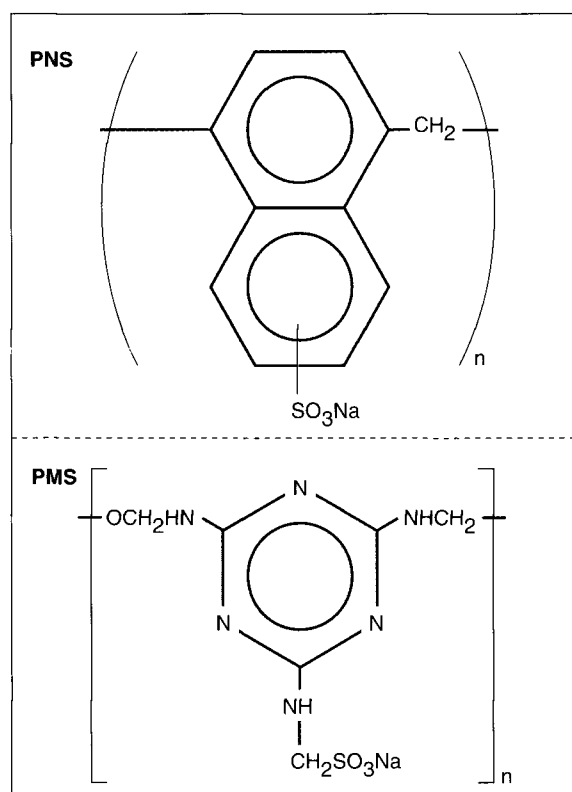


Fig. 1 - Structure chimique du polycondensat de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde (PNS) et du polycondensat de mélamine sulfonée et de formaldéhyde (PMS).

L'efficacité des superplastifiants dépend de leur adsorption sur les constituants du ciment (fig. 2). Les macromolécules flexibles adsorbées forment des boucles et des queues de chaîne [35] à [43]. Elles peuvent avoir aussi une conformation aplatie [35] à [39], [44] à [49] : si l'interaction segment-surface est forte, les segments d'une chaîne peuvent tous être proches de la surface (fig. 3). Dans ce cas, l'adsorption se fait sous la forme d'une monocouche et la quantité adsorbée est faible. Certains auteurs ont noté que l'adsorption du PNS se fait en monocouche [20], [36], [39], [41], [46] à [49]. En revanche, l'adsorption du PMS, du PSS (polystyrène sulfonate) et du PS

(polystyrène) de masse moléculaire élevée (70 000) se fait sous la forme de boucles et de queues dues à l'existence de longues chaînes macromoléculaires [36], [38] et [48]. L'adsorption croît avec le degré de sulfonation des polymères [50].

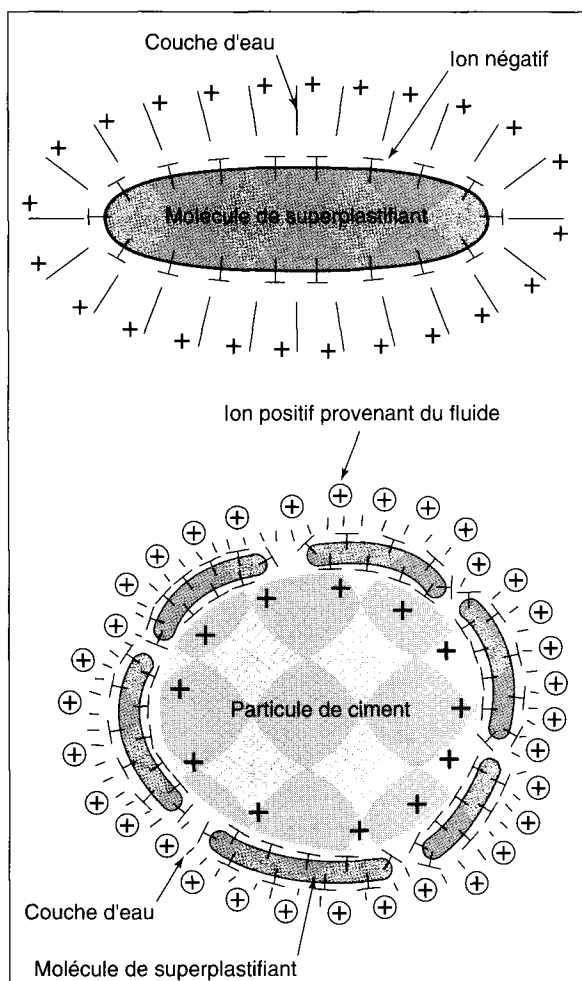


Fig. 2 - Mode d'action d'une molécule de superplastifiant d'après KREIJGER (44).

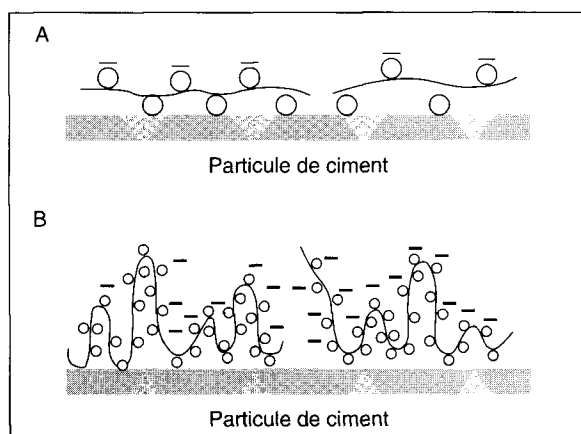


Fig. 3 - Adsorption d'anions polyélectrolytes sur une particule de ciment (A : conformation aplatie, B : boucles et queues) d'après KONDO et al. (36).

Influence de la masse moléculaire du superplastifiant

L'adsorption du superplastifiant dépend de sa masse moléculaire : lorsqu'elle augmente, l'adsorption et l'effet fluidifiant augmentent simultanément [19], [21], [24], [29], [30], [51] à [53]. Ferrari et al. [19] ont trouvé que le superplastifiant PNS de masses moléculaires comprises entre 6 000 et 8 000 exerce un meilleur effet fluidifiant sur les ciments utilisés. Ils ont remarqué une diminution de l'efficacité fluidifiante pour des masses moléculaires supérieures à 8 000 dans le cas de deux ciments riches en C_3A (9 % et 10,5 %). Les résultats de Piotte [24] ont aussi confirmé que certains polymères PNS de haute masse moléculaire ne fluidifient pas les suspensions de ciment. Les mesures d'adsorption du polystyrène sulfonate de masses moléculaires différentes (4 000, 16 000, 31 000 et 70 000) ont également montré que l'adsorption maximale du polystyrène sulfonate correspond à la masse moléculaire égale à 16 000 mais qu'au-delà de cette valeur, l'adsorption décroît considérablement [38]. Les résultats de Cunningham et al. [27] ont montré l'adsorption prédominante des fractions de molécules du PMS de masses moléculaires comprises entre 12 000 et 17 000. En revanche, les molécules de masses moléculaires inférieures à 7 000 ne sont pas adsorbées sur les particules du ciment. Colleparidi et al. [46] ont aussi remarqué que l'addition du monomère de naphthalène sulfoné ne provoque aucune modification significative de la fluidité ou de l'hydratation du ciment. Ces résultats ont été confirmés par d'autres auteurs [21], [23], [24], [30], [39], [41] et [54]. L'adsorption du polycondensat PNS est due essentiellement à sa nature polymérique, ce qui est compatible avec la plus forte adsorption des grandes chaînes par rapport aux petites [54]. La teneur en monomères présents dans le mélange du superplastifiant dépend de la durée de polycondensation du naphthalène sulfoné : plus la durée de polycondensation est longue, plus cette teneur en monomères est faible [30].

Influence de la concentration en superplastifiant

L'incorporation du superplastifiant dans le ciment conduit à une augmentation de la fluidité des pâtes de ciment.

L'augmentation de la fluidité est plus marquée pour de faibles dosages en superplastifiant [46]. Paillère et al. [55] ont mis en évidence l'existence de trois plages de dosages influençant le maintien de la maniabilité du béton :

- une plage de faibles pourcentages d'adjuvant inférieurs à 1 % d'extrait sec, soit environ 5 % de produit commercialisé. Dans cette plage, le maintien de la maniabilité est faible, sa durée maximale étant de 15 min ;

– une plage de pourcentages élevés d'adjuvant. Elle concerne des dosages en superplastifiant supérieurs à 1 % et pouvant atteindre jusqu'à 3 % et plus en extrait sec, surtout en présence de fumées de silice. On constate ici un phénomène de refluidification du mortier en fonction du temps. Cette refluidification passe par un dosage optimal en adjuvant à partir duquel la durée de maniabilité décroît ; elle est accompagnée d'une désorption du superplastifiant ou encore d'une augmentation de la concentration de ce polymère dans la solution interstitielle du mortier ;

– une plage de pourcentages très élevés (supérieurs à 3 % d'extrait sec). On observe des pertes de maniabilité pratiquement immédiates.

Cependant, dans toutes les applications industrielles, les dosages en superplastifiant restent inférieurs à 1 % d'extrait sec, sauf pour les BHP, pour lesquels on peut aller jusqu'à 1,5 %.

L'addition du superplastifiant conduit également à un retard de l'hydratation du ciment, donc à un ralentissement du dégagement de la chaleur d'hydratation et à une augmentation de la durée de prise [8], [22], [34], [36], [40], [56] à [61]. L'effet retardateur du superplastifiant est étroitement lié aux dosages de ce produit. Il augmente graduellement lorsque la concentration en superplastifiant augmente [21], [24], [36], [53], [59], [61] à [65]. Ce retard est dû, d'une part, à l'adsorption du superplastifiant sur le C_3A [66], ce qui empêche le contact de l'eau avec ce composé et, d'autre part, à la formation des particules plus fines d'ettringite dont la texture est plus dense en présence de superplastifiant [47], [58]. Plus l'adsorption est forte, plus le retard est amplifié. Ce dernier est plus marqué par la faible teneur en C_3A du ciment [53] et [62]. L'effet retardateur du superplastifiant contribue à l'intensification de son effet plastifiant [59]. Un retard important peut entraîner une réduction de la résistance à la compression aux jeunes âges (1 jour) [29] et [53].

Influence du contre-ion du superplastifiant

L'affinité des polyélectrolytes est plus grande pour les contre-ions divalents que pour les contre-ions monovalents. Les résultats de Simard et al. [53] ont montré que l'effet fluidifiant du polynaphtalène sulfonate dépend du type de contre-ion de ce superplastifiant. La présence des ions calcium diminue l'effet fluidifiant du PNS par rapport aux ions sodium. En revanche, l'effet retardateur du superplastifiant est indépendant du type de contre-ion.

Fukaya et Kato [49] ont trouvé que les ions calcium sont adsorbés sur le CSH et sur l'ettringite et augmentent l'adsorption du superplastifiant : ils ont donc un effet direct sur le mécanisme d'adsorption du superplastifiant. Pierre et al. [39] et [41] ont aussi montré que l'adsorption du PNS est fortement favorisée par la présence du calcium qui « écranter » les charges négatives, ou qui établit des liaisons par pontage entre la surface et les molécules. En présence de ces ions calcium et malgré l'adsorption accrue du polymère, la charge effective des particules diminue.

Piotte et al. [24] et [67] ont noté que les polynaphtalènes sulfonates (M-PNS) dont le contre-ion (M) est un alcalin (monovalent inorganique) présentent tous un effet semblable sur la viscosité et le temps d'écoulement des suspensions étudiées. Par contre les contre-ions alcalino-terreux (divalents inorganiques) et les contre-ions organiques ont tous un effet particulier sur l'efficacité du polymère : soit sur la fluidité initiale, soit sur la perte de fluidité en fonction du temps. La viscosité initiale de la pâte de ciment avec l'incorporation du Ca-PNS est légèrement plus élevée et, surtout, la perte de fluidité en fonction du temps est plus importante. La présence de Mg^{2+} peut annuler complètement les qualités dispersantes du polymère. Le TMA (tétraméthylammonium) - PNS et le MEA (monoéthanolamine) - PNS donnent des mélanges plus fluides que les autres. En revanche le TEA (triéthanolamine) - PNS montre la prédominance de l'effet accélérateur du TEA sur l'effet fluidifiant du PNS.

Influence du mode d'incorporation du superplastifiant

Le mode d'incorporation du superplastifiant peut également influencer la fluidité des pâtes de ciment et la vitesse d'hydratation durant la période d'induction. Le superplastifiant est généralement plus efficace lorsque son addition est différée [24], [46], [57], [68] à [70] ou fractionnée (une fraction (1/3) dans l'eau de gâchage et la fraction restante (2/3) à la fin de malaxage) [55], [70] à [73].

Collepari et al. [46] ont observé que l'addition différée du superplastifiant (2 min 30 après mélange eau-ciment) conduit à une augmentation de la fluidité et du potentiel Zéta. Des dosages en polymère (0,5 – 1,5 % d'extrait sec par rapport au ciment) incorporé en différé augmentent légèrement l'effet retardateur.

Paillère et Briquet [68] ont signalé que les polymères de synthèse incorporés en différé (30 min et plus, après fabrication des mélanges hydrauliques) présentent un effet fluidifiant très élevé. La présence de polynaphtalène sulfonate dans l'eau

de gâchage entraîne systématiquement un gonflement de la pâte de ciment en cours d'hydratation, très supérieur à celui de la pâte témoin ou adjuvantée avec d'autres produits. Ce gonflement important, qui se produit entre 7 h et 65 h ne se manifeste plus lorsque le superplastifiant est incorporé en différé (1 h après confection du béton).

Chiocchio et Paolini [69] ont rapporté que l'addition différée du superplastifiant (polycondensat de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde ou polycondensat de mélamine sulfonée et de formaldéhyde) de quelques minutes augmente la fluidité par rapport à une addition dans l'eau de gâchage. Dans ce cas, la diminution de l'ouvrabilité en fonction du temps est faible et la nature du superplastifiant n'influence pas ce changement de fluidité au cours du temps. Le moment d'addition optimal est de deux minutes après le mélange eau-ciment. Il correspond au début de la période dormante de l'hydratation du ciment (sans adjuvant).

Dans le cas de l'addition du superplastifiant dans l'eau de gâchage, le polymère est sensiblement adsorbé par le ciment et le sulfate de calcium. Ainsi une faible quantité de superplastifiant reste disponible dans la solution interstitielle et son effet dispersant sur C_3S et C_2S est alors considérablement réduit, ce qui explique une augmentation de la viscosité avec la teneur en ettringite formée. Il y a donc une baisse d'ouvrabilité. En revanche, une addition différée de quelques minutes du superplastifiant laisse un temps suffisant aux sulfates pour contrôler l'hydratation du C_3A . L'adsorption du polymère est alors plus faible. Donc une quantité importante de superplastifiant reste disponible dans la phase aqueuse pour effectuer la dispersion du C_3S et C_2S , ce qui entraîne une augmentation de fluidité des pâtes de ciment [74] à [76].

Dans le cas d'une forte réduction d'eau, l'addition différée n'est pas facilement réalisable, car le malaxage devient difficile en l'absence de superplastifiant. Paillère et al. [55] et [71] ont montré l'intérêt de cette addition fractionnée du superplastifiant : une fraction dans l'eau de gâchage, l'adjuvant jouant son rôle de plastifiant - réducteur d'eau, et la fraction restante à la fin du malaxage, voire avant la mise en œuvre des bétons, l'adjuvant jouant alors son rôle fluidifiant.

Cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant

Lors de l'utilisation de superplastifiants dans la confection des bétons à hautes performances, certains ciments en présence d'un certain type de superplastifiant peuvent parfois présenter des prises aléatoires, allant d'un retard de plusieurs

heures à une fausse prise immédiate voire une prise rapide ou raidissement. Ce dernier conduit à une perte d'affaissement au cône d'Abrams et de maniabilité. Quelques cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant ont été présentés dans la littérature [55], [66], [70], [73], [77] à [84].

À la suite d'un incident survenu en 1962 à l'aéroport O'Hare de Chicago, Dodson et Hayden [79] ont étudié l'influence du gypse et de l'anhydrite naturelle sur l'hydratation initiale des ciments. Ils ont rapporté que l'ajout d'une quantité importante d'anhydrite naturelle à un clinker contenant une teneur en C_3A égale à 6,7 %, pour fabriquer un ciment Portland à faible teneur en SO_3 (2,5 %), peut causer un problème d'incompatibilité ciment-adjuvant si l'on incorpore 0,2 % d'extrait sec de lignosulfonate par rapport au poids de ciment comme réducteur d'eau. Un raidissement par prise rapide peut se produire rapidement en présence d'un lignosulfonate lorsque le sulfate de calcium est introduit sous forme d'anhydrite naturelle ou sous forme de mélange de gypse et d'anhydrite dont le rapport gypse/anhydrite est égal à l'unité. La vitesse de passage d'ions sulfate en solution de l'anhydrite naturelle est plus faible que celle du gypse. Cette différence est encore plus marquée en présence d'un lignosulfonate. Ce dernier, par un effet d'adsorption sélective à la surface des particules d'anhydrite naturelle, diminue considérablement leur cinétique de solubilisation normale. Ainsi l'action directe de l'eau sur le C_3A conduit à un raidissement rapide.

Hanna et al. [66] ont étudié le comportement rhéologique de treize ciments Portland en présence de superplastifiant PNS. Ils ont observé une perte rapide de la fluidité des deux ciments (désignés par C-09 et C-13) à forte teneur en C_3A (12,68 % et 14,37 %) avec l'ajout de 2 % d'extrait sec de superplastifiant PNS en utilisant un rapport E/C égal à 0,35. Cette perte de la fluidité est vraisemblablement due à la forte teneur en Al_2O_3 de ces deux ciments (6,43 % pour C-09 et 5,60 % pour C-13). Ils ont également remarqué une dégradation de la fluidité (pas d'écoulement) de trois ciments (C-06, C-09 et C-10) riches en C_3A (8,27 %, 12,68 % et 11 %) et une prise rapide du ciment C-13 lorsque le dosage en superplastifiant diminue de 2 % à 1 % avec le même rapport E/C = 0,35. Vraisemblablement, cette prise rapide est due à la consommation complète du superplastifiant.

Ranc [80] a présenté un cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant survenu au cours de l'été 1984 sur un chantier routier. Il a étudié le comportement rhéologique de trois ciments issus d'un même clinker, broyés à la même finesse (~ 3 300 cm^2/g) et sulfatés à la même teneur en

SO₃ (2,6 %). Le premier ciment contient du gypse et une proportion considérable d'anhydrite. Le deuxième contient du gypse et une faible quantité d'hémihydrate.

Pour le troisième ciment, il y a toujours un mélange de gypse et d'hémihydrate, mais le pourcentage de l'hémihydrate est plus élevé. La rhéologie des deux premiers ciments est bonne. Le troisième ciment présente une fausse prise due à l'hydratation directe de l'hémihydrate en gypse, ce qui implique une chute importante de la sursaturation en SO₄²⁻ entre 0 et 5 minutes (de 4,03 à 1,33 g/l).

En ajoutant 0,6 % de superplastifiant PNS, la rhéologie du premier ciment est fortement dégradée : le mortier ne s'écoule plus dans le maniabilimètre après 30 minutes de repos, le refus à la sonde de la pâte pure est maximal (40 mm). La déficience en SO₄²⁻ devient plus importante (-1,75 g/l contre -0,13 g/l). C'est donc un raidissement par prise rapide dû à un manque de SO₄²⁻ dans la solution de gâchage. La rhéologie du deuxième ciment reste bonne en présence de superplastifiant. Mais il y a quand même une diminution de la sursaturation en SO₄²⁻ (de 0,28 à 0,12 g/l). La rhéologie du troisième ciment adjuvanté est améliorée : la fausse prise sulfate a presque disparu. Le début de l'épaississement de la pâte pure n'a lieu qu'après dix minutes de repos.

Paillère et al. [55] ont constaté que les dosages très élevés en superplastifiant (supérieurs à 3 % d'extrait sec) conduisent à des raidissements rapides des bétons. Fontaine [73] a également observé que les ciments faiblement sulfatés donnent lieu à des phénomènes de prise rapide lorsque le dosage en superplastifiant est augmenté jusqu'à 3 %.

Le superplastifiant, fortement adsorbé sur les grains de gypse, ralentit la dissolution des sulfates, réduisant la concentration locale en sulfates, empêchant la formation d'ettringite et favorisant l'hydratation rapide des aluminates.

Rollet et al. [81] ont signalé un cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant survenu au cours de l'automne 1989 à Toulouse. Une perte d'affaissement importante se produisait au bout de 5 minutes (de 20 mm à 8 mm) avec un ciment HPR contenant une quantité anormale d'anhydrite en présence d'un superplastifiant (mélange de polynaphtalène sulfonate et de polyméline sulfonate). Le problème était résolu en remplaçant le ciment avec une addition normale de sulfate de calcium ou en utilisant deux types de superplastifiants PMS différents. Ils ont aussi montré l'influence significative des teneurs en chaux libre et en potassium soluble sur la fluidification de

dix-huit ciments adjuvantés. Cette fluidification sera facilitée si ces teneurs sont faibles.

Vernet et Noworyta [70] ont montré que l'apparition d'un raidissement par prise rapide est en relation avec la formation d'un hydrate C₃A-PNS (polynaphtalène sulfonate) de la famille C₄AH₁₃, stable en présence d'ettringite. Cette formation de l'hydrate C₃A-PNS sera diminuée par une vitesse de diffusion et un flux élevés d'ions sulfate vers la surface du C₃A. Pour obtenir ce résultat, on n'augmente pas la solubilité du sulfate de calcium, mais plutôt sa vitesse de dissolution. La présence d'anhydrite est donc à éviter. L'hémihydrate est *a priori* le meilleur produit. Par contre, elle sera favorisée par la réactivité du C₃A qui augmente la concentration en aluminates à l'interface. Les ciments riches en C₃A et contenant une forte proportion de grains très fins seront donc plus sensibles à la prise rapide atténuée. En revanche, les ciments éventés, dont le C₃A est préhydraté pendant le stockage, auront une réactivité plus faible et seront donc moins sensibles à la prise rapide atténuée. Ils ont aussi observé l'influence du PNS sur le temps d'épuisement du gypse et surtout de l'hémihydrate, ce qui implique probablement une adsorption compétitive des sulfates et des sulfonates sur les sites actifs de dissolution du C₃A.

En l'absence de superplastifiant, Tagnit-Hamou et al. [82] et [83] ont observé que la rhéologie d'un ciment à faible teneur en C₃A (2,4 %) et en SO₃ (2,5 %) est dégradée lorsque le rapport eau/ciment est réduit de 0,6 à 0,5 : il n'y a pas d'écoulement dans le cône de Marsh. Elle est considérablement améliorée par l'ajout d'une forte dose de superplastifiant (1,5 %) en utilisant un rapport E/C égal à 0,40. Ces auteurs ont noté que ce ciment se comporte du point de vue rhéologique comme un ciment sous-sulfaté suite à une interaction entre le ciment, le sulfate de calcium et le superplastifiant. Ils ont trouvé que l'addition de 1 % d'hémihydrate à ce ciment adjuvanté (1 %) à rapport E/C constant (0,40) conduit à une amélioration de la rhéologie qui est équivalente à celle d'un même ciment contenant 1,5 % de superplastifiant avec le même rapport E/C (0,40), mais sans addition de l'hémihydrate.

Conclusions

La formulation des bétons à hautes performances dépend donc du comportement du couple ciment-superplastifiant. Ce comportement est fonction de la réactivité du ciment d'une part, et de l'efficacité du superplastifiant d'autre part.

Les données de la littérature font ressortir les différents paramètres qui conditionnent la rhéologie des bétons, des mortiers ou des coulis en présence de superplastifiant.

Ces paramètres peuvent être :

- les teneurs en C_3A et en K_2O ou alcalins en général,
- la finesse du ciment,
- la forme du sulfate de calcium (gypse, hémihydrate ou anhydrite) et sa proportion ajoutée,
- la nature chimique du superplastifiant (polycondensat de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde, polycondensat de mélamine sulfonée et de formaldéhyde, etc.) et surtout sa masse moléculaire,
- le type de contre-ion présent dans le superplastifiant,
- les dosages en superplastifiant et le mode de son incorporation.

L'hydratation dépendra surtout de la teneur en C_3A , en gypse, en alcalins. Un superplastifiant, fortement adsorbé sur le C_3A et sur le grain de

gypse aura une influence notable sur les vitesses de dissolution, donc sur la prise. Une hydratation accélérée du C_3A provoquant une prise rapide proviendrait :

- d'un manque de gypse (ou d'une quantité trop faible),
- de l'adsorption massive d'un superplastifiant sur le gypse pouvant l'empêcher de jouer son rôle de retardateur. Le remède à ce type de raidissement rencontré en présence de superplastifiants consisterait à rajouter du gypse ou de l'hémihydrate [56], [82], [83] et [85].

La compatibilité de différents couples ciment-superplastifiant peut être étudiée par la « nouvelle méthode des coulis de l'AFREM » [86]. Elle permet de caractériser les interactions ciment-superplastifiant, d'optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour chaque ciment de détecter des risques de raidissement précoce liés à une incompatibilité de nature physico-chimique entre ciment et superplastifiant et de contrôler la quantité optimale de sulfate de calcium ajoutée à un ciment.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BOMBLED J.-P. (1980), *Influence des sulfates sur les comportements rhéologiques des pâtes de ciment et sur leur évolution*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **III**, pp. VI 164-169.
- [2] BENSTED J. (1982), *Effects of the Clinker - Gypsum Grinding Temperature upon Early Hydration of Portland Cement*, Cement and Concrete Research, vol. **12**, pp. 341-348.
- [3] UCHIKAWA H., UCHIDA S., OGAWA K., HANEHARA S. (1984), *Influence of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ and $CaSO_4$ on the Initial Hydration of Clinker Having Different Burning Degree*, Cement and Concrete Research, vol. **14**, pp. 645-656.
- [4] AMATHIEU L. (1991), *Solubilité des sulfates de calcium semi-hydratés en fonction du pH, de la température et du procédé de cuisson*, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, **789**, pp. 101-106, févr.
- [5] ODLER I., WONNEMAN R. (1980), *Hydration of C_3A in Portland Cement in the Presence of Different Forms of Calcium Sulfate*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **IV**, pp. 510-513.
- [6] LOCHER F.W., RICHARTZ W., SPRUNG S. (1976), *Setting of Cement. Part I : Reaction and Development of Structure*, Zement-Kalk-Gips, **29**, pp. 435-442.
- [7] COTTIN B.-F. (1980), *Certaines interactions entre C_3A et C_3S lors de l'hydratation des ciments Portland*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **IV**, pp. 504-509.
- [8] CHEN Y., ODLER I. (1992), *On the Origin of Portland Cement Setting*, Cement and Concrete research, vol. **22**, pp. 1130-1140.
- [9] ONO M., NAGASHIMA M., SAITO M. (1980), *The Stiffening of Mortar Accompanied with the Early Hydration of Cement*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **II**, pp. 172-175.
- [10] BARVINOK M.S., KOMOKHOV P.G., BONDAREVA N.F. (1974), *Effect of Temperature and Additives on the Early Stage of Hardening*, Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, section II (II-7, II-8), pp. 1-12.
- [11] KJELLEN K.O., DETWILER R.J. (1992), *Reaction Kinetics of Portland Cement Mortars Hydrated at Different Temperatures*, Cement and Concrete Research, vol. **22**, pp. 112-120.
- [12] SCRIVENER K.L., WIEKER W. (1992), *Advances in Hydration at Low, Ambient and Elevated Temperatures*, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. **I**, pp. 449-482.
- [13] ALSHAMSI A.M., SABOUNI A.R., BUSHLAIBI A.H. (1993), *Influence of Set-Retarding Superplasticisers and Microsilica on Setting Times of Pastes at Various Temperatures*, Cement and Concrete Research, vol. **23**, pp. 592-598.
- [14] GHORAB H.Y., HEINZ D., LUDWIG U., MESKENDAHL T., WOLTER A. (1980), *On the Stability of Calcium Aluminate Sulphate Hydrates in Pure Systems and in Cements*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **IV**, pp. 496-503.

- [15] ODLER I., ABDUL-MAULA S., ZHONGYA L. (1987), *Effect of Hydration Temperature on Cement Paste Structure*, Materials Research Society Symposia Proceedings, vol. **85**, Microstructural Development During Hydration of Cement, ed. Leslie J. Struble and P.W. Brown, pp. 139-144.
- [16] SYLLA H.M. (1988), *Reaktionen im Zementstein durch Warmehbehandlung*, Beton, **38**, pp. 449-454.
- [17] AIGNESBERGER A. (1969), *Sonderdruck ans Zement-Kalk-Gips*, Heft, **7**, pp. 397-405.
- [18] KITSUDA T., YAMAKAWA C., HATTORI K. (1975), *Method for Maintaining Fluidity of Cement Compositions*, Canadian Patent N° 961866, pp. 1-19, janvier.
- [19] FERRARI G., BASILE F., DAL BÒ A., MANTONI A. (1986), *The Influence of the Molecular Weight of Beta-Naphthalenesulfonate Based Polymers on the Rheological Properties of Cement Mixes*, Il Cemento, vol. **83**, pp. 445-454.
- [20] ANDERSON P.J., ROY D. M., GAIDIS J.M. (1987), *The Effects of Adsorption of Superplasticizers on the Surface of Cement*, Cement and Concrete Research, vol. **17**, pp. 805-813.
- [21] VICHOT A. (1990), *Les polyméthylènenaphtylsulfonates : modificateurs de la rhéologie*, Thèse de doctorat de l'Université Paris VI, nov.
- [22] UCHIKAWA H., HANEHARA S., SHIRASAKA T., SAWAKI D. (1992), *Effect of Admixture on Hydration of Cement, Adsorptive Behavior of Admixture and Fluidity and Setting of fresh Cement Paste*, Cement and Concrete Research, vol. **22**, pp. 1115-1129.
- [23] YILMAZ V.T., KINDNESS A., GLASSER F.P. (1992), *Determination of Sulphonated Naphthalene Formaldehyde Superplasticizer in Cement : a New Spectrofluorimetric Method and Assessment of the UV Method*, Cement and Concrete Research, vol. **22**, pp. 663-670.
- [24] PIOTTE M. (1993), *Caractérisation du poly(naphtalènesulfonate) - Influence de son contre-ion et de sa masse molaire sur son interaction avec le ciment*, Thèse de doctorat (Ph.D.) de l'Université de Sherbrooke, avril.
- [25] FERNON V. (1994), *Caractérisation de produits d'interaction adjuvants / hydrates du ciment*, 3^e Journée Technique Adjuvants, Technodes SA, Guerville, 29 septembre.
- [26] FERNON V. (1994), *Étude de nouveaux solides lamellaires obtenus par coprécipitation d'hydrate aluminocalcique et de sulfonate aromatique*, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, novembre.
- [27] CUNNINGHAM J.C., DURY B.L., GREGORY T. (1989), *Adsorption Characteristics of Sulfonated Melamine Formaldehyde Condensates by High Performance Size Exclusion Chromatography*, Cement and Concrete Research, vol. **19**, pp. 919-928.
- [28] YILMAZ V.T., GLASSER F.P. (1991), *Early Hydration of Tricalcium Aluminate-Gypsum Mixtures in the Presence of Sulphonated Melamine Formaldehyde Superplasticizer*, Cement and Concrete Research, vol. **21**, pp. 765-776.
- [29] COLLEPARDI M., CORRADI M., VALENTE M. (1981), *Influence of Polymerization of Sulfonated Naphthalene Condensate and its Interaction with Cement*, Proceedings of the Second international Conference on Development in the Use of Superplasticizers, Malhotra V.M. ed., ACI SP 68-27, pp. 485-498.
- [30] BASILE F., BIAGINI S., FERRARI G., COLLEPARDI M. (1986), *Effect of Condensation Degree of Polymers Based on Naphthalene on Fluidities of Cement Pastes*, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. **VI**, pp. 260-263.
- [31] ABSI-HALABI M., LAHALIH S.M., AL-KHALED T. (1987), *Water-Soluble Sulfonated Amino-Formaldehyde Resins. I. Melamine Resins, Synthesis*, Journal of Applied Polymer Science, vol. **33**, pp. 2975-2984.
- [32] GARVEY M.J., TADROS Th. F. (1972), *Fractionation of the Condensates of Sodium Naphthalene 2-sulphonate and formaldehyde by Gel Permeation chromatography*, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, **250**, pp. 967-972.
- [33] FARCAS F. (1988), *Études chromatographiques de polyméthylène-naphtylsulfonates*, DEA de l'Université Pierre et Marie Curie, juin.
- [34] COSTA U., GOLSIIS M., GUERRA G. (1992), *Application of HPLC in the Characterization of Naphthalene Sulphonate-based Superplasticizers*, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. **IV**, pp. 619-626.
- [35] HESSELINK F.Th. (1977), *On the Theory of Polyelectrolyte Adsorption*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. **60**, pp. 448-466.
- [36] KONDO R., DAIMON M., SAKAI E. (1978), *Interaction between Cement and Organic Polyelectrolytes*, Il Cemento, vol. **75**, pp. 225-230.
- [37] WANG T. K. (1987), *Adsorption de quelques polymères à l'interface silice-eau : approche expérimentale de leur conformation, corrélation avec les mécanismes de floculation des suspensions colloïdales*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, juin.
- [38] ANDERSON P.J., ROY D.M., GAIDIS J.M. (1988), *The Effect of Superplasticizer Molecular Weight on its Adsorption on, and Dispersion of Cement*, Cement and Concrete Research, vol. **18**, pp. 980-986.
- [39] PIERRE A. (1988), *Contribution des interactions électriques dans les mécanismes d'adsorption des fluidifiants du ciment sur le dioxyde de titane et le carbonate de calcium. Application à la dispersion des particules*, Thèse de doctorat de l'Université de Franche-Comté, Besançon, juillet.
- [40] FOISSY A. (1989), *Les effets fluidifiants*, Séminaire « Connaissance générale du béton », ENPC, novembre.

- [41] PIERRE A., LAMARCHE J.M., MERCIER R., FOISSY A. (1989), *Adsorption d'un fluidifiant du ciment sur le carbonate de calcium*, Cement and Concrete Research, vol. **19**, pp. 692-702.
- [42] PEFFERKORN E., JEAN-CHRONBERG A.-C., VAROQUI R. (1989), Relaxations structurales de polyélectrolytes adsorbés à une interface solide-liquide, C. R. Acad. Sci. Paris, t. 308, Série **II**, pp. 1203-1208.
- [43] FOISSY A., PIERRE A. (1990), *Les mécanismes d'action des fluidifiants*, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, **782**, pp. 17-19, janv.
- [44] KREIJGER P.C. (1980), *Plasticizers and Dispersing Admixtures*, Admixtures, Concrete International, The construction Press, London, pp. 1-16.
- [45] AÏTCIN P.-C. (1989), *Les fluidifiants, des réducteurs d'eau pas comme les autres*, Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, **473**, série Béton 263, pp. 151-155, mars-avril.
- [46] COLLEPARDI M., CORRADI M., BALDINI G., PAURI M. (1980), *Influence of Sulfonated Naphthalene on the Fluidity of Cement Pastes*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **III**, pp. VI 20-25.
- [47] SAKAI E., RAINA K., ASAGA K., GOTO S., KONDO R. (1980), *Influence of Sodium Aromatic Sulfonates on the Hydration of Tricalcium Aluminate with or without Gypsum*, Cement and Concrete Research, vol. **10**, pp. 311-319.
- [48] ANDERSON P.J. (1986), *The Effect of Superplasticizers and Air-entraining Agents on the Zeta Potential of Cement Particles*, Cement and Concrete Research, vol. **16**, pp. 931-940.
- [49] FUKAYA Y., KATO K. (1986), *Adsorption of Superplasticizers on CSH (I) and Ettringite*, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. **III**, pp. 142-147.
- [50] TADROS Th. F. (1980), *Adsorption of Lignosulphonates on Polystyrene Latex Particles from Aqueous Solution and Flocculation of the Dispersions by Electrolytes*, Colloid & Polymer Sci., **258**, pp. 439-446.
- [51] BASILE F., BIAGINI S., FERRARI G., COLLEPARDI M. (1986), *Properties of Cement Mixes Containing Naphthalene Sulfonated Polymers of Different Molecular Weight*, Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. **VI**, pp. 264-268.
- [52] BASILE F., BIAGINI S., FERRARI G. (1987), *Effect of the Gypsum State in Industrial Cements on the Action of Superplasticizers*, Cement and Concrete Research, vol. **17**, pp. 715-722.
- [53] SIMARD M.A., NKINAMUBANZI P.C., JOLICÉUR C., PERRATON D., AÏTCIN P.C. (1993), *Calorimetry, Rheology and Compressive Strength of Superplasticized Cement Pastes*, Cement and Concrete Research, vol. **23**, pp. 939-950.
- [54] PIERRE A., CARQUILLE C., LAMARCHE J.-M., FOISSY A., MERCIER R. (1988), *Adsorption d'un polycondensat d'acide naphthalène sulfonique (PNS) et de formaldéhyde sur le dioxyde de titane*, Cement and Concrete Research, vol. **18**, pp. 18-28.
- [55] PAILLÈRE A.-M., SERRANO J.-J., GRIMALDI G. (1990), *Influence du dosage et du mode d'introduction des superplastifiants sur le maintien de la maniabilité optimale des bétons à hautes performances avec et sans fumées de silice*, Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **170**, nov.-déc., pp. 37-45.
- [56] AIGNESBERGER A., FAH N.L., REY T. (1971), *Melamine Resin Admixture Effect on Strength of Mortars*, Journal of American Concrete Institute, vol. **68**, aug., pp. 608-616.
- [57] RAMACHANDRAN V.S. (1987), *Use of Superplasticizers in Concrete*, II Cemento, vol. **84**, pp. 273-298.
- [58] MASSAZZA F., COSTA U. (1980), *Effect of Superplasticizers on the C₃A Hydration*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **IV**, pp. 529-534.
- [59] SLANICKA S. (1980), *Influence of Water-Soluble Melamine Formaldehyde Resin on Hydration of C₃S, C₃A + CaSO₄, 2H₂O Mixes and Cement Pastes*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. **II**, pp. 161-166.
- [60] SARKAR S.L., AIMIN X. (1992), *Preliminary Study of very Early Hydration of Superplasticized C₃A + Gypsum by Environmental SEM*, Cement and Concrete Research, vol. **22**, pp. 605-608.
- [61] GU P., XIE P., BEAUDOIN J.J., JOLICÉUR C. (1994), *Investigation of the Retarding Effect of Superplasticizers on Cement Hydration by Impedance Spectroscopy and other Methods*, Cement and Concrete Research, vol. **24**, pp. 433-442.
- [62] AÏTCIN P.C., SAKAR S.L., REGOURD M., VOLANT D. (1987), *Retardation Effect of Superplasticizer on Different Cement Fractions*, Cement and Concrete Research, vol. **17**, pp. 995-999.
- [63] SINGH N.B., SINGH A.K. (1989), *Effect of Melment on the Hydration of White Portland Cement*, Cement and Concrete Research, vol. **19**, pp. 547-553.
- [64] SINGH N.B., SARVAHI R., SINGH N.P. (1992), *Effect of Superplasticizers on the Hydration of Cement*, Cement and Concrete Research, vol. **22**, pp. 725-735.
- [65] VERNET C., NOWORYTA G. (1992), *Conductometric Test for Cement-Admixture Systems*, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. **V**, pp. 627-633.
- [66] HANNA E., LUKE K., PERRATON D., AÏTCIN P.C. (1989), *Rheological Behavior of Portland Cement in the Presence of a Superplasticizer*,

Proceedings of the 3th International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Malhotra V.M. ed., ACI SP 119-9, pp. 171-188.

- [67] PIOTTE M., NKINAMUBANZI P.C., SIMARD M.A., DUPUIS M., JOLICŒUR C. (1991), *Physico-Chemical Studies to Elucidate the Function of Superplasticizers in Concrete and the Problems in Superplasticizer-Cement Compatibility*, The Second Canadian Symposium on Cement and Concrete, Vancouver, pp. 310-321, July.
- [68] PAILLÈRE A.-M., BRIQUET Ph. (1980), *Influence des résines de synthèse fluidifiantes sur la rhéologie et la déformation des pâtes de ciment avant et en cours de prise*, Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. III, pp. VI 186-191.
- [69] CHIOCCHIO G., PAOLINI A.E. (1985), *Optimum Time for Adding Superplasticizers to Portland Cement Pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 15, pp. 901-908.
- [70] VERNET C., NOWORYTA G. (1992), *Interaction des adjuvants avec l'hydratation du C₃A : points de vue chimique et rhéologique*, Journée Technique « Les couples ciment/adjuvant », Technodes S.A., Guerville, septembre.
- [71] PAILLÈRE A.M., BUIL M., SERRANO J.J., de LARRARD F. (1987), *High Performances Concretes by Optimization of the Use of Superplasticizers and Steel Fibres*, Proceedings of the International Association for Bridge and Structural Engineering, Symposium Paris-Versailles 2-4 sept., pp. 87-92.
- [72] de LARRARD F. (1988), *Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances*, Thèse de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Rapport de recherche LPC, 149, mars.
- [73] FONTAINE C. (1994), *Le couple ciment/adjuvant : comment résoudre certaines incompatibilités*, 3^e Journée Technique Adjuvants, Technodes SA, Guerville, 29 sept.
- [74] BURK A.A., GAIDIS J.M., ROSENBERG A.M. (1981), *Adsorption of Naphtalene - based Superplasticizers on Different Cements*, presented at the II International Congress on Superplasticizer in Concrete, Ottawa, 23.
- [75] NAWA T., EGUCHI H. (1987), *Effect of Type of Calcium Sulfate on Fluidity of Cement Paste*, Sem. Gijtsu Nenpo, 41, pp. 46-49.
- [76] COLLEPARDI M., RAMACHANDRAN V.S. (1992), *Effect of Admixtures*, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. I, pp. 529-568.
- [77] PAILLÈRE A.-M., ALEGRE R., RANC R., BUIL M. (1985), *Interaction entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments*, Bulletin de liaison des Laboratoire des Ponts et Chaussées, 136, mars-avr., pp. 105-108.
- [78] JOHNSON C.D. (1987), *Admixture-Cement Incompatibility : A Case History*, Concrete International : Design and Construction, vol. 9, 4, pp. 51-60, avril.
- [79] DODSON V.H., HAYDEN T.D. (1989), *Another Look at the Portland cement/chemical Admixture incompatibility Problem*, Cement, Concrete and Aggregates, vol. 11, 1, pp. 52-56.
- [80] RANC R. (1990), *Interactions entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments*, Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, 782, pp. 19-21, janv.
- [81] ROLLET M., LEVY C., CAVAILLES R. (1992), *Evaluation of Compatible-Superplasticizer for the Production of High-Strength Concrete*, Proceedings of the 9th international Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. V, pp. 115-121.
- [82] TAGNIT-HAMOU A., BAALBAKI M., AÏTCIN P.C. (1992), *Calcium Sulphate Optimization in Low Water/Cement Ratio Concretes for Rheological Purposes*, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, vol. V, pp. 21-25.
- [83] TAGNIT-HAMOU A., AÏTCIN P.C. (1993), *Cement and Superplasticizer Compatibility*, World Cement, pp. 38-42, august.
- [84] AÏTCIN P.-C., JOLICŒUR C., MACGREGOR J.G. (1994), *Superplasticizers : How They Work and Why They Occasionally Don't*, Concrete International, pp. 45-52, may.
- [85] MEYER L.M., PERENCHIO W.F. (1979), *Theory of Concrete Slump Loss as Related to the Use of Chemical Admixtures*. Concrete international, pp. 36-43, january.
- [86] de LARRARD F., BOSC F., CATHERINE C., DEFLORENNE F. (1996), *La nouvelle méthode des coulis de l'AFREM pour la formulation des bétons à hautes performances*, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, 202, mars-avr., pp. 61-69.

ABSTRACT

Cement-superplasticizer compatibility in high-performance concretes: a bibliographic synthesis

H.T. HUYNH

The author examined the behaviour of a cement-superplasticizer combination implicating the reactivity of the cement and the effectiveness of the superplasticizer in the formulation of high-performance concretes. The different parameters affecting the rheology of the concretes, mortars and grouts in contact with the superplasticizers (C₃A and K₂O content, mineralogical form of the calcium sulphate, molecular weight of the superplasticizer, type of counter-ion of the superplasticizer, how the superplasticizer is incorporated, etc.) were analysed.

The different cases of concrete-superplasticizer incompatibility mentioned in the literature are described. In most cases, high CaSO₄ content of the cement additive or incorrect batching of the superplasticizer are held responsible.

The compatibility of various cement-superplasticizers can be studied by the « slurry method », which makes it possible to characterize the cement-plasticizer reactions, optimize the choice and batching of superplasticizer for each cement, and control the optimum quantity of calcium sulphate added to the cement.