

**La Rhéologie des Matériaux Cimentaires
(The Rheology of Cementitious Materials)**

by

**Robert J. Flatt
Sika Technology
Zurich, SWITZERLAND**

**Nicos S. Martys
Building and Fire Research Laboratory
National Institute of Standards and Technology
Gaithersburg, MD 20899 USA**

and

**Lennart Bergström
Institute for Surface Chemistry, YKI
Stockholm, SWEDEN**

Reprinted from CIMENTS, BÉTONS, PLÂTRES, CHAUX, N° 867, pp. 48-55, Juin-Juillet 2004.

NOTE: This paper is a contribution of the National Institute of Standards and Technology and is not subject to copyright.

NIST

National Institute of Standards and Technology
Technology Administration, U.S. Department of Commerce

LA RHÉOLOGIE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES*

THE RHEOLOGY OF CEMENTITIOUS MATERIALS*

par / by Robert J. Flatt, Sika (Suisse / Switzerland), Nicos Martys, et / and Lennart Bergström

L'introduction d'une nouvelle génération de dispersants pour béton confère à ce matériau des propriétés d'autocompactage quand il est frais et une grande durabilité ainsi qu'une résistance mécanique élevée quand la prise est achevée. Ces propriétés apportent de nombreux avantages au secteur de la construction, dont les deux plus importants sont la réduction de l'impact de ce secteur industriel sur l'environnement et l'allègement du travail manuel lié à la mise en œuvre du béton par vibration.

The introduction of a new generation of dispersants in concrete allows this material to exhibit self-compacting properties in its fresh state and high durability and mechanical strength in its hardened state. These properties translate into many practical advantages for the construction field. Two of the most important are reducing the ecological impact of this sector of industry and reducing the labor-intensive work associated with placing ordinary concrete by vibration.

L'article qui suit montre que la connaissance de la science colloïdale s'est avérée essentielle dans le développement de la nouvelle génération de dispersants pour béton. En effet, les molécules de polymère utilisées dans ces dispersants sont conçues spécialement pour provoquer une répulsion stérique entre les particules de ciment, en réduisant leur agglomération et en permettant une maniabilité élevée du béton frais avant la prise. Si le lien entre les forces interparticulaires et le comportement rhéologique des pâtes de ciment n'est encore que semi-quantitatif, de récents progrès dans la modélisation de la rhéologie du béton montrent des résultats très prometteurs en termes de traitement des granulats présentant une répartition granulométrique et des formes très variées. Toutefois, une modélisation précise nécessite des données initiales fiables concernant l'interaction du dispersant avec le ciment en cours d'hydratation à

l'échelle moléculaire, identifiée comme un challenge pour la recherche de demain.

INTRODUCTION

C'est par le biais du réseau poreux de la pâte de ciment que les agents chimiques peuvent pénétrer dans le béton et entraîner sa dégradation. En outre, une porosité augmentée de la matrice diminue de façon significative la résistance du béton. A première vue, cela peut suggérer que la solution pour obtenir un béton plus durable est d'ajouter aussi peu d'eau que possible.

Toutefois, si la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation complète est égale à 25-30 % de la masse de ciment, près du double de cette quantité est nécessaire pour obtenir une maniabilité suffisante. C'est à ce stade que les dispersants appelés ici superplastifiants ou additifs superréducteurs d'eau ou HRWRA (*high-range water-reducing admixtures*) entrent en jeu. L'utilisation de ces additifs dans le béton a permis de renforcer leur durabilité, d'augmenter leur résistance et d'améliorer leur maniabilité à un degré impossible à atteindre jusque-là.

AVANTAGES DE L'UTILISATION DES HRWRA DANS LE BÉTON

Les atouts pratiques que le secteur de la construction peut retirer des additifs superréducteurs d'eau sont décrits dans ce chapitre. Les mécanismes grâce auxquels ces avantages sont obtenus en termes de matériaux sont abordés dans les paragraphes suivants.

Béton autonivelant/ autocompactant

Actuellement, il est possible d'optimiser les propriétés du béton frais à l'aide de superplastifiants, afin de combiner une coulabilité élevée, pour de très faibles ajouts d'eau, avec une ségrégation négligeable des particules. Ce type de béton, qui est habituellement appelé béton autocompactant (SCC) ou béton autonivelant (SLC), peut être coulé dans un coffrage à armature métallique sans la main-d'œuvre habituellement associée à la vibration du béton. Au cours des dernières années, l'introduction de SCC a permis de développer des nouvelles technologies de construction. Par exemple, la vitesse de construction de la tour Roppongi Hills Mori à Tokyo (238 mètres de hauteur), est montrée figure 1. Dans ce cas, la structure du bâtiment est faite de tubes métalliques, de 2 mètres de diamètre, remplis de béton pour accroître la stabilité dimensionnelle. L'utilisation de SCC a permis de couler des sections de près de 100 mètres en hauteur, sans ségrégation des granulats due à la gravité.

Avantages écologiques

Les superplastifiants peuvent réduire la porosité du matériau en rendant le béton maniable avec moins d'eau. Cela accroît considérablement la durabilité du béton, qui prolonge la durée de vie de l'infrastructure dans laquelle il est utilisé, réduisant ainsi l'impact écologique du secteur de la construction^[1]. En outre, les superplastifiants permettent aussi de remplacer d'importants volumes de ciment par des matériaux provenant de déchets

* Reproduit et traduit avec l'autorisation de MRS Bulletin (Vol. 29 N° 5 (2004) p. 314-318) par Ciments Bétons Plâtres Chaux

Reproduced and translated by *Ciments Bétons Plâtres Chaux* with permission of MRS Bulletin (Vol. 29 N° 5 (2004) p. 314-318)

industriels comme les laitiers, les cendres volantes, et les fumées de silice, qui réduisent les émissions de CO₂ associés à la production de ciment.

Avantages architecturaux

Le béton, bien qu'il soit relativement bon marché, est unique comme matériau de construction parce qu'il peut être coulé dans différentes formes et tailles. Par ailleurs, comme l'utilisation de superplastifiants améliore la maniabilité et les propriétés mécaniques par réduction d'eau, les architectes peuvent désormais exploiter des modèles complètement nouveaux pour des structures élégantes possédant des capacités portantes normales.

Besoin de prévisibilité et de robustesse

Tous ces atouts stimulent le marché du béton à hautes performances et à maniabilité accrue. Toutefois, étant donné que les exigences augmentent en termes de performance, la fiabilité de conception du mélange devient un aspect plus critique. A cela s'ajoute un besoin croissant de prévisibilité des propriétés du béton et la sélection a priori de ses composants ainsi que leur dosage, afin de répondre aux exigences de conception en minimisant la sensibilité aux variations d'approvisionnement des matériaux.

RHÉOLOGIE DU BÉTON ET RÔLE DES SUPERPLASTIFIANTS

Nature des superplastifiants

L'introduction des superplastifiants dans le béton a été le fruit du hasard. Du noir de charbon avait été ajouté au béton pour changer la couleur de la ligne médiane d'une autoroute à trois voies. Cela a dégradé la maniabilité du béton ; un dispersant a donc été introduit pour contrecarrer l'effet du noir de charbon. Le béton, une fois pris, se caractérisait par des propriétés qui indiquaient que le ciment avait été influencé de manière positive par le dispersant^[2] ; les ouvriers avaient probablement ajouté moins d'eau en raison de la dispersion accrue, et le matériau durci avait montré une résistance supérieure. Il est désormais courant d'utiliser ces additifs pour améliorer la coulabilité et prolonger la durée de travail du béton frais^{[3],[4]}. L'utilisation de la première génération de superplastifiants, par exemple du formaldéhyde de naphtha-

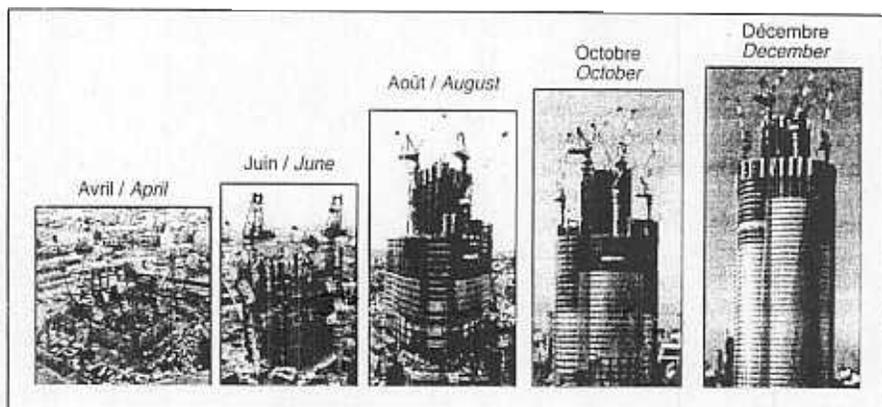


Figure 1 – Images montrant l'évolution de la construction de la tour Roppongi Hills Mori à Tokyo (238 mètres de haut), achevée en 2003. L'utilisation de béton autonivelant a permis de couler des sections de plus de 100 mètres de haut sans séparation des agrégats due à la gravité.

Series of photographs showing the speed of construction of the 238 m high Roppongi Hills Mori Tower in Tokyo (completed in 2003). The use of self-compacting concrete made it possible to cast sections of up to 100 m in height without segregation of the aggregates due to gravity.

lène sulfoné (SNF) et des lignosulfonates modifiés (LSs), a permis d'obtenir des améliorations significatives des propriétés du béton frais ; ils sont d'ailleurs encore largement utilisés. Toutefois, les exigences accrues en matière de performances de coulabilité, de prolongement de la durée de service et de réduction de la porosité du béton ont créé une demande en superplastifiants plus performants.

Mécanismes de dispersion

Les superplastifiants sont adsorbés à l'interface solide-liquide entre les particules et la phase aqueuse. Ils y établissent une force répulsive entre les particules, réduisant ou éliminant ainsi l'adhésion entre les particules voisines^[4]. Les forces d'attraction entre les grains de ciment, la fumée de silice, les cendres volantes et les particules de laitier peuvent être dues aux forces de van der Waals^[5], aux forces électrostatiques (forces de corrélation ioniques [Pellenq et van Damme, 2004]) ou à des inhomogénéités dans les charges de surface.

Le terme de stabilisation électrosterique est souvent utilisé pour décrire la façon dont les superplastifiants jouent le rôle de dispersants. La stabilisation électrosterique combine une répulsion électrosterique à double couche et une répulsion stérique, où l'importance relative des différentes contributions est étroitement liée au profil de densité du segment polymère à l'interface, à la densité de charge du polymère et à la force ionique de la solution. Pour empêcher que les particules ne se rapprochent les unes des

autres, cette force doit être d'une portée suffisante. Dans les systèmes cimentaires, où la force ionique est élevée (~0,1 mol/l), la force électrostatique seule ne suffit pas. On suppose donc que l'augmentation de l'épaisseur de la couche de superplastifiants adsorbés devrait améliorer leur performance rhéologique dans ces systèmes^{[6], [7]}. On peut obtenir ce résultat à l'aide de superplastifiants en peigne dans lesquels l'adsorption est contrôlée par la teneur en ions de la chaîne principale ; la couche stérique est alors renforcée par le greffage sur la chaîne principale de chaînes latérales non adsorbantes et qui se prolongent dans la solution lorsque le polymère s'adsorbe (voir figure 2).

Microscopie atomique (AFM) pour tester les propriétés des polymères adsorbés

Il ressort de la discussion précédente que la conformation adsorbée des superplastifiants est un facteur important de leur efficacité de dispersion. Bien que des méthodes de calcul, comme la dynamique moléculaire, puisse faciliter la compréhension de ces phénomènes à long terme, il est actuellement plus pratique de mesurer l'interaction entre les surfaces revêtues de superplastifiants directement dans les conditions d'une solution. La méthode de la microscopie atomique (AFM) pour mesurer les forces de surface a été utilisée pour la première fois par Ducker et al^[8]. Ils ont fixé une particule sphérique à l'extrémité du levier et ont obtenu une courbe force-déplacement à partir de la déviation du levier, en fonction de la séparation entre les surfaces. Cette

méthode multi-applications a été récemment étendue aux particules sphériques de MgO[9], [10], qui ont une chimie de surface similaire à celle du ciment, mais offrent l'avantage d'une réactivité moindre en présence d'eau[11].

La figure 3 montre les résultats de mesure de la force directe entre l'échantillon de MgO sphérique fixé au levier et un substrat de MgO plat plongé dans un milieu aqueux de pH 10[12]. On a observé que l'interaction est répulsive dans un électrolyte monovalent simple (KCl), qui peut probablement être lié à la charge positive des surfaces de MgO (voir la figure 3a) et à de faibles forces d'attraction de van der Waals. Toutefois, l'addition de calcium a créé une force attractive entre les surfaces, qui peut découler des forces de corrélation ionique.

L'ajout d'un copolymère en peigne à chaîne principale chargée négativement et portant des chaînes latérales greffées d'oxyde de polyéthylène (PEO) d'une longueur relativement limitée (PCP1) a permis d'obtenir une répulsion plus élevée entre les surfaces (voir figure 3b). Aucune attraction n'a été observée, même dans un électrolyte riche en calcium. L'ajout d'un copolymère en peigne doté d'une chaîne principale identique à PCP1, mais avec des chaînes latérales PEO nettement plus longues (PCP4), permet d'obtenir une répulsion de plus longue portée entre les particules (voir figure 3c).

De plus, l'effet de ce polymère est relativement peu influencé par la nature du polyélectrolyte. Cela indique que la répulsion stérique prédomine ; on peut même se faire une idée de l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface. Ces résultats sont actuellement utilisés pour concevoir les superplastifiants avec une structure optimale et peuvent également être utilisés pour des estimations réalistes des forces interparticulaires dans des simulations à grande échelle de la rhéologie des suspensions de particules, comme décrit au chapitre "Interactions entre les particules/ seuil d'écoulement."

Rôle de la répartition granulométrique

Bien que l'ajout de superplastifiants améliore nettement la rhéologie du béton grâce à la dispersion des particules fines, la nature granulaire du béton ne doit pas être mise de côté[13]. Le béton contient des particules de types différents, couvrant plusieurs ordres de grandeur en taille (de ~50 nm pour la fumée de silice

à ~50 mm pour les plus gros granulats). La rhéologie peut ainsi être améliorée grâce à un classement granulométrique et un dosage des composants plus judicieux[14], [15].

Incompatibilités

Bien que les mécanismes de dispersion puissent sembler bien connus en général, de nombreuses questions demeurent non résolues, en particulier, l'incompatibilité ciment-superplastifiant[3]. Ce concept fait référence aux combinaisons spécifiques de ciment et de superplastifiants qui affichent des propriétés rhéologiques médiocres sauf si l'on ajoute des quantités excessives de polymère, ou pour lesquelles l'effet de dispersion est extrêmement court. Ces incompatibilités sont dues à la

réactivité du ciment et, en particulier, aux phases d'aluminat de calcium, qui ont la réaction initiale la plus forte en présence d'eau. L'influence de la chimie du ciment sur les performances des superplastifiants est bien établie[4], [16] et attribuée en partie à l'intercalation des superplastifiants dans les produits d'hydratation[17]. Le polymère intercalé n'est plus disponible pour les besoins de dispersion, ce qui diminue l'efficacité[18]. Dans d'autres cas, l'efficacité de certains polycarboxylates peut être amoindrie en raison de la concurrence d'adsorption des ions sulfate[19].

MODÉLISATION

Une simulation détaillée de la rhéologie du béton, expliquant le déplacement du

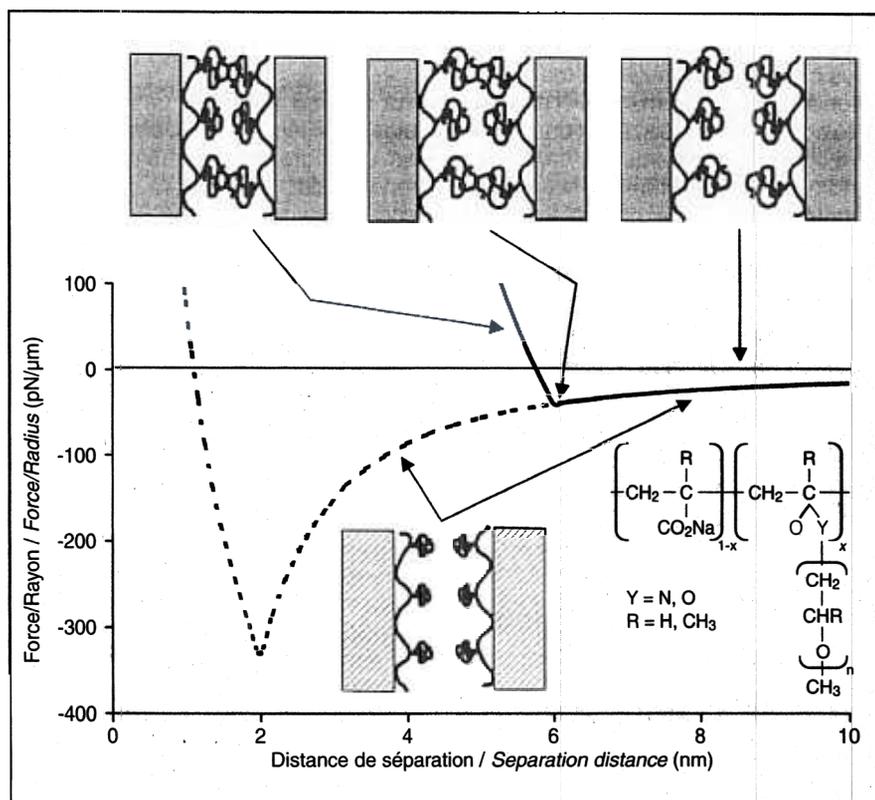


Figure 2 – Représentation schématique de la force entre deux surfaces avec copolymères en peigne adsorbés, en fonction de la distance de séparation. La répulsion stérique empêche les interactions de van der Waals de développer une puissante force d'attraction (valeurs négatives). La partie supérieure du schéma montre (de droite à gauche) la surface avant, au début et pendant le chevauchement des couches adsorbées, conduisant à une interruption du développement des forces de van der Waals grâce à répulsion stérique. La ligne en pointillés représente une couche plus fine qui est indiquée avant chevauchement couche sur couche dans la partie inférieure de l'illustration. Les formules en bas à droite donnent la formulation générale de ce type de copolymère en peigne.

Schematic illustration of the force between two surfaces with adsorbed comb-like copolymers, as a function of separation distance. Steric repulsion prevents van der Waals interactions from developing strong attractive forces (negative values). Schematic illustrations (top) show surfaces (from right to left) before, at the onset, and during the overlap of their adsorbed layers, leading to steric hindrance that overcomes the van der Waals force. The dashed line in the graph is for a thinner adsorbed layer, which is shown before overlap-upon-layer-overlap in the lower illustration. The structure inset at lower right gives the generic composition of such comb-type copolymers.

ciment, du sable et des granulats, est impossible avec les ordinateurs actuels. Pour résoudre le problème de calcul posé par la variété des granulométries des particules de béton, une approche multi-échelles ou d'homogénéisation est utilisée. Les phénomènes sont modélisés à une échelle de longueur caractéristique pour déterminer une propriété moyenne, qui est ensuite utilisée comme donnée initiale dans une simulation à une échelle plus grossière. Si, par exemple, la viscosité d'un mortier peut être déterminée par simulation ou par l'expérience, cette viscosité peut être utilisée comme donnée initiale pour déterminer celle du béton. Cette approche pose certains problèmes, principalement liés à l'agglomération^[20]. Néanmoins, à des taux de cisaillement suffisamment élevés, l'évolution d'un système agglomérant est similaire à celle d'un système non agglomérant. Pour les matériaux cimentaires qui montrent un comportement de Bingham (relation linéaire entre la contrainte et le taux de cisaillement), la viscosité plastique est le paramètre rhéologique le plus significatif, et la pente des courbes d'écoulement obtenues expérimentalement peut être comparée à celles des simulations.

Modèle de suspensions basé sur la dynamique des particules à dissipation

Bien qu'il existe certaines solutions analytiques décrivant les propriétés rhéologiques de suspensions simples (par exemple pour les suspensions très diluées), la compréhension de l'écoulement de suspensions plus complexes, comme les suspensions de matériaux cimentaires, les suspensions concentrées, et les suspensions composées de particules de différentes tailles ou de particules en interaction, reste un défi. Une difficulté majeure, dans la modélisation de fluides complexes comme les suspensions, demeure dans le suivi des limites entre le fluide et les phases solides. Une méthode de calcul prometteuse, appelée dynamique dissipative des particules (DPD)^[21], a récemment été développée pour modéliser les fluides complexes. La DPD peut en effet offrir des avantages par rapport à d'autres méthodes CFD (*Computational Fluid Dynamics*) parce qu'elle peut décrire des frontières mobiles sans avoir besoin de remailler le domaine de calcul^[22].

A la surface, le DPD paraît similaire à un algorithme de dynamique moléculaire^[23], où les particules, soumises à des forces

interatomiques, se déplacent suivant les lois de Newton. Toutefois, les particules en DPD ne sont pas atomistiques, mais fournissent une représentation mésoscopique de la suspension. Les interactions entre les particules sont décrites par trois classes de forces : conservatrice, dissipative, et aléatoire. La force conservatrice est une force centrale, qui peut être dérivée d'un certain potentiel. La force dissipative est proportionnelle à la différence de vitesse entre les particules ; elle agit pour ralentir leur déplacement relatif, produisant ainsi un effet visqueux. La force aléatoire, habituellement basée sur un bruit aléatoire gaussien, facilite la reproduction de la température du système tout en produisant un effet visqueux. Enfin, il a été montré que les équations DPD peuvent expliquer le comportement hydrodynamique correspondant aux équations Navier-Stokes^[24], ^[25]. Pour modéliser une inclusion à corps rigide dans un fluide, un emplacement est assigné à un sous-ensemble de particules DPD, de manière qu'elles s'approchent de la forme de l'objet^[26]. Le déplacement de ces particules est ensuite contraint, si bien que leurs positions relatives ne changent jamais. La force et le couple totaux sont déterminés à partir des interactions des particules DPD, et le corps rigide se déplace suivant les équations d'Euler.

Les matériaux à base de ciment sont habituellement composés de particules dont les formes et les granulométries sont très différentes. La figure 4 montre quelques exemples types. La figure 4a représente un système de sphères polydispersé, qui pourrait correspondre à un béton composé de granulats alluvionnaires, généralement plus ronds et plus lisses que la plupart des granulats. La figure 4b est basée sur des images réalistes de granulats acquis par microtomographie au rayon X d'un granulats broyé.

Les images tomographiques des granulats peuvent être analysées pour leurs propriétés géométriques en construisant une représentation harmonique sphérique de leur forme^[27]. Une fois que les images des granulats ont été incorporées dans le code, il est possible de déterminer la viscosité du système complet par rapport à la viscosité du fluide de la matrice pour un taux de cisaillement donné. Jusqu'à présent, on a observé une bonne correspondance avec les études expérimentales de la viscosité plastique du béton frais, dont la composition en granulats est similaire à celle utilisée dans les simulations^[28] (voir figure 5).

INTERACTIONS PARTICULES / SEUIL D'ÉCOULEMENT

Une étude est actuellement menée sur l'incorporation des interactions entre les particules expliquant l'agglomération des particules de ciment. Par exemple, en incluant une approximation de la force d'attraction de van der Waals prévue dans les systèmes cimentaires^[5], il est possible de produire un comportement de type Bingham dans notre suspension. Pour modéliser la répulsion stérique de couches denses, où l'interpénétration est faible avant que la force de van der Waals soit contrecarrée, une distance de coupure est introduite à une séparation proche. Bien que des modèles plus sophistiqués doivent être développés, les résultats de ces examens préliminaires sont encourageants. Enfin, on espère qu'il sera possible d'utiliser les données conformationnelles des superplastifiants adsorbés par AFM dans le cadre de ces prévisions.

CONCLUSIONS

Dans cet article, deux aspects de la rhéologie du béton ont été mis en perspective : l'agglomération des plus fines particules et le rôle des dispersants pour contrer cette agglomération d'une part, et la nature granulaire du béton et le rôle des répartitions granulométriques sur les propriétés rhéologiques du béton d'autre part. L'étude des deux aspects a conduit à des progrès significatifs dans la technologie du béton, créant des attentes sur ses propriétés et éclairant des questions sur la robustesse. Il existe donc des besoins croissants pour prévoir les propriétés du béton et leurs variations. Dans ce contexte, la modélisation joue un rôle phare. Le travail présenté laisse apparaître des résultats prometteurs et une aptitude à prendre en compte les formes tridimensionnelles de particules. Tandis que de bonnes prévisions ont été obtenues concernant la viscosité plastique, un effort reste à faire pour obtenir la mesure précise du rôle du seuil d'écoulement. En fin de compte, le modèle devrait utiliser l'information de structure concernant la molécule superplastifiante pour évaluer correctement les forces interparticulaires. De tels outils permettront non seulement un meilleur usage des matériaux existants mais aideront également les fabricants d'adjuvants à concevoir des superplastifiants avec de meilleures performances et une robustesse améliorée. L'utilité et la capacité de

BENEFITS OF USING HRWRAS IN CONCRETE

In this section, the practical advantages to the construction sector of using high-range water-reducing admixtures are outlined. The mechanisms by which these advantages are achieved in materials terms are discussed in the following sections of this article.

Self-leveling / self-compacting concrete

Nowadays, it is possible to optimize the properties of fresh concrete with the use of superplasticizers to combine a high flowability at very low additions of water with negligible segregation of the particles. This type of concrete, which is usually referred to either as self-compacting concrete (SCC) or self-leveling concrete (SLC), can be cast into a frame of reinforced steel without the need for the labor-intensive vibration usually associated with concrete placing. The introduction of SCC in the last few decades has enabled the development of new construction technologies. For example, the speed of construction of the 238 metres-high Roppongi Hills Mori Tower in Tokyo is illustrated in figure 1. In this case, the building structure consists of steel tubes, 2 metres in diameter, which were filled with concrete to increase dimensional stability. The use of SCC made it possible to cast sections of up to 100 metres in height without segregation of the aggregates due to gravity.

Ecological benefits

Superplasticizers are able to reduce the porosity of the final material by allowing the concrete to become workable with less water. This greatly enhances the durability of the concrete, which extends the life cycle of the infrastructure in which it is used, thereby reducing the ecological impact of the construction sector^[1]. Furthermore, superplasticizers also make it possible to substitute substantial volumes of cement with industrial-waste materials such as slag, fly ash, and silica fume, which reduces the CO₂ emissions associated with cement production.

Architectural benefits

Concrete, while relatively inexpensive, is unique as a building material because it can be cast in a wide variety of shapes and sizes. Furthermore, because the use of superplasticizers improves workability and mechanical properties through

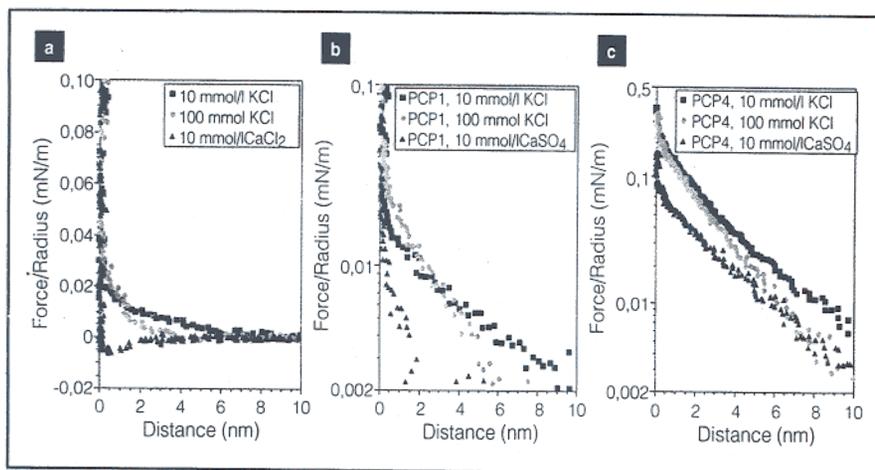


Figure 3 – Résultats des essais de forces atomiques en mode de sonde colloïdale entre surfaces MgO au pH de 10 : (a) sans superplastifiant, (b) en présence de PCP1 (courtes chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène) et (c) en présence de PCP4 (chaînes latérales plus longues de PEO). Les erreurs de mesure se situent environ à 5 µN/ml^[13].

Atomic force microscopy colloidal probe results between MgO surfaces at pH 10: (a) without superplasticizer, (b) in the presence of PCP1 [short side chains of poly(ethylene oxide)], and (c) in the presence of PCP4 (longer side chains of PEO). The errors on such measurements are about 5 µN/ml^[13].

prévision des modèles améliorera grandement notre compétence pour quantifier les forces interparticulaires et pour formuler des modèles multi-échelles. À long terme, pour définir clairement la rhéologie du ciment, la prise en compte d'autres caractéristiques telles que la réactivité du ciment et la perturbation de l'efficacité des dispersants à cause de l'intercalation ou de l'adsorption concurrentielle d'autres espèces sera nécessaire.

In this article, it will be shown that knowledge of colloidal science has proven essential in the development of this new generation of dispersants for concrete. Indeed, the polymer molecules used in these dispersants are specifically designed to induce steric repulsion between cement particles, reducing their agglomeration and allowing high workability of fresh concrete prior to setting. While the linkage between interparticle forces and the rheological behavior of cement pastes is still only semiquantitative, recent advances in the modeling of concrete rheology show very promising results in terms of handling aggregates with a wide distribution of particle sizes and shapes. However, accurate modeling requires reliable input on the interaction of the dispersant with the hydrating cement at the molecular level, which is identified as a future research challenge.

INTRODUCTION

When explaining what concrete is to students, the analogy to baking a fruitcake turns out to be quite useful. Both "materials" contain solid inclusions (aggregates in concrete, versus fruit or nuts in a fruitcake) and a binder (cement versus dough). In both cases, the consistency of the "batter" may be improved by adding water, and as a result, the porosity of the final product is increased. While in the case of fruitcake this porosity may be an advantage, particularly if the recipe calls for soaking the cake with brandy or kirsch after baking, it can prove catastrophic to the durability of concrete. Indeed, it is through the porous network of the cement paste that chemical agents can enter concrete and cause its degradation. Furthermore, increased porosity of the matrix significantly decreases concrete strength. At first glance, this may suggest that the solution for a more durable concrete is simply to add as little water as possible.

However, while the amount of water required for complete hydration is ~25-30% of the cement mass, about twice this amount is needed to achieve sufficient workability. This is where dispersants, referred to in this field as superplasticizers or high-range water-reducing admixtures (HRWRAs) come into play. Indeed, the introduction of such admixtures in concrete has enhanced the durability, increased the strength, and improved the workability to levels that previously were unattainable.

water reduction, architects can now exploit completely new designs for elegant structures with normal load-bearing capacities.

Need for predictability and robustness

The benefits mentioned here produce a market drive for higher-performance concrete with enhanced workability. However, as performance requirements rise, the robustness of the mix design becomes a more critical issue. This brings with it a growing need for predictability in concrete properties and the a priori selection of concrete components as well as their proportioning, in order to match the requirements of the design while minimizing sensitivity to variations in materials supply.

CONCRETE RHEOLOGY AND THE ROLE OF SUPERPLASTICIZERS

Nature of superplasticizers

The original introduction of superplasticizers into concrete was accidental. Carbon black had been added to concrete to change the color of the center line of a three-lane highway. In doing so, the concrete had poor workability, and a dispersant was introduced to counter the effect of the carbon black. The resulting hardened concrete showed properties that indicated that the cement had been positively affected by the dispersant[2]; the workers probably had added less water because of the enhanced dispersion, and thus higher strength was obtained in the hardened material. It is now common practice to use these additives to improve the flowability and extend the working time of fresh concrete.[3],[4]. The use of the first generation of superplasticizers-for example, sulfonated naphthalene formaldehyde (SNF) and modified lignosulfonates (LSs)-resulted in significant improvements in the properties of fresh concrete, and they are still widely used. However, increasing demands for better flowability, extended working time, and a reduction in concrete porosity have created a need for superplasticizers with improved performance.

Dispersion mechanisms

Superplasticizers adsorb at the solid-liquid interface between the particles and the aqueous phase. There, they impart

a repulsive interparticle force, thus reducing or eliminating adhesion between particles in close proximity[4]. The attractive forces between the cement grains, silica fume, fly ash, and slag particles may originate from van der Waals[5] or electrostatic forces (ion correlation, see the article by Pellenq and Van Damme in this issue), or from surface-charge inhomogeneities. The term electrosteric stabilization is often used to describe how superplasticizers act as dispersants. Electrosteric stabilisation is a combination of an electrostatic double-layer repulsion and a steric repulsion, where the relative importance of the respective contributions is closely related to the polymer segment density profile at the interface, the charge density of the polymer, and the ionic strength of the solution. To prevent particles from coming into close proximity with each other, this force must be sufficiently long-range. In cementitious systems, where the ionic strength is high (~0.1 mol/l), electrostatics alone do not suffice. Thus, it is expected that extending the layer thickness of adsorbed superplasticizers should improve their rheological performance in such systems[6], [7]. This may be achieved with comb-type superplasticizers in which adsorption is driven by the ionic content of the backbone and the steric layer is enhanced by grafted nonadsorbing side chains that extend into the solution (see figure 2).

AFM for probing properties of adsorbed polymers

From the previous discussion, it is clear that an important factor in the dispersion

efficiency of superplasticizers is their adsorbed conformation. While computational methods such as molecular dynamics may provide insight into such phenomena in the long term, it is currently more practical to measure the interaction between superplasticizer-coated surfaces directly in relevant solution conditions. The atomic force microscopy (AFM) method for measuring surface forces was first used by Ducker et al[8]. They attached a spherical particle at the tip of the cantilever and obtained a force-displacement curve from the deflection of the cantilever as a function of intersurface separation. This versatile method was recently extended to spherical MgO particles[9], [10], which have a similar surface chemistry as cement but have the advantage of being much less reactive when subjected to water[11].

Fig. 3 shows the results from direct force measurements between a spherical MgO probe attached to the cantilever and a flat MgO substrate immersed in an aqueous media at pH 10[12]. It was found that the interaction is repulsive in a simple monovalent electrolyte (KCl), which probably can be related to the positive charge on the MgO surfaces (see fig. 3a) and low attractive van der Waals forces. However, the addition of calcium resulted in an attraction between the surfaces that may originate from ion correlation forces, as described in the article by Pellenq and Van Damme in this issue. The addition of a comb-like copolymer having a negatively charged backbone with grafted poly(ethylene oxide) (PEO) chains of a relatively short length (PCP1) resulted in a stronger repulsion between the surfaces

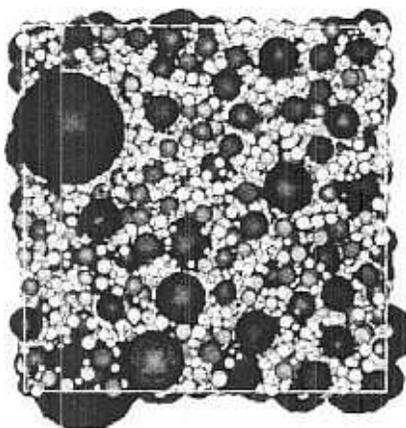


Figure 4 – Exemples de systèmes du béton (a) sphères polydispersées correspondant à un béton composé granulats alluvionnaires généralement plus ronds et plus lisses que la plupart des granulats, (b) modèle basé sur une image tridimensionnelle de particules virtuellement réalistes, acquises par microtomographie au rayon X de granulats broyés

Example of concrete systems: (a) system of polydisperse spheres, corresponding to a concrete composed of riverbed aggregates, which are usually rounder and smoother than most aggregates; (b) model based on three-dimensional images of realistically shaped particles, acquired by x-ray microtomography of crushed aggregates.

(see fig. 3b). No attraction was observed, even in a calcium-rich electrolyte. Addition of a comb-like copolymer having an identical backbone to PCP1 but with PEO side chains of a much longer length (PCP4) results in a interparticle repulsion that is much more long-range (see fig. 3c). In addition, the effect of this polymer is influenced relatively little by the nature of the polyelectrolyte. This indicates that the steric repulsion is dominating and we can even get an indication of the thickness of the adsorbed layer on the surface. These results are currently being used in the design of superplasticizers with an optimal structure and can also be used for realistic estimates of the interparticle forces in larger-scale simulations of the rheology of particulate suspensions, as described in the section on "Interparticle Interactions/ Yield Stress."

Role of particle size distribution

While the addition of superplasticizers greatly improves concrete rheology through dispersion of the finer particles, the granular nature of concrete must not be overlooked^[13]. Concrete contains particles of different types, spanning several orders of magnitude in size (~50 nm for silica fume to ~50 mm for the largest aggregates). Thus, rheology may be improved by better grading and proportioning of the components^{[14], [15]}.

Incompatibilities

While dispersion mechanisms appear well understood in general terms, many details remain unresolved, in particular, cement-superplasticizer incompatibility^[3]. This term refers to specific combinations of cement and superplasticizers that show poor rheological properties unless excessive amounts of polymer are added, or for which the duration of the dispersion effect is extremely short. These incompatibilities arise from the reactivity of cement and in particular from the calcium aluminate phases, which have the strongest initial reaction in the presence of water. The influence of the cement chemistry on superplasticizer performance is well established^{[4], [16]} and is attributed in part to the intercalation of the superplasticizers into hydration products^[17]. The intercalated polymer is lost for dispersion purposes and this decreases efficiency^[18]. In other cases, the efficiency of some polycarboxylates can be lowered because of competitive adsorption from sulfate ions^[19].

MODELING

A detailed simulation of concrete rheology, accounting for the motion of the cement, sand, and aggregates, is impossible on present-day computers. To solve the computational problem of the broad span of particle sizes in concrete, a multiscale or homogenization approach is used. Phenomena are modeled at a characteristic length scale to determine an average property, which is then used as an input in a simulation at a coarser scale. For example, if the viscosity of a mortar can be determined by simulation or experiment, that

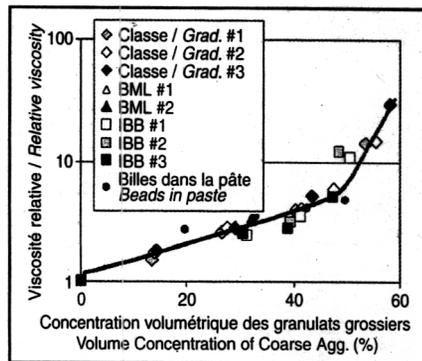


Figure 5 – Comparaison de valeurs de viscosité plastique relative à partir d'une simulation de granulats grossiers et mesure expérimentale utilisant différents rhéomètres de béton. Les classes #1, #2, et #3 correspondent à celles de granulats sphériques utilisés dans la simulation par ordinateur. BML est un rhéomètre à béton coaxial; IBB est un rhéomètre à béton à palettes et le terme "billes dans la pâte" correspond aux mesures de billes en verre dans le ciment utilisant un rhéomètre à plaques parallèles. La ligne pleine est tracée comme une référence visuelle^[28].

Comparison of relative plastic-viscosity values from a simulation of coarse aggregate gradings and experimental measurements using different concrete rheometers. In the figure, Grad. #1, #2, and #3 correspond to gradations of spherical aggregates used in the computer simulation. BML is a coaxial concrete rheometer, IBB is a vane concrete rheometer, and "beads in paste" corresponds to measurements of monosized glass beads in a cement paste using a parallel plate rheometer. The solid line is included as a guide for the eye^[28].

viscosity can be used as an input to determine the viscosity of concrete. There are problems with this approach, mainly linked to agglomeration^[20]. However, at sufficiently high shear rates, the evolution of an agglomerating system is similar to that of a non-agglomerating system. For cementitious materials that exhibit a Bingham behavior (a linear relation between shear stress and shear rate), plastic viscosity is the most relevant rheological parameter,

and the slope of experimental flow curves can be compared to those of simulations.

Suspensions model based on dissipative particle dynamics

While some analytical solutions describing the rheological properties of simple suspensions exist (e.g., for very dilute suspensions), understanding the flow of more complex suspensions like cement-based materials- dense suspensions and suspensions composed of particles with different shapes or particles that interact-remains a challenge. A major difficulty in modeling complex fluids like suspensions is the tracking of boundaries between the fluid and solid phases. Recently, a promising new computational method called dissipative particle dynamics (DPD)^[21] has been developed for modeling complex fluid systems. Indeed, DPD may have advantages over other computational fluid dynamics methods because it can describe moving boundaries without requiring regriding of the computational domain^[22]. On the surface, DPD looks similar to a molecular dynamics algorithm^[23], where particles, subject to interatomic forces, move according to Newton's laws. However, the particles in DPD are not atomistic but instead are a mesoscopic representation of the suspension. The interactions between the particles are described by three classes of forces: conservative, dissipative, and random. The conservative force is a central force, derivable from some potential. The dissipative force is proportional to the difference in velocity between particles and acts to slow down their relative motion, producing a viscous effect. The random force (usually based on a Gaussian random noise) helps reproduce the temperature of the system while producing a viscous effect. Finally, it has been shown that DPD equations can account for hydrodynamic behavior consistent with the Navier-Stokes equations^{[24], [25]}. To model a rigid-body inclusion in a fluid, a subset of the DPD particles are initially assigned a location in space such that they approximate the shape of the object^[26]. The motion of these particles is then constrained so that their relative positions never change. The total force and torque are determined from the DPD particle interactions, and the rigid body moves according to the Euler equations. Cement-based materials are usually composed of particles with a broad shape and size distribution. Figure 4 shows some typical examples. Figure 4a is a system of polydisperse spheres that could correspond to a concrete composed of riverbed aggregates, which are usually rounder and

smoother than most aggregates. Figure 4b is based on realistic images of aggregates acquired by x-ray microtomography of a crushed aggregate. The tomographic images of aggregates can be analyzed for their geometrical properties by constructing a spherical harmonic representation of their shape^[27]. Once the aggregate images are incorporated into the code, we can determine the viscosity of the total system relative to the matrix fluid viscosity for a given shear rate. So far, we have found good agreement with experimental studies of the plastic viscosity of fresh concrete having an aggregate composition similar to that used in the simulations^[28] (see figure 5).

INTERPARTICLE INTERACTIONS/YIELD STRESS

We are currently investigating the incorporation of interparticle interactions that account for agglomeration of cement particles. For example, by including an approximation to the attractive van der Waals force expected in cementitious systems,⁵ it is possible to produce a Bingham-like behavior in our suspension. To model the steric hindrance of dense layers, where interpenetration is low before the van der Waals force is counteracted, a cutoff distance is introduced at close separation. While more refined models need to be developed, the results of these preliminary investigations are encouraging. Ultimately, we expect to be able to use conformational data of adsorbed superplasticizers from AFM within such predictions.

CONCLUSIONS

In this article, we have highlighted two key aspects of concrete rheology: the agglomeration of the finer particles and the role of dispersants to counter this agglomeration and the granular nature of concrete and the role of particle size distributions on the rheological properties of concrete. Mastering both aspects has led to significant progress in concrete technology, raising expectations for concrete properties and highlighting questions of robustness. Consequently, there is an increased need for predicting concrete properties and their variation. In this context, modeling can play a crucial role. The work presented shows promising results in its ability to account for the three-dimensional shapes of particles. While good predictions of plastic viscosity have been obtained, more work

Bibliographie / References

[1] P.K Mehta, in Proc. of the 6th CANMET/ACI International Conference on fly-ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, Vol. 1, edited by V.M. Malhotra (American Concrete Institute, Detroit, 1998) p. 1

[2] V.H. Dodson, *Concrete admixtures* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990)

[3] P.C. Aitcin, C. Jolicoeur, and J.G. MacGregor, *Concr. Int.* 16 (5) (1994) p. 45

[4] V.S. Ramachandran, V.M. Malhotra, C. Jolicoeur, and N. Spiratos, *Superplasticizers: Properties and Applications in concrete*, Canmet Publication MTL 97-14 (Canmet, Ottawa, 1998)

[5] R.J. Flatt, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) p. 399

[6] R.J. Flatt, in *Polymers in particulate systems: properties and applications*, edited by V.A. Hackley, P. Somasundaran, and J.A. Lewis (Marcel Dekker, New York, 2001) p. 247

[7] J.A. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Morissette, and J.F. Young, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) p. 1905

[8] W.A. Ducker, T.J. Senden, and R.M. Pashley, *Nature* 353 (1991) p. 239

[9] A. Kauppi, P.F.B. Banfill, P. Bowen, L. Galmiche, Y.F. Houst, F. Lafuma, U. Mäder, F. Perche, B.G. Petersen, K. Reknes, I. Schober, A. Siebold, and D. Swift, in Proc. 11th Int. Congr. on the chemistry of cement, Vol. 2, edited by G. Grieve and G. Owen (Cement Association of Canada, Ottawa, 2003) p. 528

[10] A. Kauppi, K.M. Andersson, and L. Bergström, *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe afm technique*, *Cem. Concr. Res.* submitted for publication

[11] R.J. Flatt, Y.F. Houst, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, U. Maeder, and T.A. Bürge, in Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf. on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, edited by V.M. Malhotra (American Concrete Institute, Detroit, 1997) p. 743

[12] H.G. Pedersen, *Particle interactions: An AFM study of colloidal systems*, PhD thesis, Technical University of Denmark, 1998

[13] H. Van Damme, S. Mansoutre, P. Colombet, C. Lesaffre, and D. Picart, *C.R. Physique* 3 (2002) p. 229

[14] T.C. Powers, *The Properties of fresh concrete* (John Wiley & Sons, New York, 1968)

[15] F. de Larrard, *Concrete mixture proportioning: A Scientific Approach* (E&FN Spon, London, 1999)

[16] D. Bonen and S.L. Sarkar, *Cem. Concr. Res.* 25 (1995) p. 1423

[17] V. Femon, A. Vichot, N. Le Goanvic, P. Colombet, F. Corazza, and U. Costa, in Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf. on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, edited by V.M. Malhotra (American Concrete Institute, Detroit, 1997) p. 225

[18] R.J. Flatt and Y.F. Houst, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) p. 1169

[19] K. Yamada and S. Hanehara, *Concr. Sci. and Eng.* 3 (2001) p. 135

[20] R.J. Flatt, *Towards a prediction of superplasticized concrete rheology*, *Mater. and Struct.* in press

[21] P.J. Hoogerbrugge and J.M.V.A. Koelman, *Europhys. Lett.* 19 (1992) p. 155

[22] R. Peyret and D. Taylor, *Computational Methods for fluid flow* (Springer-Verlag, New York, 1983)

[23] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987)

[24] P. Español and P. Warren, *Europhys. Lett.* 30 (1995) p. 191

[25] C. Marsh, G. Backx, and M.H. Ernst, *Europhys. Lett.* 38 (1997) p. 441

[26] J.M.V.A. Koelman and P.J. Hoogerbrugge, *Europhys. Lett.* 21 (1993) p. 363

[27] E.J. Garboczi, *Cem. Conc. Res.* 32 (2002) p. 1621

[28] C. Ferraris and N. Martys, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 108 (2003) p. 229

is needed to accurately measure the role of yield stress. Ultimately, the model should use structural information about the superplasticizer molecule to properly evaluate interparticle forces. Such tools will not only allow better use of existing materials but will also help admixture producers design superplasticizers with better performance and enhanced robustness. The utility and predictive capability

of the models will improve with further advances in our ability to quantify interparticle forces and formulate multiscale models. In the long term, to properly describe cement rheology, the inclusion of other features such as the reactivity of cement and the perturbation of dispersant efficiency through intercalation or adsorption competition from other species needs to be taken into account. ■