



HAL
open science

Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques

Joumana Yammine

► **To cite this version:**

Joumana Yammine. Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques. Matériaux. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2007. Français. NNT : . tel-00482782

HAL Id: tel-00482782

<https://theses.hal.science/tel-00482782v1>

Submitted on 11 May 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ENSC - 2007 - N°81



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN**

Présentée par
Joumana YAMMINE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

Domaine :
MÉCANIQUE - GÉNIE MÉCANIQUE - GÉNIE CIVIL

Sujet de la thèse :
Rhéologie des bétons fluides à hautes performances : relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 5 décembre 2007 devant le Jury composé de :

J.P. OLLIVIER	Président du Jury
C. LANOS	Rapporteur
A. LOUKILI	Rapporteur
D. LOOTENS	Examineur
M. GUÉRINET	Examineur
M. CHAOUCHE	Co-encadrant
M. MORANVILLE	Directrice de thèse
N. ROUSSEL	Invité

Laboratoire de Mécanique et Technologie
ENS Cachan/CNRS UMR 8535/Université Paris 6/UniverSud Paris
61, avenue du Président Wilson, F-94235 CACHAN CEDEX

Remerciements

Ces trois années de thèse nées d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique et Technologie de l'École Normale Supérieure de Cachan, Eiffage Construction et la Fédération Nationale des Travaux Publics, ont été particulièrement enrichissantes tant par l'ouverture au monde scientifique et industriel, que par la possibilité et le plaisir de travailler avec des chercheurs de divers laboratoires.

Je tenais tout d'abord à exprimer mes plus vifs remerciements à Jean-Pierre Ollivier pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je suis également très reconnaissante envers Christophe Lanos qui a accepté d'être rapporteur de ce travail de recherche. Je le remercie également pour sa grande sympathie manifestée lors de nos rencontres aux congrès de rhéologie. Je tiens aussi à remercier Ahmed Loukili pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et pour ses remarques pertinentes. J'adresse encore tous mes remerciements à Didier Lootens pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Je remercie également Mohend Chaouche pour son encadrement durant les premières années de la thèse.

Je tiens aussi à remercier Michel Guérinet, Directeur Scientifique à Eiffage Construction, pour avoir suivi l'évolution de mes travaux de recherche, ainsi que pour sa sympathie révélée tout au long de la thèse. Je remercie également Jérôme D., Louissette G. et Pierre V. pour leur accueil toujours chaleureux. Mes remerciements vont aussi aux industriels du Comité Matériau de la FNTP, pour avoir participé au groupe de suivi de mes travaux de recherche.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Micheline Moranville, Professeure d'Université à l'École Normale Supérieure de Cachan, pour avoir accepté de diriger ma thèse et pour m'avoir transmis les bons éléments quant à l'enrichissement de mes connaissances. Je la remercie également pour ses qualités humaines et son écoute.

Je remercie Nicolas Roussel, de la division Bétons Cimentaires et Composites du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, qui a contribué à une large partie de ma formation et à l'enrichissement de mon travail et de mes connaissances en rhéologie. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour sa grande pédagogie, son soutien, sa motivation communicative, ses conseils et sa disponibilité lors de la dernière ligne droite.

Ces trois années de thèse ont été particulièrement agréables et j'exprime ici toute ma sympathie aux thésards du Laboratoire de Mécanique et Technologie pour la bonne humeur qu'ils ont apporté à l'ambiance de travail. Merci encore à ma stagiaire Céline Terrier pour son grand dynamisme très appréciable. Je remercie également Annette Moiset, Pascal Gonnon et Hugues Hornain pour m'avoir fourni les matières premières nécessaires à l'étude.

Je tiens enfin à remercier mes parents, mon frère et ma soeur qui ont toujours été

présents pour moi et pour leur précieux soutien. Mon ultime remerciement revient à Nicolas, qui m'a toujours soutenue et a su préserver une ambiance sereine lors des dernières étapes, et pour qui j'espère être d'aussi bonne patience.

Table des matières

Remerciements	3
Table des matières	i
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xiii
INTRODUCTION	1
I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1 Bibliographie	5
1 Introduction	7
2 Définition des propriétés rhéologiques	7
2.1 Description physique de la viscosité	7
2.2 Description physique du seuil	8
2.3 Thixotropie et modèles	9
2.4 Comportements rhéologiques et modèles multi-échelles	10
3 Formulation des bétons à hautes performances et des bétons autoplaçants	12
3.1 Les bétons à hautes performances	12
3.2 Les bétons autoplaçants	32
4 Propriétés mécaniques des bétons	45
4.1 Lois de Féret, Bolomey, Abrams et Powers	45
4.2 Influence du volume des inclusions granulaires et du diamètre maximal	46
4.3 La théorie de l'épaisseur maximale de pâte	46
4.4 Effet de la granulométrie et de la surface spécifique des grains	48
4.5 Contribution des additions pouzzolaniques et calcaires	48
5 Retrait et fissuration des bétons	50
5.1 La contraction Le Chatelier	50
5.2 Les déformations endogènes	50
5.3 Influence de la formulation sur la pré-fissuration à l'état frais	52
5.4 Retrait endogène et déformation des BHP	54
5.5 Retrait endogène et déformation des BAP	55

6	Conclusions	56
II ÉTUDE À L'ÉCHELLE DU BÉTON		57
2	Optimisation rhéologique du béton	59
1	Introduction	61
2	Essais de caractérisations rhéologiques	61
2.1	L'intérêt de la mesure du seuil	61
2.2	Essais de caractérisation de l'aptitude au remplissage des bétons .	62
2.3	Essais de caractérisation de la capacité de passage des bétons . . .	65
2.4	Divers essais rhéologiques existants pour caractériser un béton autoplaçant	66
2.5	Conditions de validité des propriétés rhéologiques des BAP . . .	67
3	Formulation du béton de référence, le BHP de Millau	69
4	Influence de la fraction volumique granulaire	69
4.1	Variation de la formulation	69
4.2	Fluidité des bétons	70
4.3	Influence du rapport G/S	75
5	Influence de l'adjuvantation, transition entre pâte de ciment et béton . . .	80
5.1	Variation de la formulation	80
5.2	Résultats expérimentaux	81
5.3	Analyses et discussions	81
5.4	En conclusion	83
6	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	84
6.1	En conclusion	85
7	Conclusions	86
3	Impact de la formulation sur les propriétés mécaniques et les déformations différées	87
1	Introduction	89
2	Impact de la formulation sur les propriétés mécaniques	89
2.1	Influence de la fraction volumique granulaire	89
2.2	Influence du rapport G/S	91
2.3	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	92
2.4	En résumé	96
3	Impact de la formulation sur le retrait de séchage	96
3.1	Introduction	96
3.2	Techniques de mesures des déformations en conditions de séchage	97
3.3	Influence de la fraction volumique granulaire	99
3.4	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	104
4	Conclusions	110

III	ÉTUDE À L'ÉCHELLE DE LA PHASE SUSPENDANTE	113
4	Optimisation rhéologique des phases suspendantes	115
1	Introduction	117
1.1	Approche multi-échelle	117
1.2	Cahier des charges des pâtes de ciment	118
2	Différentes approches de détermination des paramètres rhéologiques . . .	119
2.1	Dispositifs expérimentaux et protocoles de mesures	119
2.2	Identification des paramètres rhéologiques	121
2.3	Identification des paramètres rhéologiques au rhéomètre à cylindres coaxiaux	123
2.4	Identification des paramètres rhéologiques par l'essai au cône de Heagemann	126
2.5	Identification du seuil d'écoulement par l'essai d'étalement au béccher	128
2.6	Identification du seuil de contrainte par cisaillement en géométrie de type Vane	128
3	Description des fillers et des superplastifiants utilisés	129
4	Influence de la teneur en superplastifiant	129
4.1	Résultats expérimentaux	129
4.2	Analyses et discussions	130
5	Influence de la nature des polymères	132
5.1	Résultats expérimentaux	132
5.2	Analyses et discussions	133
6	Effet de la répartition granulométrique et de l'optimum granulaire	135
6.1	Résultats expérimentaux	135
6.2	Analyses et discussions	136
6.3	En conclusion	140
7	Mesure de la thixotropie des suspensions	142
7.1	Introduction	142
7.2	Influence de la fraction volumique granulaire	146
8	Stabilité multi-échelle des suspensions du béton lors d'un écoulement forcé	151
8.1	Dispositif de l'essai et procédure expérimentale	151
8.2	Comportement type d'un fluide en loi de puissance : la silicone .	152
8.3	Comportement type d'un fluide à seuil en loi de puissance : la pâte de ciment	153
8.4	Critère de détermination des paramètres de blocages inter granulaires	156
8.5	Influence de la teneur des ajouts minéraux sur la stabilité des pâtes de ciment	156
8.6	Comportement multi-échelle, influence de la teneur en superplastifiant	158
8.7	Comportement des mortiers 0/1 mm, influence des fines des granulats	160
8.8	Comportements multi-échelles en géométrie d'écrasement	160

8.9	En conclusion	162
9	Conclusions	162
5	Physico-chimie de l'hydratation	163
1	Introduction	164
1.1	Composition minéralogique du ciment étudié	164
1.2	Principales réactions d'hydratation des minéraux du clinker	164
2	Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermique Différentielle (ATG / DSC)	165
2.1	Principe des méthodes d'analyses thermiques	165
2.2	Exploitation des résultats d'ATG-DSC	166
2.3	Influence de la nature des fillers minéraux sur l'hydratation du ciment	171
2.4	Influence du superplastifiant sur l'hydratation du ciment	178
2.5	Influence des fines des micromortiers sur l'hydratation	182
3	Conclusions	186
	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	189
A	Matériaux et formulations	193
1	Matériaux	193
1.1	Ciment	193
1.2	Sables et gravillons	194
1.3	Additions minérales	196
1.4	Superplastifiants	196
2	Formulations	199
2.1	Formulations de référence à différentes échelles	199
2.2	Formulations dérivées sur différentes échelles	199
3	Mode de fabrication des échantillons, mise en place et conservation	200
3.1	Fabrication/gâchage des pâtes de ciment et des mortiers	200
3.2	Fabrication/gâchage du béton	200
B	Essais Mécaniques	203
1	Intérêt de la mesure des résistances en compression	203
2	Essai de compression simple	203
3	Essais de flexion 3 points	204
C	Suivi de l'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique	207
1	Dispositif expérimental	207
2	Chaleur d'hydratation du ciment	207
3	Degré d'hydratation en fonction du temps	208
4	Enthalpie de réaction des phases de clinker	209
5	Degré d'hydratation final des bétons	210
6	Élévation de température du béton	210
7	Résultats expérimentaux	210
8	Analyses	210

D	Protocoles expérimentaux de l'analyse thermique par ATG-DSC	213
1	Dispositif expérimental de l'appareil ATG-DSC	213
2	Préparation du four et prélèvement de l'échantillon	214
3	Choix des paramètres d'utilisation de l'appareil et procédure expérimentale	214
4	Dérive massique de l'appareil et précision de la mesure	215
5	Détermination de la minéralogie des poudres sèches	215
	5.1 Résultats expérimentaux	215
	5.2 Analyses et discussions	216
6	Méthode d'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle . . .	218
	6.1 Détermination de la teneur en portlandite et en calcite	218
	6.2 Suivi du degré d'hydratation par essais d'ATG-DSC	219
	6.3 Estimation par le calcul de la teneur en portlandite, du degré d'hy- dratation	219
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	223

Table des figures

1.1	Mesure du temps d'écoulement au maniabilimètre LCPC.	17
1.2	a- Relation entre dosage en carbone et maniabilité, b- Relation entre résistance et dosage en alcalins (De Larrard, 1986).	19
1.3	Théorie DLVO : forces de coeur dur, de Van der Waals et de double couche électrique.	20
1.4	Double couche de Gouy - Chapman (Hunter, 2002)).	21
1.5	La cohésion du ciment (Pellenq et Van Damme 2004).	23
1.6	Influence des ions de la solution interstitielle sur la force de corrélation ionique et la cohésion inter-cristallites du ciment.	23
1.7	Dispersion des grains de ciment par l'ajout du polymère.	24
1.8	a- Représentation schématique de la force entre deux surfaces avec des copolymères en peigne adsorbés en fonction de la distance de séparation (Flatt <i>et al.</i> , 2004), b- Schéma des forces exercées entre un ensemble de particules de ciment sur lesquels sont adsorbés des copolymères de polycarboxylates avec des chaînes polyéthylène oxyde (PEO) (Li, 2004).	26
1.9	Forces mesurées par Microscopie à Force Atomiques (AFM) distinguant la partie stérique et électrostatique pour différentes concentrations de polymères adsorbées sur des particules de ZrO_2 (Pedersen, 1999).	26
1.10	Représentation schématique de certains types de polymères (Hasni, 1999).	27
1.11	C_3S : a- Variation de T_1^{-1} en fonction du temps (Letellier <i>et al.</i> , 1986), b- Variation de T_1 sans les échantillons de C_3S hydratés à $E/C = 0,5$ avec et sans adjuvant à base de mélamine sulfonate (Regourd, 1986).	29
1.12	Chaleur d'hydratation du C_3A (Letellier <i>et al.</i> , 1986).	30
1.13	a- Couches d'aluminates de calcium intercalés avec le PNS (Feron, 1997), b- Illustration de l'explication du long maintien d'ouvrabilité en présence de co-polymères avec des chaînes polyéthylènes oxydes (Sakai et Daimon, 1997).	31
1.14	a- Représentation schématique de l'effet de la teneur en sulfates dans le ciment, b- Illustration de la précipitation de la phase organo-minérale, dans le cas de l'addition directe du superplastifiant et celle de l'addition retardée (Flatt et Houst, 2001).	32
1.15	Phénomène de blocage des granulats au droit d'un obstacle.	34
1.16	Perturbations exercées sur la classe intermédiaire par les gros grains et les grains fins. Cas d'un mélange ternaire (de Larrard, 2000).	36

1.17	Relation entre la capacité de remplissage et l'affaissement du béton (Ozawa <i>et al.</i> , 1991).	37
1.18	Relation entre viscosité et concentration solide relative (de Larrard, 2000).	38
1.19	Diamètre moyen et distance inter-particulaire des granulats (Bui <i>et al.</i> , 2002).	39
1.20	Interaction entre l'eau et les polysaccharides, d'après (Hasni, 1999)	42
1.21	Effet du volume de granulat sur la résistance à la compression du béton (Stock <i>et al.</i> 1979)	47
1.22	Épaisseur maximale de pâte (EMP) conditionnant la résistance en compression à nature de pâte fixée (de Larrard, 2000).	47
1.23	Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression.	48
1.24	Carboaluminates et ettringite (Regourd <i>et al.</i> , 1982)	49
1.25	Représentation phénoménologique des déformations endogènes d'une pâte de ciment au très jeune âge (Charron <i>et al.</i> , 2001).	51
1.26	Évolution de la contraction Le Chatelier et du retrait endogène volumique pour une pâte de ciment de $E/C=0,4$ (Sellevold <i>et al.</i> , 1994).	52
1.27	Mécanisme de retrait endogène du béton au jeune âge (Barcelo <i>et al.</i> , 2005).	53
1.28	a- Retrait endogène à 3-4 ans en fonction de l'humidité relative interne (Persson, 1998), b- Retrait endogène après 600 jours pour des granulats calcaires et silico-calcaires (Sicard, 1993), c=ciment, s=fumée de silice.	55
2.1	Processus de remplissage d'un coffrage. a- Procédure de coulage du béton, b- Forme finale du matériau dans le cas d'un béton à faible seuil de contrainte, c- Forme finale du matériau dans le cas d'un béton à seuil de contrainte élevé (Roussel, 2007 b).	62
2.2	Dispositif d'essai de mesure de la fluidité du béton : le cône d'Abrams.	64
2.3	a- Dispositif de la boîte LCPC, b- Corrélation entre la longueur de l'écoulement dans la boîte LCPC et le seuil du béton.	65
2.4	a- Essai de la boîte en L, b- Essai de stabilité au tamis.	66
2.5	Divers dispositifs expérimentaux de caractérisation rhéologique des bétons : V-funnel, Orimet, J-ring et boîte en U.	67
2.6	Domaine de validité pour l'obtention d'un BAP proposé par Wallevik (2003).	68
2.7	Résultats empiriques de mesures d'affaissement et d'étalement au cône d'Abrams et de longueurs d'écoulement à la boîte LCPC.	70
2.8	Seuil du béton en fonction de la fraction volumique granulaire.	72
2.9	a- Fluidité des bétons en fonction du rapport G/S , b- Fluidité des bétons en fonction du rapport G/S pour deux adjuvantations différentes.	76
2.10	Stabilité des bétons en fonction du rapport G/S pour deux adjuvantations.	79
2.11	Influence de l'adjuvantation pour $\phi=56\%$: a- Seuil du béton en fonction du seuil de la pâte de ciment, b- Seuil réduit en fonction du seuil de la pâte de ciment.	81
2.12	Influence de l'adjuvantation pour $\phi = 61\%$: a- Seuil du béton en fonction du seuil de la pâte de ciment, b- Seuil réduit en fonction du seuil de la pâte de ciment.	82

2.13	Compacité des mélanges de bétons pour des remplacements du ciment par 19% de fillers minéraux à distributions granulaires données.	85
3.1	Résistance mécanique relative (rapport entre la résistance mécanique et la résistance mécanique du béton de référence) en fonction de la fraction volumique granulaire.	89
3.2	Résistance à la traction en fonction de la fraction volumique granulaire.	90
3.3	Résistance en compression en fonction du rapport G/S	92
3.4	Résistance en traction en fonction de ϕ/ϕ_{max} des bétons de substitutions fillers-ciment.	93
3.5	a- Compresseur pour les mesures de retrait libre, b- Anneau passif en laiton pour les mesures de retrait gêné.	98
3.6	a- Retrait libre des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire, b- Perte de masse des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire.	100
3.7	Comportement hygroscopique des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire.	102
3.8	Déformations des bétons mesurées à l'anneau en fonction de la fraction volumique granulaire.	103
3.9	Mécanismes du retrait de séchage.	104
3.10	a- Retrait libre en fonction de la substitution du ciment par le filler calcaire, b- Perte de masse des éprouvettes linéiques en fonction de la substitution du ciment par le filler calcaire.	106
3.11	Retrait libre en fonction du remplacement du ciment par 19% de fillers calcaires, silicocalcaires et de cendres volantes.	107
3.12	Influence du superplastifiant sur le retrait de séchage, d'après (Khayat <i>et al.</i> , 2007).	108
3.13	Comportement hygroscopique des éprouvettes linéiques en fonction de la substitution du des fillers minéraux au ciment.	109
4.1	a- Géométrie de cylindres coaxiaux, b- Géométrie du Vane test.	120
4.2	a- Dispositif expérimental du cône de Heagemann, b- Essais d'étalement au cône, c- Étalement au bécher.	120
4.3	Abaque de choix du volume minimum à tester pour garantir une corrélation entre le seuil du matériau et l'étalement mesuré (Roussel et Coussot, 2006).	122
4.4	a- Boucles d'hystérésis liées au comportement de la pâte de ciment (avec SP1) après plusieurs cycles de montée / descente, b- Rhéogramme de la viscosité apparente.	124
4.5	Rhéogramme de la pâte de ciment de référence.	126
4.6	Approche de l'évolution de l'écoulement dans le temps $D(t)$ et de la cinétique d'étalement $\dot{\gamma}(t)$ - exemple pour la pâte de ciment de référence.	127
4.7	Détermination du seuil de contrainte par mesure au Vane test - pour la pâte de référence.	128

4.8	Comparaison des seuils de contrainte identifiés par divers essais rhéologiques en fonction d'une variation du dosage de SP1 pour des pâtes de ciment.	130
4.9	Changements structurels causés par le malaxage (Lei et Struble, 1997). . .	131
4.10	Influence de la nature du superplastifiant : a- viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, b- Identification des paramètres rhéologiques par Herschel-Bulkley.	133
4.11	Représentation schématique montrant la distribution de l'adsorption du polymère sur les surfaces des phases hydratées du clinker, d'après (Planck et Hirsch, 2007).	135
4.12	Viscosité apparente à 20 s^{-1} pour des pâtes et micromortiers avec substitution et addition de fillers et différentes adjuvantations.	136
4.13	Viscosité apparente en fonction de ϕ/ϕ_{max} pour tous types de formulations de pâtes de ciment et de micromortiers.	139
4.14	Optimum granulaire des fillers minéraux utilisés en fonction du pourcentage de substitution filler-ciment sous "René LCPC".	141
4.15	Le principe du "loop-test" par Barnes <i>et al.</i> (1989).	144
4.16	Méthode de caractérisation de la thixotropie, d'après (Ghezal et Khayat, 1996).	144
4.17	Schéma du protocole de mesure de la thixotropie.	145
4.18	Évolution du module élastique des suspensions de pâtes et de micromortiers adjuvantées avec 1,4% de SP1 (a) et 1,4% de SP2 (b) (précisaillements de 5 et 100 s^{-1}).	147
4.19	Module élastique initial G'_0 (Pa.s) des suspensions avec différents superplastifiants (précisaillements de 5 et 100 s^{-1}).	149
4.20	A_{thix} ou pente de la courbe d'évolution du module élastique en phase repos (Pa/min) des suspensions avec différents superplastifiants (précisaillements de 5 et 100 s^{-1}).	150
4.21	Temps caractéristique de restructuration pour des suspensions adjuvantées avec différents superplastifiants et après un pré-cisaillement de 5 ou 100 s^{-1}	150
4.22	Schéma du dispositif de l'essai de compression.	152
4.23	Force normale en fonction de la distance entre disques - exemple d'une suspension de silicone à comportement Newtonienne.	153
4.24	Force normale en fonction de la distance entre disques - exemple d'un fluide à seuil de la (pâte de ciment de référence avec SP1).	154
4.25	Faciès des pâtes de ciment à la fin de l'essai de compression simple : a- pâte restée homogène après écrasement à grandes vitesses (100 mm/min), b- séparation de phase dans la pâte après écrasement à faibles vitesses ($0,1 \text{ mm/min}$).	155
4.26	Schématisation de l'écoulement lors de l'essai d'écrasement : a- régime d'écoulement, b- régime de blocage.	155
4.27	Force normale en fonction de la distance entre disques pour $0,1 \text{ mm/min}$ avec SP1 : pour (a) 10% de craie additionnée et (b) 30% de craie additionnée.	157

4.28	Diagrammes d'ouvrabilité : (a) effet de remplissage de la craie, (b) incompatibilité fillers/superplastifiant.	158
4.29	Diagramme d'ouvrabilité : (a) influence du dosage en superplastifiant à l'échelle de la pâte de ciment, (b) du micromortier avec du ciment seul.	159
4.30	Diagramme d'ouvrabilité des mortiers à 1mm avec substitution de 10% par la fumée de silice et variation du dosage de SP1.	161
4.31	Diagramme d'ouvrabilité multi-échelle pour un dosage de SP1 de 0,6% (a) et 1,4% (b).	161
5.1	Développement de la microstructure durant l'hydratation du ciment d'après (Scrivener, 1984).	165
5.2	Évolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton entre 0 et 200 jours (Longuet <i>et al.</i> , 1974).	166
5.3	Exemple type d'une courbe de DSC (a) et d'ATG (b), cas de la pâte de ciment simple.	167
5.4	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaires, silico-calcaires, fumée de silice) sur l'hydratation du ciment, sans superplastifiant - creuset en platine.	171
5.5	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaires FC, silico-calcaires SC et fumée de silice FdS) sur l'hydratation des pâtes de ciment avec SP1 - creuset en platine.	172
5.6	Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment Portland à température ambiante : (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates du ciment (Odler, 1998).	173
5.7	Degré d'hydratation en fonction du temps des pâtes de ciment incorporant des fillers minéraux (calcaires FC, silico-calcaires SC et fumées de silice FdS) avec et sans SP1 - creuset en platine.	175
5.8	Vue au MEB (d'après Regourd <i>et al.</i> , 1982) : a- Zone de réaction entre la calcite et le C-S-H, (1) calcite, (2) C-S-H du ciment, (3) Zone de réaction du filler, riche en silice. b- Action du filler calcaire sur l'hydratation du C ₃ S, (1) filler calcaire, (2) cristaux de portlandite, (3) C-S-H carbonatés granuleux.	176
5.9	Vue au MEB (d'après Regourd <i>et al.</i> , 1982) : Action du filler calcaire sur l'hydratation du C ₃ A. (X) Cristaux hexagonaux de mono-carboaluminates.	177
5.10	Mesures ATG-DSC à 3, 7, 14, 21 et 28 jours pour des pâtes de ciment avec 1,4% SP1 (a et c) et sans superplastifiant (b et d) - creuset en platine.	179
5.11	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours : influence de la nature des superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) sur l'hydratation des pâtes de ciment - creuset en platine.	180
5.12	Degré d'hydratation en fonction du temps des pâtes de ciment pour différentes natures de superplastifiants (SP1, SP3 et SP4) - creuset en platine.	182
5.13	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 1 et 2 jours de la pâte de ciment (avec et sans SP1) et du micromortier (avec SP1) - creuset en alumine.	183

5.14	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 14 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaire et fumée de silice) sur l'hydratation des micro-mortiers avec SP1 - creuset en alumine.	184
5.15	Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 14 jours - Influence de la nature des superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) sur l'hydratation des micromortiers - creuset en alumine.	184
5.16	Degré d'hydratation en fonction du temps des micromortiers pour différentes natures de superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) et de fillers - creuset en alumine.	186
5.17	Teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en fonction du degré d'hydratation.	187
A.1	Courbes granulométriques des sables et des graviers.	194
A.2	Aperçu des granulats utilisés.	195
A.3	Vues au MEB : a et b- filler calcaire Boulonnais (Source : université du Littoral Côte d'Opale), c- craie, d- cendre volante (Source : les Surschistes), vue au MET : e-fumée de silice (Source : P.C. Aïtcin).	196
A.4	Courbes granulométriques des fillers minéraux et du ciment.	197
A.5	Fillers minéraux utilisés.	197
A.6	Différents types de malaxeurs.	201
C.1	Bouteille de Langavant.	207
C.2	Élévation de température en calorimétrie semi-adiabatique des bétons à différentes fractions volumiques granulaires, $E/C=0,335$, pour 840g de béton.	211
D.1	Dispositif de l'appareil d'ATD-ATG avec canne DSC (de SETARAM®).	213
D.2	Lignes de bases (creuset vide) pour le platine.	216
D.3	ATD-DSC des poudres minérales sèches.	217

Liste des tableaux

1.1	Définitions des viscosités.	7
1.2	Modèles rhéologiques de la viscosité $\tau = f(\dot{\gamma})$	8
1.3	Étude multi-échelle effectuée par Toutou <i>et al.</i> (2003) : identification des comportements, validités des modèles et explications.	11
1.4	Résistances mécaniques et temps d'écoulement de diverses compositions minéralogiques de fumées de silice dans le mortier (de Larrard 1986). . .	19
1.5	Types de contacts granulaires.	36
1.6	Modèles de résistance en compression du béton f_{cb} : lois de Féret, Bolomey et d'Abrams.	45
2.1	Liste des essais rhéologiques effectués pour valider un béton autoplaçant.	67
2.2	Tests d'acceptabilité pour les capacités de remplissage des BAP.	69
2.3	Formulation de référence du BHP de Millau.	69
2.4	Formulations optimisées pour gagner en fluidité avec $\phi > \phi_c$	74
2.5	Formulations des bétons étudiés en fonction de G/S	75
2.6	Compacités propres calculées sous le logiciel "René-LCPC".	84
2.7	Formulations retenues de l'étude rhéologique effectuée sur béton.	86
5.1	Composition minéralogique du ciment CEM I HTS 52.5 (Bonneau, 1997).	164
5.2	Calcul de la teneur en chaux et du retrait volumique pour l'hydratation du C_3S	169
5.3	Calcul du retrait volumique pour l'hydratation du C_3A	169
5.4	Calcul de la teneur en $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ et du degré d'hydratation (en %).	170
5.5	Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence de la nature des fillers minéraux sur l'hydratation du ciment (en %).	174
5.6	Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence du superplastifiant sur l'hydratation (en %).	181
5.7	Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence des fines des micromortiers sur l'hydratation du ciment (en %).	185
A.1	Composition chimique du ciment utilisé (en % massique).	193
A.2	Caractéristiques des granulats utilisés dans le BHP de Millau.	194
A.3	Évolution de l'humidité dans les granulats.	195
A.4	Caractéristiques des fillers minéraux utilisés (I.A. = Indice d'Activation) .	198
A.5	Caractéristiques chimiques des superplastifiants utilisés.	198

A.6	Compositions de référence à différentes échelles, issues du béton BHP de Millau.	199
A.7	Proportion des formulations dérivées utilisées.	200
C.1	Chaleurs d'hydratation dégagée par les composants purs du ciment selon différents auteurs (Taylor, 1997), (Van Breugel, 1991) et (Bonneau et al., 2000).	209
D.1	Masses molaires et masses volumiques des phases pures du clinker et des hydrates formés au cours des réactions d'hydratations à 20°C.	220
D.2	Cinétiques d'hydratation des composants du clinker pour une hydratation d'un ciment Portland de 0,1 h à 28 jours à $T = 20^{\circ}\text{C}$, d'après (Lea, 1998).	221

INTRODUCTION

Les Bétons à Hautes Performances (BHP) sont des bétons de consistances fermes à plastiques qui développent des résistances mécaniques à court et long terme très élevées (entre 60 à 80 MPa à 28 jours). La diminution de la porosité grâce à l'ajout de superplastifiants qui déflocculent les grains de ciment et assurent aussi une maniabilité suffisante, ainsi que l'élargissement de leur spectre granulaire grâce à l'ajout d'éléments ultrafins confère à l'ensemble une forte compacité (Bache, 1987) et une grande durabilité (Mallier, 1991) vis-à-vis des agents agressifs chimiques extérieurs. Cependant, la plupart des ouvrages d'art dans lesquels sont utilisés les BHP, présentent des ferraillements très denses, supérieurs à 200 kg/m^3 , qui sont souvent associés à la présence de gaines de précontrainte. L'ensemble de ses armatures constitue un réseau d'obstacles à la mise en oeuvre de ces BHP, du fait de leur consistance, ce qui rend leur mise en place par vibration très difficile. L'objectif de cette thèse a donc été de mettre en évidence les différents paramètres de formulation qui tendent à améliorer les propriétés rhéologiques liées à l'écoulement de ces bétons, sans modification de leurs performances mécaniques ni de leur durabilité.

Cette thèse s'inscrit dans une problématique industrielle exposée par Eiffage Construction, dans le but d'améliorer la mise en oeuvre du BHP coulé dans des zones fortement ferrillées des piles du viaduc de Millau. Pour faciliter leur mise en oeuvre, s'abstraire de la vibration et garantir un remplissage total des coffrages dans les zones les plus délicates (à l'interface béton/armatures), le recours aux bétons fluides autoplaçants a été la voie adoptée. Toutefois, l'exigence du maintien des résistances mécaniques et de la durabilité de ces bétons a été une des conditions à remplir au niveau du cahier des charges. Ainsi deux premiers aspects sont traités à l'échelle du béton, d'une part, la relation entre la formulation et la rhéologie, d'autre part, la relation entre la formulation, les propriétés mécaniques et le retrait jusqu'à 28 jours.

Les bétons autoplaçants ont certes la particularité de présenter une grande fluidité, mais celle-ci peut être limitée par une forte sensibilité à la ségrégation des plus gros granulats, liée surtout à une forte adjuvantation par les superplastifiants. Le sujet pose tout d'abord une problématique orientée vers des exigences d'améliorations rhéologiques du béton. Pour acquérir une véritable rhéologie de BAP, il semble que le volume du squelette granulaire ait un rôle non négligeable à jouer. Notre travail a donc consisté, en premier lieu, à mettre en évidence, à partir d'essais expérimentaux, l'influence de différents paramètres de formulation sur la fluidité et la stabilité du béton, qui font intervenir des modifications du squelette granulaire global, des particules de la taille du ciment jusqu'aux granulats. Puis, une vérification des propriétés mécaniques et retraits développés par ces bétons a été effectuée dans le but de valider une formulation finale optimisée.

Le comportement rhéologique des BAP qui sont moins chargés en inclusions gros-

sières, est dominé par le comportement rhéologique de leur pâte constitutive, une corrélation a été établie entre les propriétés rhéologiques du béton et celles du fluide porteur, à différentes échelles granulaires (pâtes de ciment et mortiers) pour réduire le coût des essais sur bétons. L'étude rhéologique du fluide porteur met en avant l'influence des fillers minéraux, des superplastifiants et des fines des granulats. Par ailleurs, une étude portant sur l'évolution physico-chimique des pâtes et des micromortiers met en évidence l'effet des modifications de la formulation sur l'hydratation du ciment, qui est en grande partie responsable des propriétés mécaniques du béton.

La démarche suivie a consisté dans le Chapitre 1 à faire la synthèse des méthodes et concepts de formulations des différents bétons et de mettre en avant les connaissances actuelles sur les relations entre les propriétés mécaniques, les propriétés liées au retrait et la physico-chimie de ces bétons.

Ensuite, deux grands axes de recherche se décomposent comme suit. Une première partie porte sur l'étude du béton et fait l'objet de deux chapitres :

- dans le Chapitre 2, une étude expérimentale de caractérisation rhéologique du béton, porte sur la fluidité et la capacité de passage entre les armatures, en fonction de différents paramètres de formulation. Cette étude révèle des phénomènes physiques liés aux interactions de contacts granulaires et aux forces hydrodynamiques qui peuvent expliquer l'origine physique de la fluidité des bétons, en vue de l'amélioration de la rhéologie.
- le Chapitre 3 valide la formulation des bétons, mettant en avant l'impact de ces variations sur les propriétés mécaniques et le retrait du béton, dans des conditions extrêmes de séchage.

Une deuxième partie porte sur les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des phases suspendantes, telles les pâtes de ciment et les mortiers :

- le Chapitre 4 met en évidence l'interaction du superplastifiant, des fillers minéraux et des fines des granulats sur le comportement rhéologique et la thixotropie des suspensions.
- le Chapitre 5 traite les évolutions physico-chimiques de la microstructure liées à l'hydratation du ciment en fonction de l'ajout de fillers minéraux, de superplastifiants et des fines des granulats.

Les conclusions générales synthétisent les principaux facteurs intervenant dans l'optimisation d'un béton de haute performance autoplaçant, du point de vue rhéologique, mécanique et physico-chimique. Le BHP du viaduc de Millau peut être BHP-BAP. Enfin, des perspectives de recherche sont proposées pour mieux comprendre les phénomènes physiques à l'origine des interactions particulières et d'approfondir la connaissance de ces matériaux modernes du Génie Civil.

Première partie

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1

Bibliographie

Cette partie bibliographique sert de base pour les discussions et analyses qui seront données pour la compréhension des phénomènes expérimentaux observés dans les différentes études rhéologiques, mécaniques et physico-chimiques.

Sommaire

1	Introduction	7
2	Définition des propriétés rhéologiques	7
2.1	Description physique de la viscosité	7
2.2	Description physique du seuil	8
2.3	Thixotropie et modèles	9
2.4	Comportements rhéologiques et modèles multi-échelles	10
3	Formulation des bétons à hautes performances et des bétons autoplacants 12	
3.1	Les bétons à hautes performances	12
3.2	Les bétons autoplacants	32
4	Propriétés mécaniques des bétons	45
4.1	Lois de Féret, Bolomey, Abrams et Powers	45
4.2	Influence du volume des inclusions granulaires et du diamètre maximal	46
4.3	La théorie de l'épaisseur maximale de pâte	46
4.4	Effet de la granulométrie et de la surface spécifique des grains	48
4.5	Contribution des additions pouzzolaniques et calcaires	48
5	Retrait et fissuration des bétons	50

5.1	La contraction Le Chatelier	50
5.2	Les déformations endogènes	50
5.3	Influence de la formulation sur la pré-fissuration à l'état frais	52
5.4	Retrait endogène et déformation des BHP	54
5.5	Retrait endogène et déformation des BAP	55
6	Conclusions	56

1 Introduction

Cette partie bibliographique retrace les propriétés liées à la rhéologie et la mécanique des Bétons à Hautes Performances (BHP) et des Bétons Auto-Plaçants (BAP). Les thèmes abordés font le point sur certains concepts de formulation de ces bétons, de leur caractérisation rhéologique à l'état frais, et mécanique à l'état durci ainsi que des phénomènes de déformations différées, notamment le retrait, en relation avec leur physico-chimie.

2 Définition des propriétés rhéologiques

2.1 Description physique de la viscosité

Pour déplacer une suspension granulaire cela exige d'effectuer un effort, ce qui signifie qu'une déformation macroscopique d'un fluide nécessite lors du déplacement de ses éléments de vaincre des résistances internes locales. Ces résistances internes, appelées aussi dissipations visqueuses, sont engendrées par le mouvement du liquide interstitiel dans la porosité d'un système granulaire, par frottement. Le travail des résistances internes lors des déplacements relatifs des éléments s'écrit en première approximation τb^3 où b est la distance moyenne entre les centres de deux éléments et τ la contrainte appliquée. Pour un matériau granulaire, le résultat macroscopique des dissipations est fonction de la teneur en solide et de la contribution des classes granulaires à la compacité d'ensemble (Coussot et Ancey, 1999). Ces dissipations d'énergie sont traduites par la viscosité apparente (Tableau 1.1) de la suspension. Celle-ci est fortement influencée par les conditions et les durées de sollicitations et de cisaillements.

Type de viscosité	Définition	Expression	Dépendance
viscosité dynamique η	Résistance au mouvement due aux frottements moléculaires internes, résistance que les molécules de ce fluide opposent aux forces de dissociation et au mouvement	Pour un fluide idéal, la loi de Newton donne : $\tau = \eta \dot{\gamma}$ (en Poiseuille ou Pa.s). Pour les fluides dits non-Newtoniens la grandeur est la viscosité apparente	Essentiellement de la cohésion et du taux de transfert de quantité de mouvement entre les molécules
viscosité cinématique ν	Doit son origine à l'utilisation des viscosimètres capillaires utilisant le temps d'écoulement sous l'effet de la pesanteur, qui intègre la masse spécifique de la substance	Temps d'écoulement proportionnel à $\nu = \eta/\rho$ avec ρ la densité du liquide et η sa viscosité (en Stokes ou m^2/s)	De la densité du liquide et de sa viscosité
viscosité relative η_R	Correspond au rapport de la viscosité dynamique de cette solution sur la viscosité dynamique du solvant	$\eta_R = \eta/\eta_S$	
viscosité spécifique η_{SP}	Correspond à la viscosité d'une dispersion colloïdale diluée de particules sphériques	$\eta_{SP} = \eta_R - 1$	

TABLE 1.1 : Définitions des viscosités.

Les modèles rhéologiques au Tableau 1.2 décrivent la viscosité apparente η des suspensions, avec ϕ la fraction volumique solide, ϕ_{max} la fraction volumique solide maximale, K une constante, η_0 la viscosité de la phase fluide du milieu et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la suspension. La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est caractérisée par la géométrie des particules (taille, forme, *etc.*) et la concentration c du soluté :

$$[\eta] = \lim_{c, \varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{SP}}{c} \right) \quad (1.1)$$

La viscosité intrinsèque pour une suspension de sphères vaut 2,5.

Modèle de viscosité	Expression	
Einstein	$\eta/\eta_0 = 1 + [\eta]\phi$	Pour une suspension diluée et pas d'interactions entre particules
Roscoe	$\eta/\eta_0 = (1 - 1,35\phi)^{-K}$	Considère les interactions entre particules
Krieger-Dougherty	$\eta/\eta_0 = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}}$	Relation entre la viscosité et la fraction volumique solide maximale (<i>packing</i>)
Mooney	$\eta/\eta_0 = \exp\left(\frac{[\eta]\phi}{1-\phi_{max}}\right)$	Prend en compte la fraction volumique solide maximale

TABLE 1.2 : Modèles rhéologiques de la viscosité $\tau = f(\dot{\gamma})$

2.2 Description physique du seuil

Le seuil de cisaillement est couramment associé à un potentiel minimum d'interaction entre particules solides au repos qui serait influencé par la disposition des particules les unes par rapport aux autres, leur taille, le potentiel chimique du fluide suspendant, *etc.* Lorsqu'un effort est appliqué au fluide, de l'énergie est fournie aux éléments, capable de les faire sortir de leur position d'équilibre, si leur barrière d'énergie est inférieure à l'énergie fournie. Cette énergie varie d'un élément à un autre puisque les efforts, et donc l'énergie potentielle se distribue de manière complexe à travers le réseau d'éléments désordonné. Finalement, cette fraction d'éléments définitivement déplacés permet au fluide de s'écouler macroscopiquement (Coussot et Ancey, 1999).

Le seuil de cisaillement τ_c est une manifestation soit des interactions particulières électrostatiques du type Van der Waals entre grains colloïdaux de tailles de l'ordre du micromètre, soit du frottement solide entre grains de tailles de l'ordre du millimètre. Contrairement à la viscosité, les contributions des classes granulaires sur le seuil de cisaillement sont individualisées. Plus une classe de grains est fine, plus elle présente de contacts par unité de volume, et plus le frottement interne généré est important (de Larard, 2000), (Coussot et Ancey, 1999). A l'échelle de la pâte de ciment, les interactions entre particules mènent à la formation de structures qui s'agrègent par effets de forces électrostatiques. Les modifications induites par l'écoulement se traduisent par différents comportements macroscopiques dépendant de la réponse de ces structures à un taux de cisaillement ou de déformation donné. Lors de l'écoulement d'un béton, chaque granulat

entraîné par la pâte est gêné dans son mouvement par les granulats voisins et l'origine physique du seuil est à la fois de type frictionnelle, impliquant des frottements et contacts directs entre granulats (*cf.* paragraphe 3.2.3) s'il est dominé par le mouvement des granulats et colloïdale s'il est dominé par le mouvement de la pâte de ciment.

Les essais de caractérisation de la rhéologie des bétons qui permettent de mesurer des grandeurs corrélables aux paramètres intrinsèques du béton que sont le seuil et la viscosité sont décrits au Chapitre 2.

2.3 Thixotropie et modèles

2.3.1 Définition

La thixotropie est la propriété d'un matériau qui, après application d'une contrainte ou d'une vitesse de cisaillement, constante, voit sa viscosité décroître en fonction du temps ou de la durée de l'écoulement. Puis, après un temps de récupération assez long, le système retrouve son état initial (phénomène réversible). Finalement, le comportement thixotrope concerne les corps plastiques et pseudo-plastiques rhéofluidifiants (fluides non Newtoniens) et le caractère thixotrope est un comportement dépendant du temps car les modifications de structures microscopiques ne sont pas instantanées. Les manifestations de ces divers phénomènes sont visibles dans les tracés de rhéogrammes, tels les hystérésis. Si on applique des vitesses de cisaillement assez fortes pendant assez longtemps, la structure est modifiée durablement lors de la charge et le comportement du matériau est affecté donnant un rhéogramme de décharge différent. Lorsque le matériau ne retrouve pas l'intégralité de l'état initial, on parle de thixotropie partielle.

2.3.2 Modèles

De nombreux modèles existent pour décrire le comportement rhéologique d'un matériau thixotrope. La plupart de ces modèles (Cheng et Evans, 1965) sont fondés à partir de deux équations constitutives :

- une équation d'état pour la contrainte de cisaillement τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$: $\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma}$ où la viscosité η est une fonction de $\dot{\gamma}$ et d'un paramètre de structure λ ,
- une équation de vitesse de déstructuration du matériau $d\lambda/dt = g(\lambda, \dot{\gamma})$ où cette vitesse est aussi une fonction de λ et $\dot{\gamma}$.

Le taux de changement λ est égal à la différence entre le taux de restructuration et le taux de déstructuration du matériau dû à l'écoulement, ce qui est proportionnel au gradient de cisaillement. De façon générale, (Coussot *et al.*, 2002) expriment la cinétique d'évolution du paramètre de structure λ dans le régime permanent par les équations 1.2, 1.3 et 1.4 pour les écoulements homogènes et hétérogènes :

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

$$\eta = \eta_0 (1 + \lambda^n) \quad (1.3)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \varepsilon \alpha \dot{\gamma} \lambda, \quad \text{avec } \varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{si } \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{c0}, \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.4)$$

où η_0 est la viscosité de la phase fluide, n est l'indice de fluidité (pseudo-plastique), α un paramètre du matériau et $\dot{\gamma}_{c0}$ la vitesse de cisaillement critique. Le premier terme ($1/\theta$) correspond à l'inverse d'un temps caractéristique de restructuration du matériau et le second ($\alpha \dot{\gamma} \lambda$) à la déstructuration sous cisaillement.

2.4 Comportements rhéologiques et modèles multi-échelles

Chaque échelle granulaire du béton met en jeu des interactions différentes entre les particules de tailles micrométriques et centimétriques. Il existe donc différents modèles pour caractériser le comportement rhéologique des suspensions et en particulier le seuil de cisaillement, pour différentes échelles granulaires. Toutou *et al.* (2003) ont effectué une étude de comportement sur les différentes échelles du béton. Les résultats qu'ils ont trouvés sont regroupés dans le (Tableau 1.3).

2.4.1 Modèles rhéologiques

A l'échelle du béton, (Tattersall et Banfill, 1983) ont montré que l'on ne peut plus caractériser l'écoulement du béton frais par le seul paramètre de la consistance (maniabilité), mais que deux paramètres sont nécessaires. Le béton est considéré comme un corps Binghamien. Or, d'autres modèles peuvent mieux représenter le comportement rhéologique d'un béton, en particulier les bétons modernes. Il s'agit notamment du modèle d'Herschel-Bulkley. Ferraris et de Larrard (1998) ont montré que le modèle décrivant le mieux le comportement d'un béton est celui d'Herschel-Bulkley caractérisé par trois paramètres physiques (τ_0 : contrainte seuil, m : consistance, n : indice de fluidité) :

$$\tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n \quad (1.5)$$

avec τ , la contrainte de cisaillement appliquée à l'échantillon et $\dot{\gamma}$, le gradient de vitesse.

Le modèle de Bingham, diffusé dans les milieux scientifiques du béton est en fait un modèle d'Herschel-Bulkley dont l'exposant est $n=1$ et m devient la viscosité plastique ou apparente η . Toutefois, le modèle de Bingham constitue le plus souvent une approximation acceptable, ce qui réduit à deux le nombre de paramètres (seuil de cisaillement τ_0 et viscosité plastique η). En pratique, n diffère sensiblement de 1. Ferraris et de Larrard (1998) ont trouvé suite à diverses expériences que pour les bétons sans superplastifiant, n vaut 1,53 et pour des bétons avec superplastifiant n vaut 1,36.

La contrainte seuil τ_0 apparaît comme la contribution de la phase solide. Lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée au système, une déformation se produit, à condition qu'elle soit suffisante pour vaincre les forces de friction entre particules. Le seuil de cisaillement est contrôlé par le nombre et la nature des contacts inter-grains, et non par la phase liquide dont le seul rôle est d'influer sur la distance moyenne entre grains. Par contre, le terme $\eta\dot{\gamma}$ apparaît comme la contribution de la phase liquide.

2.4.2 Modèles multi-échelles

Pour une suspension d'inclusions non colloïdales dans un fluide à seuil, le modèle de (Ildefonse *et al.*, 1997) relie le seuil d'une suspension au seuil de son fluide suspendant

Échelle granulaire	Type de comportement	Modèle applicable
Phase suspensante (nanoparticules)	Visco-plastique du type Bingham	Le seuil d'écoulement est relié au potentiel attractif très élevé des particules colloïdales : modèle de Flatt (2004) valable.
Pâte de ciment	Visco-plastique rhéo-épaississant de type Herschel-Bulkley	Les interactions entre particules de ciment sont similaires à celles des nano-particules : modèle de Flatt (2004) valable.
Mortier	Visco-plastique rhéo-épaississant de type Herschel-Bulkley	Pour de faibles concentrations en sable, les seuils sont inférieurs au seuil de la pâte de ciment car les interactions granulaires sont encore négligeables et l'effet agitateur par les sables réduit l'état de structuration de la pâte. Pour de fortes concentrations en sable, les seuils sont supérieurs au seuil de la pâte de ciment du fait des interactions granulaires.
Béton (essais réalisés au BTRhéom)	En utilisant une extrapolation du comportement de Bingham	Les seuils sont supérieurs à ceux du mortier car la concentration élevée en graviers joue un effet dominant sur les interactions granulaires. Le modèle d'Ildefonse relie bien le seuil du béton à celui du mortier.

TABLE 1.3 : Étude multi-échelle effectuée par Toutou *et al.* (2003) : identification des comportements, validités des modèles et explications.

et à la concentration en inclusions par :

$$\tau_M = \tau_F \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M} \right)^{-m} \quad (1.6)$$

avec τ_M le seuil de la suspension, τ_F le seuil du fluide suspendant et m une constante.

A l'échelle de la pâte de ciment, Flatt tient compte de la structure floculée de la pâte. Le seuil d'écoulement devient non-nul à partir du moment où il y a présence d'un floc percolant (Flatt et Bowen, 2006) :

$$\tau_0 = m_1 \frac{(\phi - \phi_0)^2}{\phi_M (\phi_M - \phi)} \quad (1.7)$$

avec ϕ_0 , le seuil de percolation, m_1 , une fonction de distribution granulaire, ϕ , la concentration volumique solide et ϕ_M , la concentration d'empilement maximum.

La généralisation du modèle de Flatt aux cas des bétons, nécessite la prise en compte de la présence d'inclusions de tailles millimétriques et centimétriques, présentant des modes d'interactions très différents des suspensions cimentaires. Les dissipations visqueuses, au sein du fluide suspendant, sont d'autant plus importantes que les particules sont proches, et que la concentration volumique solide ϕ tend vers la concentration d'empilement maximum ϕ_M . Ces différents termes influencent les cinétiques et les mécanismes de structuration de telles suspensions. Il est donc important d'en tenir compte dans l'interprétation des réponses macroscopiques obtenues par l'utilisation des outils de rhéométrie traditionnelle (Couette, plan-plan). Dans le cas de suspensions concentrées (fraction volumique solide proche de la fraction d'empilement), l'organisation des différentes phases, la viscosité du fluide suspendant, la forme et la taille des grains solides, gouvernent le comportement global de la suspension.

3 Formulation des bétons à hautes performances et des bétons autoplaçants

3.1 Les bétons à hautes performances

Les bétons à hautes performances sont des bétons qui développent dès le jeune âge des résistances élevées et permettent de réaliser des structures soumises à des contraintes élevées tels que les ouvrages d'art. La gamme de résistance de ces bétons se situe à 28 jours entre 50 et 90 MPa. L'emploi de bétons à hautes performances dans les structures d'ouvrages d'art reste pourtant indissociable du renforcement par des armatures d'aciers. Alliés à la précontrainte, ces bétons permettent de concevoir et de réaliser des pièces d'ouvrage d'art très élancées, fines, légères et encore plus durables que les bétons ordinaires. La réduction considérable de l'épaisseur des structures permet un gain économique important par rapport aux bétons ordinaires du fait de la restriction des matières. De plus, ces bétons présentent une très bonne qualité d'adhérence avec les armatures d'acier qui est une condition nécessaire au transfert des efforts internes (PN BHP, 2000). Ces bétons développent aussi des résistances accrues vis-à-vis de la fissuration, permettant ainsi de mieux répondre aux différents états limites et déformabilités.

3.1.1 Des bétons de haute compacité, de hautes “performances”

Durant un siècle, le béton resta un mélange de granulats, de ciment et d'eau. Dans les bétons ordinaires, l'eau joue deux rôles essentiels : assurer l'hydratation du ciment et participer activement à l'ouvrabilité du béton frais en lui donnant une rhéologie satisfaisante. Ce n'est qu'au début des années 80, que de nombreux travaux (Malier, 1981) ont montré les effets néfastes de l'eau en excès (non combinée), qui ne participent pas à l'hydratation du ciment, vis-à-vis de la résistance et de la durabilité, mais qui reste pourtant utile à l'obtention d'une bonne ouvrabilité. La théorie de Féret (1892) prévoit bien que la faiblesse des résistances mécaniques du béton est attribuée à la porosité capillaire créée par l'excès d'eau libre. Celle-ci établit une loi de proportionnalité entre la résistance R_m du béton et l'inverse du carré du volume d'air (V_{air}) et d'eau libre ($V_{eau libre}$). Pour limiter la porosité (volume d'air) du béton, cela implique deux conditions essentielles :

- une très faible teneur en eau au niveau de la pâte de ciment et des granulats ;
- et une granulométrie continue avec une compacité maximale au niveau de l'ensemble du squelette granulaire, des particules les plus fines à celles plus grossières.

Par la suite, deux voies de natures physico-chimiques différentes se sont dégagées pour obtenir de hautes résistances :

- d'une part, par la réduction sensible de la quantité d'eau nécessaire à la rhéologie du béton soit la diminution du rapport Eau sur Ciment (E/C), obtenue grâce à l'emploi de produits organiques à action dispersante. Ces polymères s'adsorbent sur les particules de ciment et déflocculent les agrégats formés par des forces interparticulaires de type Van der Waals et des forces de pressions capillaires constituant des ménisques d'eau. Ce processus libère de ce fait la part d'eau piégée qui se trouve en excès ;
- d'autre part, par l'extension du spectre du mélange granulaire obtenu par l'ajout d'éléments ultrafins comme la fumée de silice, chimiquement réactive et destinée à remplir les micro vides de l'empilement de grains. Un tel remplissage améliore indéniablement la compacité du mélange tout en faisant progresser encore les qualités rhéologiques à l'état frais. Corollairement, la quantité d'eau nécessaire à la mise en oeuvre du béton peut encore être réduite.

Plusieurs chercheurs ont en effet tenté de réduire le dosage en eau et d'obtenir un mélange de très haute compacité (Malier, 1991). L'apparition des premiers adjuvants organiques réducteurs d'eau et les progrès croissants propices au développement de nouveaux polymères, a permis une avancée technique considérable sur la réduction de l'eau. Toutefois, compléter le spectre du mélange granulaire par l'ajout d'éléments très fins sans réduire la tendance à l'agrégation des fines, à caractère colloïdale, est bien sûr inutile. L'amélioration de la compacité du réseau granulaire implique donc le recours à l'usage d'un superplastifiant, en vue de gagner en ouvrabilité, propriétés mécaniques et durabilité.

Les gains de résistance n'étant pas les seuls avantages d'une forte réduction de la porosité (porosité inférieure à 5% pour ces bétons par rapport à 12% pour le béton ordinaire), les bétons, rendus moins perméables, deviennent de plus en plus résistants aux phénomènes de gel-dégel, aux agents agressifs en milieu marin et à la progression de la carbonatation en profondeur, assurant ainsi une meilleure protection des armatures. De façon générale, ils présentent une durabilité accrue, ainsi il est plus convenable de parler

de Bétons de Hautes “Performances” (BHP).

3.1.2 Optimisation du squelette granulaire

L’optimisation de l’ensemble du squelette granulaire passe, tout d’abord, par l’optimisation du réseau formé des sables et des gravillons, ensuite l’extension se fait par le remplissage des vides par le ciment et les fines qui viennent compléter et améliorer la continuité du réseau granulaire.

Plusieurs méthodes de formulation basées sur le concept de la compacité maximale et du mélange optimal des granulats existent. Les unes prônent le mélange à granularité continue (Bolomey, Faury, Dreux - Gorisse), les autres à granularité discontinue (Valette). Mais dans la plupart des cas, la continuité ou la discontinuité de la granularité dépend des granulats dont on dispose selon qu’ils présentent eux-mêmes des discontinuités entre eux ou pas. Cependant, pour obtenir une ouvrabilité correcte, une courbe granulométrique continue est plutôt recherchée.

De plus pour que le béton soit le plus durable possible, il est nécessaire que le squelette granulaire soit le plus compact possible et que les granulats satisfassent à des exigences au niveau de leur nature minéralogique et des techniques de fabrication par concassage ou extraction des fumées des centrales thermiques, définissant leur taille, leur forme et leur rugosité.

Méthodes expérimentales et empiriques Les méthodes de formulation empiriques issues de l’expérimentation sont les premières qui apparaissent avec les bétons ordinaires. Ces méthodes permettent de minimiser la porosité (ou maximiser la compacité) du squelette granulaire de mélange de béton en optimisant les proportions des différentes classes granulaires de sables et de gravillons.

Méthode de Caquot Suite à une série d’essais expérimentaux, Caquot montre que la courbe granulaire de référence qui relie les différentes classes granulaires d’un mélange indéfini est bilinéaire en $\sqrt[5]{d}$. Comme les dimensions granulaires inférieures et supérieures sont limitées, Caquot formule deux hypothèses : la porosité du mélange est celle du ciment (prise égale à moitié) et la proportion des granulats supérieurs à la taille maximale (ne pouvant donc exister) est remplacée par une proportion de granulats de dimension maximale ayant la même surface et présentant un effet de paroi. d l’ouverture du tamis correspondant à un diamètre moyen de grain et D_{max} le diamètre du plus gros grain. Pour une population de granulats, dont les dimensions d_k sont régies par une suite géométrique de raison k et de taille maximale D_{max} , Caquot aboutit aux lois suivantes :

- proportion granulaire P de deux granulats

$$P_k - P_{k-1} = A \sqrt[5]{d_k} \quad (1.8)$$

- de tailles successives régies par

$$A = \frac{V_{g1}}{\sum_{i=1}^n V_{gi}} \frac{1}{\sqrt[5]{d_1}} \quad (1.9)$$

avec V_{g1} et V_{gi} les volumes de granulats respectivement d'ordre 1 et i et d_1 la dimension du granulats d'ordre 1.

- proportion du plus gros granulats par rapport à celui de taille immédiatement inférieure

$$P_{D_{max}} - P_{D_{max}-1} = \frac{A\sqrt[5]{D_{max}}}{1 - k^{-4/5}} \quad (1.10)$$

- volume des vides du mélange égal à la moitié du volume du ciment

$$V_v = \frac{V_c}{2} \quad (1.11)$$

Méthode de Faury Suite à une étude générale du béton et en s'appuyant sur les travaux antérieurs de Caquot, Faury propose en 1942, une loi de granulation du type "continu". Il s'était inspiré de la théorie de Caquot relative à la compacité d'un granulats de dimension uniforme qui correspond à un serrage moyen. La loi de granulation qui en découle est une loi fonction de $\sqrt[5]{d}$ ce qui induit que la courbe granulométrique idéale pour un béton à compacité maximale graduée en $\sqrt[5]{d}$ en abscisse est une droite. Faury distingue les grains fins et moyens inférieurs à $D_{max}/2$ des gros grains supérieurs à $D_{max}/2$. La courbe granulométrique de référence est composée de deux droites dont l'abscisse du point de rencontre (point de brisure) est fixé à $D_{max}/2$ et son ordonnée Y est donnée par :

$$Y = A + 17\sqrt[5]{D_{max}} + \frac{B}{R/D_{max} - 0,75} \quad (1.12)$$

A dépend de la consistance du béton et de la forme des gravillons et des sables, $A = 22$ à 38 (moyenne à 30) traduit la maniabilité. A augmente quand la maniabilité augmente et quand le granulats est anguleux. B est le coefficient de serrage, il varie de 1 à 2 selon que le béton soit ferme ou mou (Serrage énergétique $B = 1$, serrage courant $B = 1,5$). $R = V_b/S_c$ est le rayon moyen du moule, avec V_b volume de béton et S_c surfaces totales mouillées par le béton par effet de paroi.

Le formulateur tente ensuite d'approcher la courbe granulométrique de référence avec la composition granulaire des granulats dont il dispose. La loi de granulation en $\sqrt[5]{d}$ est à l'origine de la formulation du squelette granulaire d'un béton et est encore utilisée pour formuler la compacité maximale des BHP.

Méthode de Bolomey Bolomey propose une autre loi de granulation. Cette méthode aboutit aussi à une granularité continue. L'ordonnée Y est basée sur la formule suivante :

$$Y = A + (100 - A)\sqrt{d/D_{max}} \quad (1.13)$$

où la valeur de A varie de 8 à 16 , valeur d'autant plus élevée que le dosage en ciment est plus fort.

Méthode de Dreux - Gorisse La méthode de G. Dreux et L. Gorisse (1970) rassemble les différentes méthodes de l'époque (Valette, Faury, Joisel, etc.) et en déduit une méthode pratique et simplifiée de formulation adaptée aux matériaux utilisés même actuellement, notamment les BHP avec quelques ajustements propres. Cette méthode est

basée sur l'obtention d'une courbe granulométrique continue permettant de produire un squelette granulaire le plus dense possible, et d'optimiser le dosage en ciment et en eau des bétons ordinaires.

La courbe granulaire de référence est exprimée en échelle semi-log (échelle des analyses granulométriques), et le point de brisure est défini par :

- son abscisse : $D_{max}/2$ si D_{max} inférieur à 25 mm et $(D_{max} - 5\text{mm})/2$ si $D_{max} > 25$ mm,
- et son ordonnée : $Y = 50 - \sqrt{D_{max}} + K + K_s + K_p$

avec K un terme correcteur d'arrangement granulaire prenant en compte le dosage en fines (ciment et fillers), l'angularité des granulats et la puissance de serrage ; K_s une fonction du module de finesse du sable et K_p un terme de consistance pour la pompabilité.

Méthode de Talbot - Fuller - Thompson La méthode semi-empirique de Talbot - Fuller - Thompson peut être utilisée pour obtenir la courbe granulométrique de référence produisant un squelette très dense, de compacité maximale, ayant pour équation générale :

$$p = \left(\frac{d}{D}\right)^n \times 100 \quad (1.14)$$

avec p le pourcentage de passant (en %) des particules selon le tamis d'ouverture d et n un paramètre variable compris entre 0,25 et 0,45.

Cette méthode est utilisée pour déterminer les proportions des différentes classes granulaires pour les bétons compactés au rouleau (BCR) qui nécessitent de créer un squelette granulaire avec le minimum de vide après serrage. Ces méthodes ne tiennent pas compte de l'effet de parement (comme pour le cas des méthodes de Faury et Dreux), qui n'a pas d'importance dans le cas du béton compacté au rouleau.

Méthode de Baron - Lesage L'approche classique adoptée en France est la méthode de Baron - Lesage tirée de l'expérimentation et développée au LCPC dans les années 1980. Cette méthode pratique est basée sur des essais au maniabilimètre LCPC (Figure 1.1) et permet avec cet outil de déterminer la maniabilité maximale du béton en fonction du rapport Sables sur Gravillons (S/G). Elle a l'avantage de mener à des bétons qui présentent des risques de ségrégation minimaux. La théorie de Baron - Lesage est fondée sur les hypothèses suivantes qui ont été vérifiées par l'expérience (Rossi, 1998) :

- pour un rapport E/C fixé, le béton le plus maniable est celui dont le squelette granulaire est le plus compact,
- le rapport S/G correspondant à cet optimum de compacité est indépendant de la quantité de pâte de ciment.

Dans d'autres pays, d'autres méthodes conventionnelles existent : méthode de l'American Concrete Institute (ACI, 1994), méthode de Day (Day, 1995) plus axée sur le contrôle de la qualité en production, méthode de Dewar (Dewar, 1986) basée sur un modèle ternaire d'empilement granulaire. Une revue assez complète a été constituée par Brandt (Brandt, 1998).

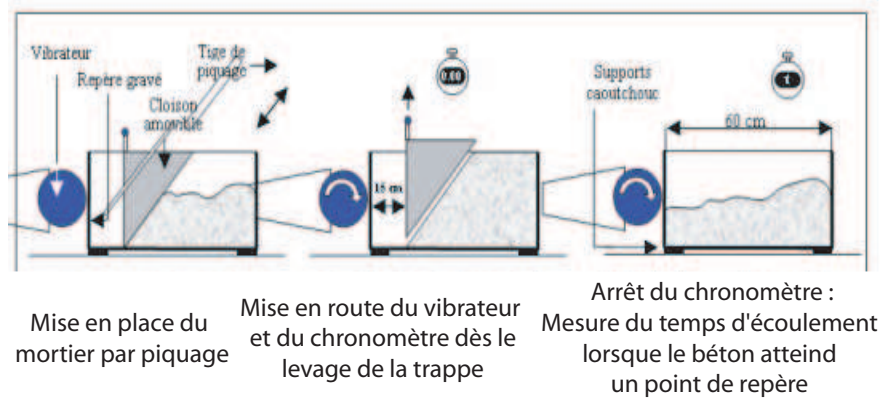


FIGURE 1.1 : Mesure du temps d'écoulement au maniabilimètre LCPC.

Méthode de Larrard Les modèles théoriques présentent l'intérêt majeur de réduire le nombre de gâchées effectuées au laboratoire. Le Modèle d'Empilement Compressible MEC a été développé par Sedran et de Larrard (de Larrard et Sedran, 1999). L'avantage de ce modèle est qu'il décrit mathématiquement un empilement granulaire en prenant en compte le squelette granulaire dans son ensemble, depuis les particules micrométriques jusqu'aux particules centimétriques, tout en s'appuyant sur les notions de compacités virtuelles. Il vise à prévoir la compacité d'un mélange à plusieurs classes granulaires, à partir des caractéristiques des grains qui le composent (forme, distribution granulaire, compacités des tranches mono-dimensionnelles) et pour une énergie de mise en place de l'empilement granulaire décrite par un indice représentatif de son degré de serrage, traduisant l'énergie fournie pendant la mise en place. Cette méthode d'optimisation a l'avantage de prendre en considération la granulométrie des particules, leur forme et l'interaction entre les grains. Ce modèle a été utilisé avec succès pour la formulation de mélange de béton ordinaire, à haute performance et auto-nivelant.

Le logiciel René-LCPC a été développé à la suite de ce travail et programme le MEC sur la base de l'optimisation granulaire. Il prédit la viscosité plastique, le seuil de cisaillement, l'affaissement au cône et différentes propriétés du béton (résistance, déformations différées, *etc.*) à partir de sa composition et du modèle granulaire. Cela permet d'évaluer l'importance d'un paramètre de formulation sur la performance du béton.

3.1.3 Optimisation de la qualité de la pâte

L'action physico-chimique de la fumée de silice La réalisation de bétons à hautes performances nécessite, comme il a été cité plus haut, une granulométrie bien étudiée, en particulier l'ajout éventuel de fumée de silice. Mais, le recours à des fines micrométriques ne s'impose que dans l'élaboration des bétons à très hautes performances (BTHP), dont la résistance en compression dépasse 100 MPa. Les ultrafines les plus utilisées dans ce cas sont les fumées de silice.

Les fumées de silice sont des poudres de silice extrêmement fines (inférieures à 1µm), des sous-produits de l'industrie du silicium et de ses alliages rendues utilisables par densification ou suspension dans l'eau. Suivant la composition des alliages, des produits secondaires ajoutés aux ingrédients principaux et la méthode de fabrication, les propriétés des

fumées de silice sont assez diverses. Leur teneur en SiO_2 peut dépasser 90%. Conformément à la norme EN 13263, elles fournissent de très bonnes propriétés aussi bien au niveau de la rhéologie qu'au niveau des propriétés mécaniques et chimiques, tout en améliorant la durabilité du béton.

De Larrard a cherché à quantifier les performances rhéologiques et pouzzolaniques des fumées suffisamment riches en silice ($\text{SiO}_2 > 85\%$) en comparant des mélanges binaires ciment/ultrafine pour la fumée de silice, un filler calcaire et un filler siliceux. Il a trouvé que la grande finesse des fumées de silice combinée à leur grande activité pouzzolanique, permet de réduire le dosage en ciment d'un béton à hautes performances d'environ 34% sans modifier la résistance, en substituant une fine quasi-inerte au ciment, et en ajoutant une faible quantité de fumée de silice.

D'après Traetteberg (1978), l'activité pouzzolanique de la fumée de silice devient optimale à partir de 24% en dosage, quantité au-delà de laquelle toute la chaux libérée par le ciment est consommée. Mais c'est aussi à partir de ce dosage que l'efficacité granulaire de la fumée de silice diminue. Le dosage optimal pour l'obtention de hautes résistances se situerait donc aux alentours de 20 à 25%, proportions liées au meilleur remplissage (optimum granulaire). L'ultrafine remplit au mieux les interstices des grains de ciment, avec lesquels elle peut par la suite se combiner pour former des hydrates participant à la résistance mécanique. Cependant, le gain mécanique est plus rapide aux faibles dosages. Compte tenu du coût de la fumée de silice, de l'adjuvant organique pour la disperser et de la durabilité du béton (passivité des armatures d'acier), l'optimum économique se situerait plutôt aux alentours de 10% qui est la limite donnée par la réglementation du fait de fortes déformations différées (retrait et fluage) induites par la réaction pouzzolanique. La quantité de fumée de silice présente dans les ciments CEM II/D est en effet de 10%.

De Larrard compare l'influence de la pureté de la silice vitreuse et des surfaces spécifiques des fumées de silice (De Larrard, 1989). Il montre d'une part que plus la surface spécifique de la fumée de silice est élevée (surface spécifique de $14,2 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $22,2 \text{ m}^2/\text{g}$) plus elle donne de meilleures performances (Tableau 1.4). En effet, pour ces particules un phénomène d'agrégation ou d'"instabilité granulaire" se crée dans la pâte de ciment. D'autre part, la fumée de silice la moins pure, contenant du zirconium ZrO_2 , donne les meilleures résistances et la meilleure maniabilité. Or, He *et al.* (1996) ont montré que les fumées de silice contenant 50 à 60% de SiO_2 seulement, ont des qualités pouzzolaniques nettement plus faibles.

D'un point de vue rhéologique, de Larrard (De Larrard, 1989) montre que le dosage en carbone (Tableau 1.4), correspondant à la couleur plus ou moins foncée des fumées de silice, est fortement lié aux performances rhéologiques représentée ici par le temps d'écoulement (Figure 1.2a). Il est possible d'extraire le carbone par un traitement thermique à 600°C . La fumée est alors blanche mais ce traitement a un coût non négligeable. Plus la quantité de carbone est élevée dans la composition de la fumée de silice, plus la maniabilité sera faible. L'auteur montre qu'il existe une relation linéaire entre le dosage en carbone et la maniabilité. Les propriétés liantes des fumées riches en silice ($\text{SiO}_2 > 85\%$) principalement de la silice vitreuse pouzzolanique semblent dépendre de la teneur en alcalins (Na_2O , K_2O) (Figure 1.2b).

Interactions à l'échelle micro : de la théorie DLVO à la corrélation ionique

Fumées de Silice		1	2	3
Surfaces spécifiques (m ² /g)		14,2	21,6	22,2
Compositions chimiques (en %)	SiO ₂	91,5	88,75	97,35
	Al ₂ O ₃	5,78	0,08	0,03
	Fe ₂ O	0,16	1,60	0,12
	MgO	0,03	1,48	0,19
	CaO	0,8	0,66	0,10
	Na ₂ O	0,12	0,71	0,12
	K ₂ O	0,08	2,41	0,23
	ZrO ₂	1,10	–	–
	alcalins	0,20	3,12	0,35
	carbone	–	1,59	1,06
Temps d'écoulement (sec)		2	7,5	5
Résistance en compression (MPa)		113	87	101

TABLE 1.4 : Résistances mécaniques et temps d'écoulement de diverses compositions minéralogiques de fumées de silice dans le mortier (de Larrard 1986).

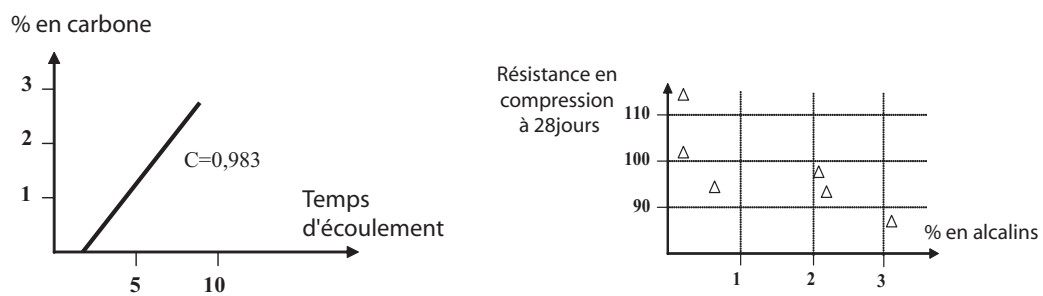


FIGURE 1.2 : a- Relation entre dosage en carbone et maniabilité, b- Relation entre résistance et dosage en alcalins (De Larrard, 1986).

La théorie DLVO La simple combinaison des forces attractives de Van der Waals et répulsives électrostatiques permet de comprendre la tendance à l'agrégation des particules d'une suspension. La théorie la plus simple a été proposée dans les années 40 par Deryaguin - Landau et Vervy - Overbeck. Le potentiel complet de DLVO prend en compte une contribution répulsive issue des interactions coulombiennes, une contribution de coeur dur et une contribution attractive de Van der Waals (Figure 1.3). La nature en loi de puissance du potentiel d'attraction de Van der Waals le rend toujours plus important, à courte distance, que le potentiel de la double couche répulsive. L'attraction entre particules à courte distance sera donc toujours plus forte que la répulsion. Ainsi, lorsque les particules sont assez proches les unes des autres, elles sont piégées dans un puits de potentiels minimum infiniment profond du fait des forces de Van der Waals.

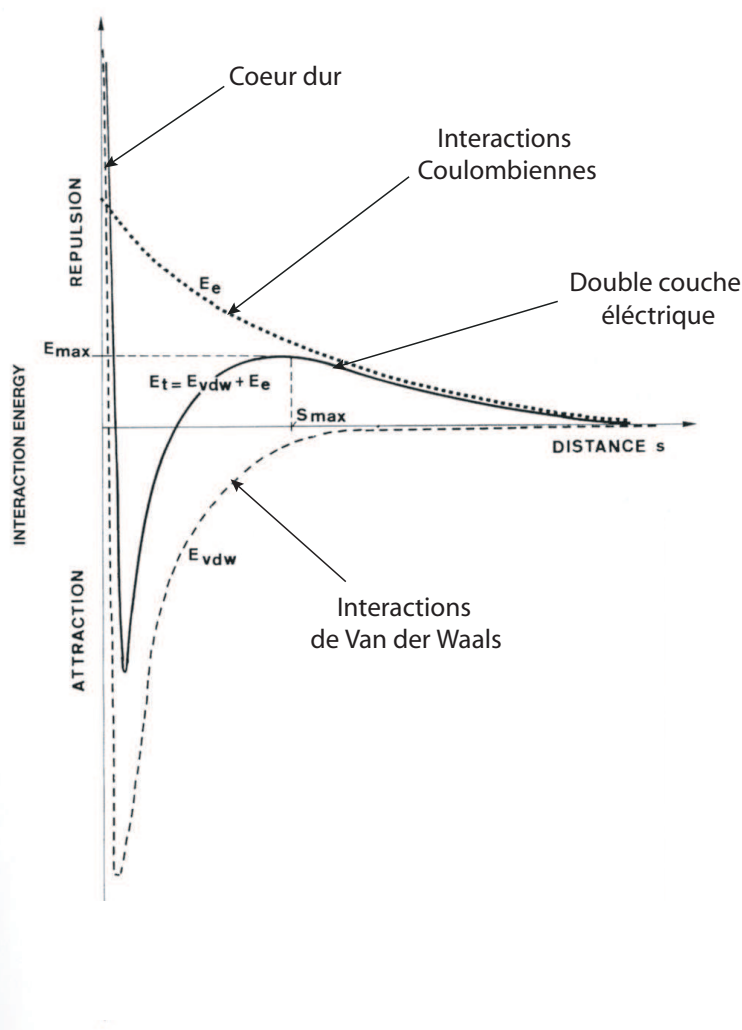


FIGURE 1.3 : Théorie DLVO : forces de coeur dur, de Van der Waals et de double couche électrique.

Double couche électrique au voisinage de la particule de ciment Dès que le ciment et l'eau sont mélangés, la surface des particules de ciment se chargent à cause de

la dissociation des molécules de surface. Il existe une première couche, appelée couche compacte ou couche de Stern, dans laquelle les ions de charges opposées sont liés à la surface. Ces liaisons sont suffisamment fortes pour ne pas être affectées par le mouvement Brownien. Les produits les plus solubles passent très rapidement en solution (Longuet *et al.*, 1974). Ainsi la phase aqueuse est pratiquement saturée en ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} et OH^- ainsi qu'en ions provenant de la dissociation de l'eau en ions H_3O^{4+} et H_7O^{4-} . Le potentiel de surface de la particule de ciment décroît de façon exponentielle à cause d'une couche de contre-ions issus de la solution et adsorbés à la surface. Ces éléments se répartissent en une couche étendue appelée couche diffuse (du fait de l'agitation thermique) de Gouy - Chapman (Legrand, 1972). C'est la seconde couche dans la région allant de la couche de Stern à la solution interstitielle. A l'extérieur de la couche de Stern, le potentiel continu à décroître, mais de manière non-linéaire (Figure 1.4). La libération des ions au sein de la solution crée ainsi des charges à la surface des particules qui produisent une répulsion ou une attraction en fonction des charges générées. Les ions se trouvant dans cette zone sont affectés par la charge de surface de la particule ainsi que par le mouvement Brownien. Le potentiel zêta (ζ) est la différence de potentiel entre la couche dense de Stern et la solution interstitielle. ψ_s est le potentiel à la surface de la particule et ψ_H est le potentiel du plan où la couche diffuse commence (également appelé plan de Helmholtz extérieur).

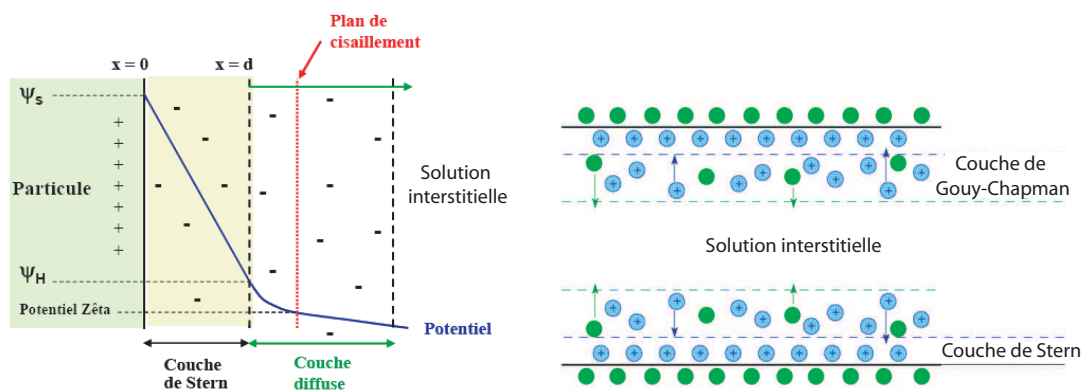


FIGURE 1.4 : Double couche de Gouy - Chapman (Hunter, 2002)).

Interactions particulières à l'échelle micrométrique Les régimes d'écoulement des dispersions minérales sont liés à l'existence de diverses forces élémentaires interfaciales et à des interactions inter-particulaires telles que les forces de Van Der Waals (électrostatiques), coulombiennes (électrostatiques), thermodynamiques (pressions osmotiques et forces de diffusion) et hydrodynamiques (dues à l'agitation moléculaire et aux contraintes de cisaillement). Celles-ci sont devenues complexes du fait de l'utilisation croissante d'adjuvants organiques, de fillers minéraux et d'amidons, dont l'affinité avec les particules du ciment reste mal définie. Toutefois, deux types d'interactions au sein du fluide peuvent avoir lieu :

- les interactions faibles : c'est le cas de particules où il n'y a pas d'interactions chimiques avec la phase continue (liaison covalente, pont hydrogène, *etc.*). Les par-

ticules s'entourent d'une couche de liquide qui se déplace avec elles. Lorsque les couches limites de deux particules s'interpénètrent, il y a constitution d'un réseau, comme celui d'un ménisque capillaire. Le liquide résiduel qui ne participe pas à la couche limite, peut se trouver plus ou moins piégé. L'application d'une certaine contrainte peut détruire le réseau et mettre le fluide en mouvement.

- les interactions fortes : c'est le cas de particules qui possèdent sur leur surface des groupements réactifs qui conduisent à des liaisons physiques avec la phase liquide (ponts hydrogènes), et des liaisons chimiques (covalentes). Les particules constituent alors des points de réticulation et confèrent au fluide les propriétés d'un solide si les contraintes appliquées restent inférieures à la résistance du réseau. Cela peut être associé aux hydrates formés par la prise du ciment.

Interactions colloïdales Les interactions colloïdales touchent les fines particules dont les dimensions s'étendent de 1 à 100 nm. Du fait de leur faible taille, ces particules peuvent interagir les unes avec les autres par des forces attractives ou répulsives de type Van der Waals et présentent un mouvement Brownien de par leurs fortes agitations thermiques. En apportant de l'énergie à la particule, ces dernières permettent à un fluide au repos de se restructurer après avoir été soumis à une sollicitation mécanique. Cette caractéristique est propre aux fluides thixotropes. La stabilité d'une solution colloïdale résulte donc de l'équilibre entre les interactions attractives et répulsives qui s'exercent sur les particules. Par contre, les interactions hydrodynamiques sont en général négligeables par rapport aux interactions d'origine moléculaire.

La corrélation ionique D'après les travaux de Pellenq, Van Damme et Gmira (Gmira *et al.*, 2004), la cohésion entre les cristallites du ciment hydraté (C-S-H) ne peut pas être expliquée par la théorie de la DLVO qui met en jeu uniquement les forces de Van der Waals, de double couche et de coeur dur. Le phénomène est plus complexe et met en jeu diverses configurations ioniques telles que les corrélations ions-ions et les fluctuations locales du potentiel du fait de distributions et de concentrations ioniques qui dépendent de l'état de surface des cristallites, du mouvement des ions dans l'eau résiduelle interstitielle non liée, et de la nature des ions. Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui sont les principaux ions relargués lors de la dissolution des différentes phases du ciment, apportent en effet une forte cohésion inter-cristallites comme le montre la Figure 1.6. La cohésion inter-cristallites (Figure 1.5) serait alors due aux forces de corrélation ionique, alors que la cohésion intra-cristallites, au contact entre cristaux de C-S-H par exemple, serait due aux forces électrostatiques (Pellenq *et al.*, 1997), (Van Damme, 2002), (Lootens *et al.*, 2004).

Les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives ne sont donc pas les seules forces à prendre en compte dans nos suspensions. Aux forces de solvation s'ajoutent les forces stériques (par ajout de polymère), hydrophobes, de corrélation d'ions, *etc.* Ces forces sont importantes car elles permettent le contrôle de la stabilité des suspensions cimentaires pour lesquelles il est difficile de jouer sur la concentration en ions Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} .

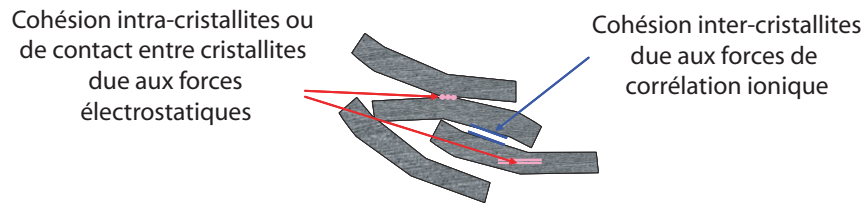


FIGURE 1.5 : La cohésion du ciment (Pellenq et Van Damme 2004).

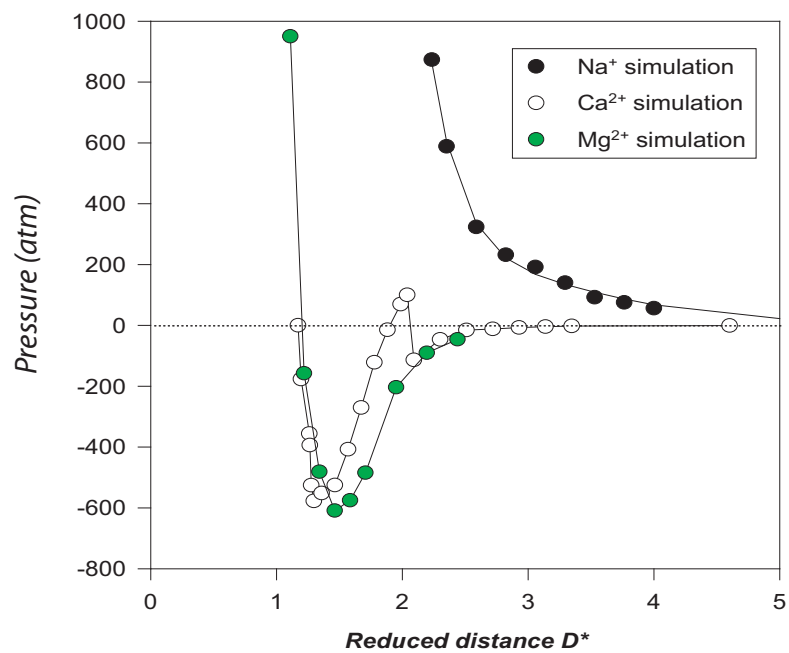


FIGURE 1.6 : Influence des ions de la solution interstitielle sur la force de corrélation ionique et la cohésion inter-cristallites du ciment.

L'action des super-réducteurs d'eau À la sortie des broyeurs, après la clinkérisation, les grains de ciment sont généralement chargés électriquement à leur surface, du fait de la rupture de liaisons électriques entre les cations et les anions pendant le broyage (Baron, 1982). Les grains de ciment anhydres sont généralement plus chargés négativement que positivement du fait des conditions de broyage. Une certaine cohésion entre les grains de ciment existe de ce fait, et les maintient "collés" les uns aux autres. Cette cohésion est associée à des phénomènes d'attraction électrique entre plages de signes différents à la surface des grains ainsi qu'à des forces dites de Van der Waals. L'effet des adjuvants (molécules polaires organiques à extrémité fortement chargée) est de neutraliser un site opposé sur les grains de ciment par adsorption à la surface et de disperser les particules de ciment en diminuant les forces capillaires (par abaissement de la tension superficielle) dans le cas de la présence de ménisques d'eau et en créant des forces opposées (électrostatiques et/ou stériques) aux forces de cohésion colloïdale du type Van der Waals qui sont à l'origine des agrégations des particules (Figure 1.7). Cette libération de l'eau initialement piégée, permet de supprimer un volume important d'eau non mobilisée pour l'hydratation du ciment. Les rapports E/C peuvent passer de 0,5 à 0,35, soit une réduction de la teneur en eau de plus de 30% voir plus selon le pouvoir dispersant du polymère. L'efficacité de la

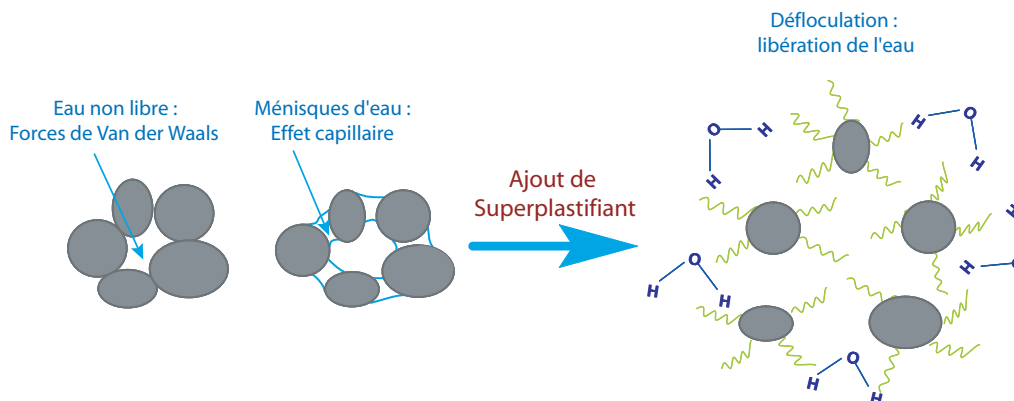


FIGURE 1.7 : Dispersion des grains de ciment par l'ajout du polymère.

dispersion dépend quant à elle de la fonctionnalité du polyélectrolyte, de sa configuration structurale, de sa masse moléculaire moyenne, de sa polydispersité, de l'épaisseur de la couche adsorbée et de sa densité de charge (Ramachandran *et al.*, 1998).

L'élimination de l'eau en excès à l'origine de la diminution de la porosité capillaire, ainsi que la libération des surfaces de ciment qui sont au contact de l'eau permettent d'améliorer la réactivité (hydratation) et la résistance à court terme des bétons à hautes performances. Cependant, un excès de polymères peut entraîner des phénomènes secondaires néfastes tels que l'apparition de grosses bulles d'air, la ségrégation des particules de ciment du fait de la diminution des forces électrostatiques qui les maintient, ou encore un fort retard à la prise du ciment.

Les adjuvants organiques sont apparus suivant cette chronologie :

- les lignosulfonates en 1932 sont des polyélectrolytes qui dispersent la suspension par effet purement électrostatique. Les lignosulfonates ont été abandonnés du fait d'un fort entraînement d'air qu'ils introduisent, augmentant ainsi la porosité du bé-

ton. Pourtant, ils sont encore utilisés dans l'élaboration de bétons auto-plaçants, par exemple en Norvège (Wallevik, 2003). En effet, les bulles d'air ont l'avantage de contribuer à la diminution du phénomène de ségrégation, aidant ainsi à la bonne ouvrabilité du béton et à la résistance au gel-dégel (Litvan et Sereda, 1978), (Chatterji, 1984), (Elsen *et al.*, 1994). L'introduction de 4% d'air décroît aussi l'expansion de la réaction alkali-silice de 40% (Jensen *et al.*, 1984).

- les PolyNaphtalènes Sulfonates (PNS) et PolyMélamines Sulfonates (PMS) en 1940 sont des polyélectrolytes mis en place par les Japonais et les Allemands sur le marché des produits de synthèse, aux propriétés dispersantes beaucoup plus efficaces. Ce sont des sels sulfoniques de condensé de formaldéhyde et de naphtalène (produit japonais) ou de mélamine (produit allemand). Ces polymères anioniques ont des groupes sulfonates SO_3^- à intervalles réguliers. Le proton H^+ en bout de chaîne peut aussi être remplacé par un groupe alkyle (chaînes de groupements hydrocarbonés saturés).
- les PolyCarboxylates (PC) en 1980 sont une grande évolution des super-réducteurs d'eau. Ils sont formés d'une combinaison de polymères (co-polymères) dont le mécanisme de dispersion se fait par une répulsion combinée d'effet électrostatique et stérique. Le groupement fonctionnel est formé d'acides méthacryliques ou acryliques avec un groupe actif anionique COO^- (plus efficace par rapport aux sulfonates), et qui a été partiellement estérifié avec plusieurs chaînes latérales de PolyOxyde d'Éthylène (notées PEO). La répulsion stérique est due aux chaînes PEO qui permettent une plus forte dispersion des particules de ciment. Flatt (Flatt *et al.*, 2004) donne une représentation schématique de l'effet de la dispersion et le décalage des forces inter-particulaires lorsque les particules se repoussent par l'action du copolymère. Il a montré que la répulsion stérique empêche les interactions de Van der Waals de développer une force d'attraction (valeurs négatives) entre les particules. Cette distance inter-particulaire est supérieure à celle qui serait obtenue avec une répulsion électrostatique uniquement. Li (Li, 2004) décrit les forces mises en jeu entre particules de ciment, ici représentées comme chargées positivement, avec une couche de polycarboxylate adsorbée à la surface (Figure 1.8b). Les forces stériques agissent surtout au niveau des couches de Stern alors que les forces électrostatiques agissent au niveau des couches d'adsorption à la surface des particules (Figure 1.9) (Stern, 1924). Il apparaît que les forces de natures électrostatiques ayant lieu à longues distances inter-particulaires sont fortement modifiées par la force ionique ou concentration du polymère alors que les forces de natures stériques ayant lieu à courtes distances sont peu dépendants de la force ionique. Des forces d'attraction de type Van der Waals ont toujours lieu même lorsque les particules de ciment avec le polymère adsorbé sont relativement assez éloignées.
- les Phosphonates Ethoxylés ou Di-Phosphonates Ethoxylés (DPE) en 1990 sont formés par une unique chaîne d'oxyde d'éthylène avec un groupement fonctionnel actif PO_3^{2-} unique ou double. Ils agissent en grande partie par répulsion stérique mais l'effet électrostatique existe toujours (Comparet *et al.*, 2003).

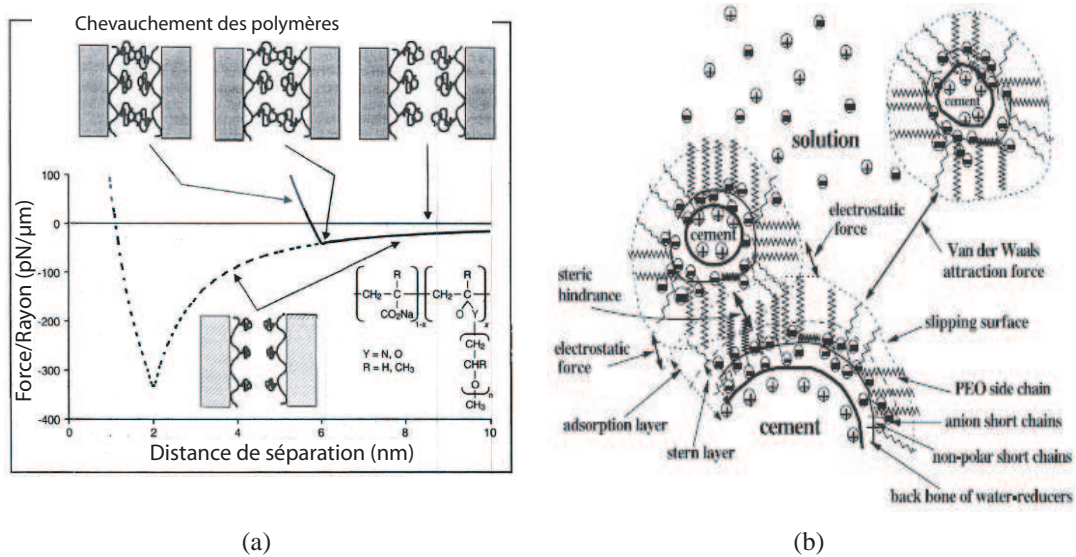


FIGURE 1.8 : a- Représentation schématique de la force entre deux surfaces avec des copolymères en peigne adsorbés en fonction de la distance de séparation (Flatt *et al.*, 2004), b- Schéma des forces exercées entre un ensemble de particules de ciment sur lesquels sont adsorbés des copolymères de polycarboxylates avec des chaînes polyéthylène oxyde (PEO) (Li, 2004).

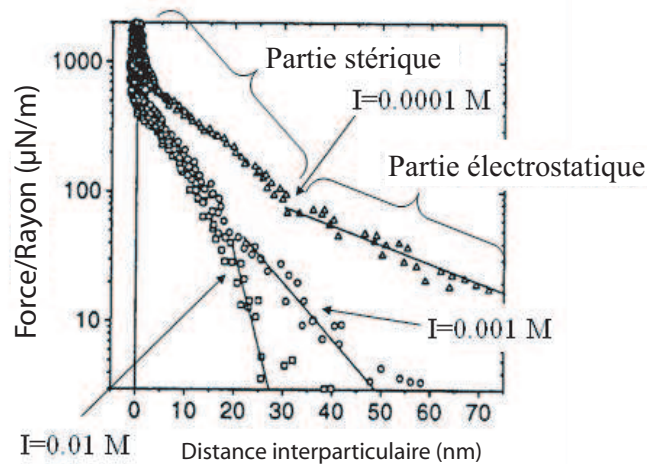


FIGURE 1.9 : Forces mesurées par Microscopie à Force Atomiques (AFM) distinguant la partie stérique et électrostatique pour différentes concentrations de polymères adsorbées sur des particules de ZrO_2 (Pedersen, 1999).

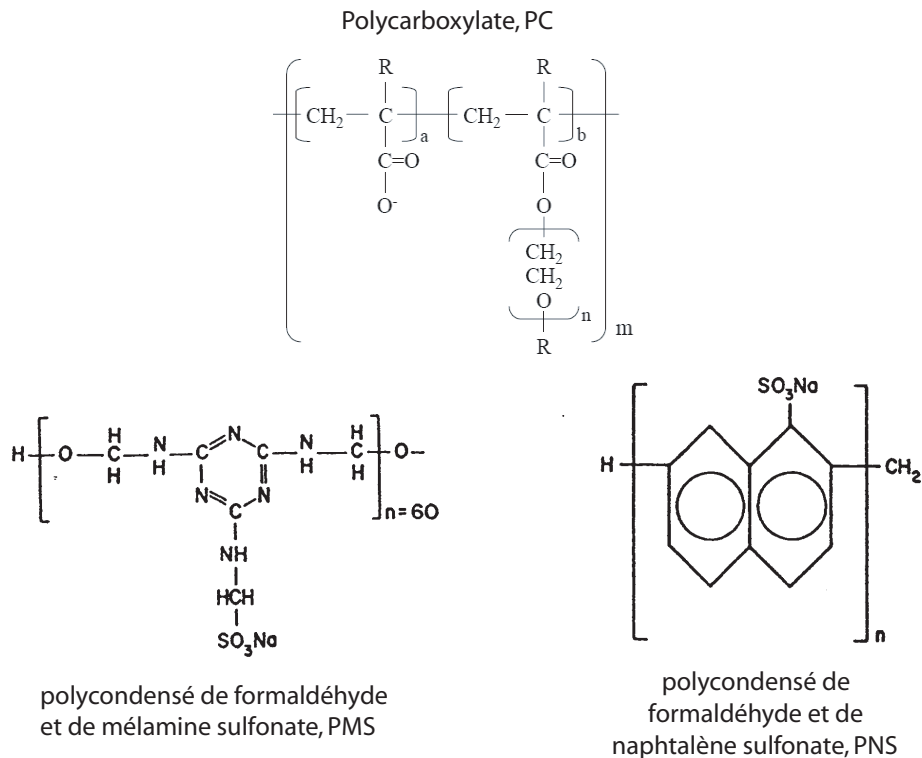


FIGURE 1.10 : Représentation schématique de certains types de polymères (Hasni, 1999).

L'effet retardateur de prise par les PNS et PMS La RMN du proton H^+ effectuée à une fréquence de 90 MHz par Letellier *et al.* (1986) montre la cinétique d'hydratation des phases du clinker (C_3S et C_3A), mises individuellement ou ensemble, avec ou sans adjuvant. Letellier *et al.* ont ainsi montré que pour la phase C_3S seule en présence d'eau et de 0,9% de polynaphthalène sulfonate il existe dès le début de l'hydratation (durant même le malaxage) une fraction d'eau liée correspondant à la présence d'hydrates. L'épaisseur de l'eau adsorbée sur la phase C_3S est estimée à 1 nm. La proportion d'eau liée dépend en effet du rapport E/C , on a 4,5% d'eau liée pour un rapport $E/C = 0,4$ et 8,7% d'eau liée pour $E/C = 0,28$. Ces valeurs relativement faibles semblent confirmer le fait qu'au tout début de l'hydratation une faible partie du C_3S est hydratée (Regourd, 1983).

Un changement de l'état de l'eau (variation du taux d'hydratation, donnée par T_1^{-1}), commence vers 12 minutes. Ensuite, la surface développée par les grains hydratés augmente jusqu'à une dizaine d'heures environ, après quoi la variation de T_1^{-1} (inverse du temps de relaxation donnant le profil du taux d'hydratation) s'infléchit et tend vers un palier (Figure 1.11a) correspondant à la disparition de la phase eau libre (Letellier *et al.*, 1986). L'effet de l'adjuvant sur C_3S semble figer l'état initial de l'eau qui reste libre au moins jusqu'à 20 heures (Letellier *et al.*, 1986).

Concernant la phase C_3A du clinker, le polynaphthalène sulfonate semble avoir peu d'effet sur son hydratation, car le comportement d'un échantillon avec ou sans fluidifiant est assez proche jusqu'à 40 minutes environ. Après 1 heure, si le superplastifiant n'est pas présent dans la solution, la proportion de la phase liée de l'eau augmente. La diffraction des rayons X en donne une éventuelle cause qui est la cristallisation lente de C_3AH_6 en

cristaux de plus en plus gros.

Une étude de RMN a été aussi effectuée par Regourd (1986) sur une polyméla mine sulfonate (Figure 1.11b). L'auteur a trouvé que le superplastifiant a un effet de retard sur l'hydratation du ciment du fait de l'augmentation de la période d'induction. Le superplastifiant inhibe alors le développement des surfaces hydratées sur lesquelles il s'adsorbe en formant des pellicules d'eau autour des grains de ciment bien dispersés (Regourd, 1986).

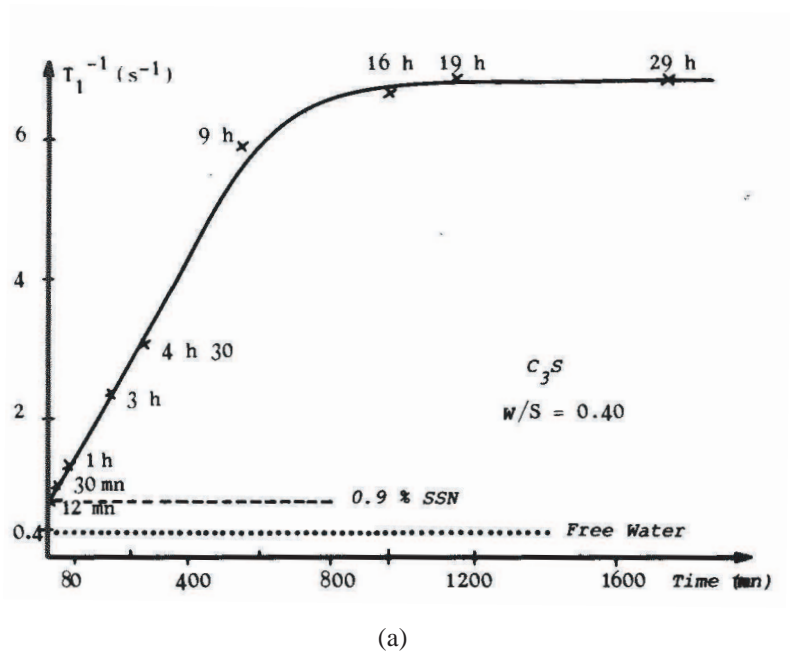
Par ailleurs, la présence de gypse qui est un régulateur de prise permet de maintenir l'hydratation pendant 7h dans une solution avec ou sans fluidifiant (Letellier *et al.*, 1986). Ramachadran *et al.* (1998) ont trouvé que les superplastifiants contenant des sulfonates sont sujets à une interaction préférentielle avec les phases de C_3A . Il s'agit d'une réaction chimique en compétition avec celle entre le gypse et le C_3A , réaction d'hydratation qui est autrement très rapide (Ramachadran *et al.*, 1998). La Figure 1.12 illustre bien ce phénomène.

De plus, lorsque le C_3S et le C_3A sont mis ensemble dans le mélange, il y a interaction et concurrence entre les deux phases du clinker, ce qui rend l'hydratation moins rapide que pour un mélange contenant uniquement une seule phase du clinker en présence d'eau (Letellier *et al.*, 1986).

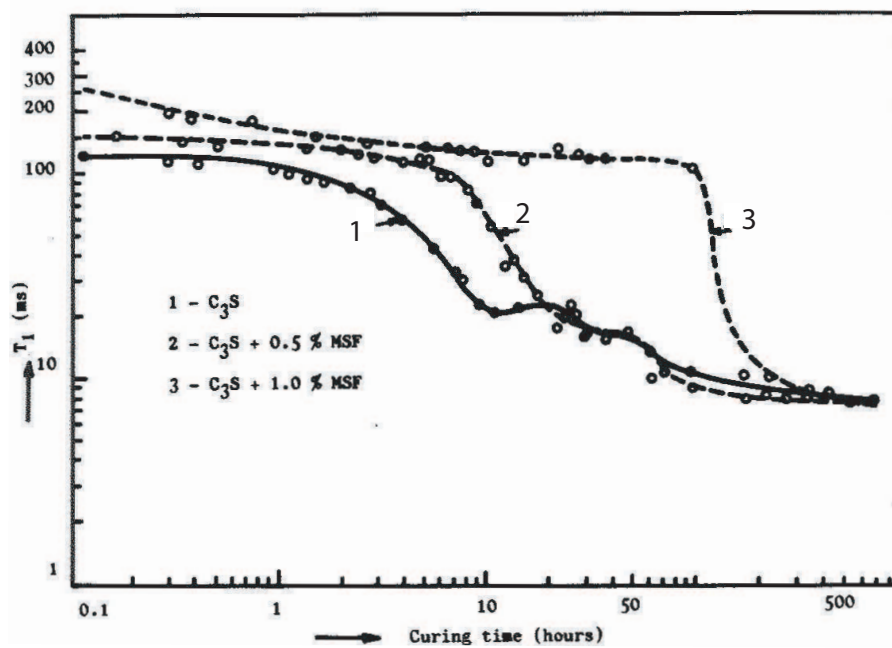
La consommation des superplastifiants La majorité des chercheurs semble s'accorder à penser que les polymères du superplastifiant s'adsorbent préférentiellement et solidement sur les aluminates et silicates bi et tricalciques, respectivement C_3A , C_4AF , et C_2S (le moins réactif vis-à-vis de l'hydratation à court terme) et C_3S , pour en contrôler très efficacement l'hydratation et même la retarder de façon appréciable (Uchikawa, 1986), (Aïtcin, 1987). La quantité de superplastifiant adsorbée sur les C_3A est abondante dès les premières secondes. Les molécules sur-adsorbées perdent alors leur rôle dispersant et entrent en interaction avec tous les processus physico-chimiques de l'hydratation. L'affinité d'adsorption du polymère sur les phases hydratées du ciment dépend aussi du potentiel zêta de ces nouveaux cristaux formés (Planck et Hirsch, 2007) (*cf.* paragraphe 5.2.1, Figure 4.11).

Des études au microscope électronique ont montré que les polysulfonates semblaient modifier la morphologie des cristaux d'ettringite lors de la réaction d'hydratation ces polymères sont consommés formant un composé organo-minéral ressemblant à de l'ettringite (Feron, 1994) produit de la réaction entre le gypse et le C_3A . Au lieu de se structurer en forme de larges aiguilles, l'ettringite formée en présence de superplastifiants est en plus petits cristaux et de forme polyédrique plus régulière (Ramachandran *et al.*, 1998). L'influence de la chimie du ciment sur les performances des superplastifiants est donc attribuée en partie à l'intercalation des superplastifiants dans les produits d'hydratation, AFt, AFm et C-S-H (Feron, 1997) (Figure 1.13a, Figure 1.14).

La part du superplastifiant consommée par intercalation et piégée dans la phase organo-minérale de ces hydrates du ciment ne contribue plus à la dispersion dans le cas des polyélectrolytes (polynaphtalènes et polyméla mines sulfonates). Par contre, pour les polycarboxylates, polymères dont les longues chaînes de PEO restent plongées dans la solution interstitielle (Sakai et Daimon, 1997), ce phénomène est moins important au moins à court terme, lorsque le béton est encore frais et qu'il nécessite une rhéologie suffisante pour son ouvrabilité (Figure 1.13b). Plus le ciment est réactif, plus la phase organo-minérale for-



(a)



(b)

FIGURE 1.11 : C_3S : a- Variation de T_1^{-1} en fonction du temps (Letellier *et al.*, 1986), b- Variation de T_1 sans les échantillons de C_3S hydratés à $E/C = 0,5$ avec et sans adjuvant à base de mélamine sulfonate (Regourd, 1986).

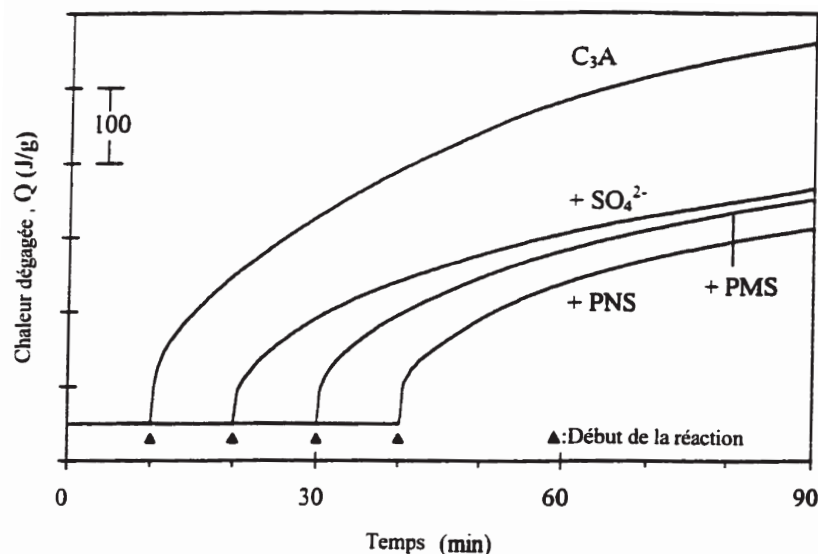


FIGURE 1.12 : Chaleur d'hydratation du C₃A (Letellier *et al.*, 1986).

mée sera importante (Flatt et Houst, 2001). Toutefois, la part du superplastifiant qui reste en solution libre est celle qui contribue à la dispersion du ciment.

L'action des sulfates alcalins régulateurs de prise L'effet des alcalins (K⁺, Na⁺, *etc.*) sur le comportement rhéologique des suspensions cimentaires est aussi un facteur non négligeable à considérer. Les sulfates alcalins qui peuvent influencer la rhéologie des pâtes de ciment sont principalement l'arcanite¹, la langbenite² et l'aphtitalite³. Dans les silos de stockage des ciments en cimenterie, il peut se former des petites aiguilles de syngénites⁴, extrêmement fines enchevêtrées les unes aux autres.

Dans le clinker de ciment Portland, les alcalins forment d'abord avec le SO₃, des sulfates solubles (Na,K)₂SO₄. S'il y a un excès d'alcalins, ces derniers entrent dans les réseaux cristallins des phases minérales du C₃A et du C₂S : de préférence, le sodium dans le réseau cristallin du C₃A et le potassium dans celui du C₂S. Ils ont donc un effet sur l'hydratation des phases du ciment en provoquant une forme d'activation, ce qui amène des résistances élevées à court terme, mais modérées à 28 jours.

La composition ionique de la solution interstitielle en termes de sulfates alcalins équivalents s'écrit selon Ost (1974) comme :

$$Na_2O_{\text{éq}} = \%Na_2O + \%K_2O \cdot M_{Na_2O} / M_{K_2O} \quad (1.15)$$

avec M_{Na₂O} la masse molaire de Na₂O, M_{K₂O} la masse molaire de K₂O et M_{Na₂O} / M_{K₂O} = 0,658.

Les ciments à faibles teneurs en alcalins tendent à mieux adsorber le superplastifiant du fait de l'effet électrostatique, mais ce sont ceux qui présentent le plus de problèmes

-
1. arcanite : K₂SO₄
 2. langbenite : 2CaSO₄.K₂SO₄
 3. aphtitalite : Na₂SO₄.3K₂SO₄
 4. syngénite : CaSO₄.K₂SO₄.2H₂O

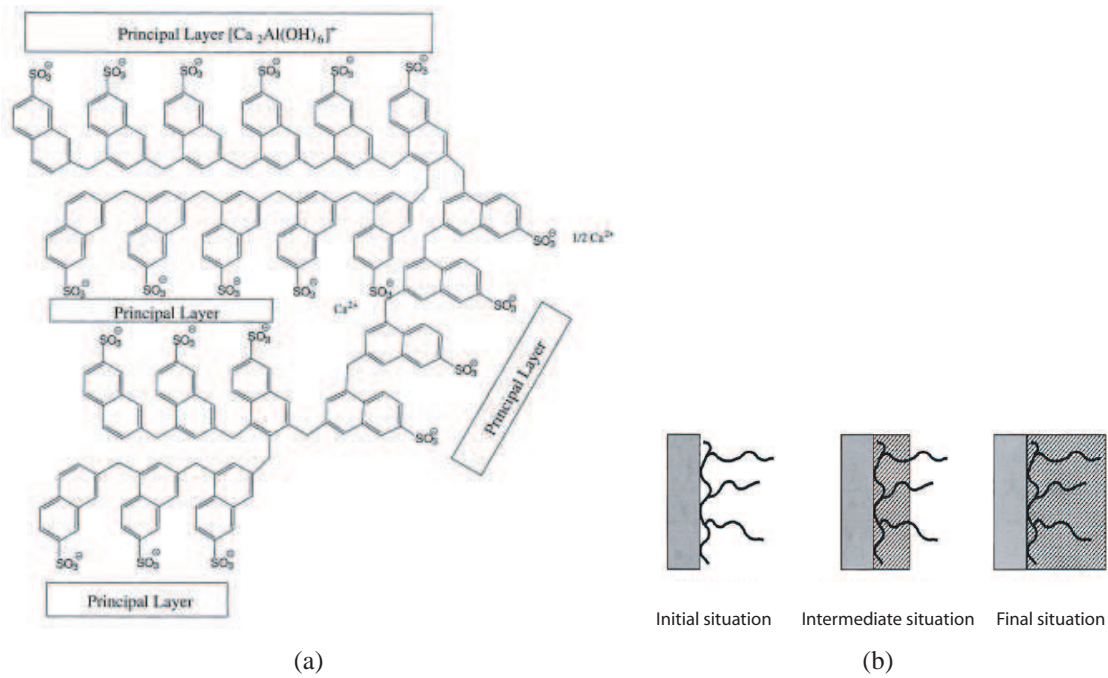


FIGURE 1.13 : a- Couches d'aluminates de calcium intercalés avec le PNS (Fernon, 1997), b- Illustration de l'explication du long maintien d'ouvrabilité en présence de copolymères avec des chaînes polyéthylènes oxydes (Sakai et Daimon, 1997).

d'incompatibilités avec les polysulfonates, induisant une baisse d'ouvrabilité ((Kim *et al.*, 2000), (Yamada et Hanehara, 2001)) et provoquant des frictions inter-particulaires.

L'étude effectuée au microscope électronique à balayage par Fernon *et al.* (1997) montre qu'en l'absence d'ions sulfates, le composé organo-minéral fortement lié au squelette de l'aluminate de calcium hydraté est une composition de la molécule élémentaire de $(Ca_2Al(OH)_6)^+$ de laquelle C_4AH_x est formé (Fernon *et al.*, 1997). Flatt et Houst (2001) montrent que pour éviter cette "consommation", un ajout de Na_2SO_4 qui agit comme régulateur de prise, favorise la formation d'AFt par rapport à la formation d'AFm et d'autres gels plus massifs qui s'intercalent mieux avec le polymère (Figure 1.14a) et augmentent sa consommation. La précipitation de gypse peut arriver très tôt et limiter la formation d'AFt, c'est pourquoi l'ajout de sulfates solubles rééquilibre la précipitation. Donc, avec l'addition de sulfate de sodium, le ciment qui initialement est à faible teneur en alcalins va se comporter comme un ciment à forte teneur en alcalins et l'ouvrabilité sera fortement améliorée. Plus que la teneur en sulfates des ciments, la vitesse de solubilité de ces sulfates est le paramètre important à considérer (Prince, 2003). Et c'est celle des sulfates alcalins du clinker qui est bien plus importante que celle des sulfates de calcium, régulateur de prise. C'est pourquoi la quantité de sulfates solubles dans les alcalins conditionne plus la compétition avec l'adjuvant et décide de la compatibilité entre le ciment et le superplastifiant.

Par ailleurs, l'addition retardée du superplastifiant dans le mélange permet de diminuer la différence entre les suspensions de ciment contenant de faibles ou de hautes teneurs en alcalins (Flatt et Houst, 2001). La Figure 1.14b montre qu'avec une addition retardée, il

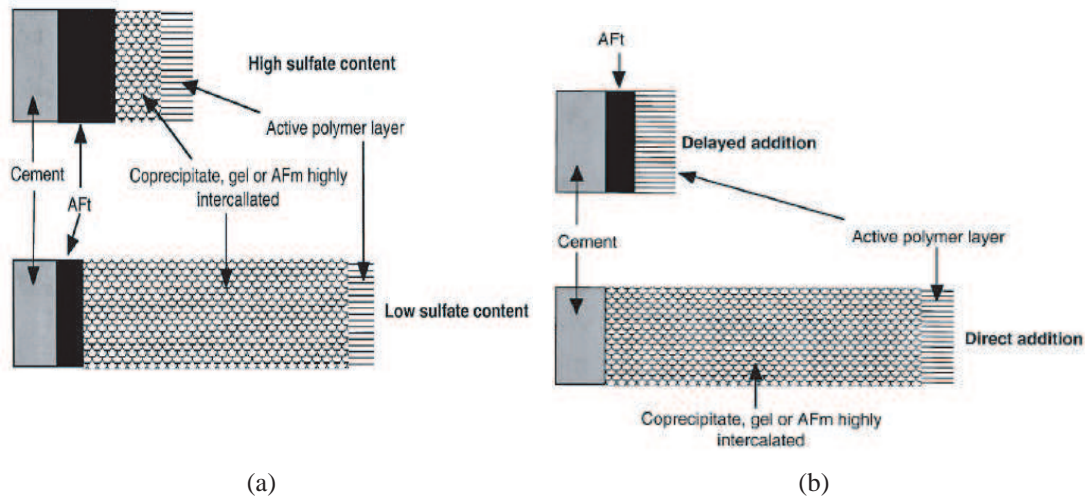


FIGURE 1.14 : a- Représentation schématique de l'effet de la teneur en sulfates dans le ciment, b- Illustration de la précipitation de la phase organo-minérale, dans le cas de l'addition directe du superplastifiant et celle de l'addition retardée (Flatt et Houst, 2001).

n'y a pas de précipitation de gel ou d'AFm, ce qui permet une moindre consommation des chaînes du polymère.

En résumé, les méthodes d'optimisation du squelette granulaire des BHP mettent en avant l'importance de différents paramètres liés à la formulation d'un béton de haute performance, notamment l'intérêt des superplastifiants et de la fumée de silice dans l'acquisition d'une meilleure compacité du mélange granulaire et l'obtention de résistances mécaniques élevées. Cette partie met aussi l'accent sur les aléas liés aux interactions entre sulfates alcalins, ciments et superplastifiants.

3.2 Les bétons autoplaçants

Le béton autoplaçant développé d'abord au Japon en 1989 (Okamura et Ouchi, 1999) par des chercheurs de l'université de Tokyo, a été rapidement exploité par les grands groupes industriels japonais (Taisei, Kajima, Obayashi, *etc.*) pour des projets d'envergure. Le développement des bétons autoplaçants s'est élargi dans plusieurs pays, au Canada et en Europe dans le cadre du Projet Brite-Euram "SCC" (Self-Compacting Concrete). Parallèlement à ces travaux, le béton auto-nivelant a été développé au laboratoire URGC-Matériaux de l'INSA de Lyon depuis 1992. Depuis, le béton autoplaçant est devenu le béton très prometteur du futur grâce à sa facilité de mise en oeuvre et l'amélioration des conditions de travail sur chantier. Le Projet National B@P regroupant industriels et chercheurs, mis en place de 2003 à 2007 a permis de soulever multiples problématiques scientifiques liées à la mise en oeuvre, à la cure, aux propriétés mécaniques et à la durabilité de ces bétons.

3.2.1 Des bétons très fluides

Les bétons autoplaçants sont des bétons très fluides aptes à remplir des coffrages les plus densément armés sous le seul effet de la gravité (poids propre) sur de grandes longueurs et sans intervention extérieure (vibration). Deux catégories de bétons fluides existent :

- les bétons auto-nivelants (BAN), employés pour un coulage horizontal (dallages, planchers et chapes flottantes) ont des résistances en compression équivalentes à celles des bétons ordinaires qui n'excèdent pas 40 MPa, du fait des forts rapports E/C utilisés mais qui restent inférieurs à 0,5. Ces bétons sont moins visqueux que les bétons autoplaçants et plus robustes vis-à-vis de la ségrégation, malgré une plus grande fluidité. Ceci est notamment rendu possible grâce à l'ajout d'agents viscosants tels que les amidons, les welans gums, *etc.*
- les bétons autoplaçants (BAP), employés pour un coulage vertical (voiles) peuvent atteindre des résistances beaucoup plus élevées comme celles des bétons à hautes performances, jusqu'à 80 MPa. Cette gamme de résistance plus étendue est obtenue en jouant sur la teneur en eau ou sur la nature des poudres (ciment et additions minérales) qui peuvent être inertes, hydrauliques ou pouzzolaniques. Les viscosités de ces bétons sont aussi plus élevées car les rapports E/C sont relativement plus faibles que ceux des BAN, ce qui permet d'atteindre des gains de résistances en compression de l'ordre de ceux des BHP.

3.2.2 Intérêts technico-économiques

Les chercheurs et industriels japonais n'ont commencé à publier leurs recherches que très tard, voulant s'assurer de la viabilité de ces bétons sur chantier. Ces bétons s'imposent sur de nombreux chantiers français depuis 1998 et trouvent leurs applications de façon progressive dans les fondations et dalles de maisons individuelles ainsi que dans les voiles d'ouvrages et de bâtiments. Les BAP connaissent encore un essor important dans tous les pays du monde, car ils présentent des intérêts technico-économiques majeurs, tels que :

- la mise en oeuvre sans vibration qui permet de diminuer largement le temps de mise en place du béton sur chantier, et ainsi de diminuer le coût et les délais importants, étant donnée la complexité croissante des coffrages de formes et de ferrillages plus denses ;
- l'obtention de la planéité de la structure sans opérations de surfaçage, conduisant à la suppression de la vibration et du ragréage même pour des coffrages très complexes et encombrés en ferrillage. Par ailleurs, cela améliore considérablement l'imperméabilité et donc la durabilité des ouvrages.

3.2.3 Concept empirique de formulation des BAP

Entre stabilité et fluidité La principale difficulté à laquelle est confronté le formulateur de BAP est de pouvoir concilier deux propriétés qui sont *a priori* contradictoires :

- une grande déformabilité et fluidité lors de la mise en place sans vibration,
- et une grande stabilité, soit une bonne cohésion entre la pâte et les granulats lors de l'écoulement, même en présence d'obstacles et jusqu'au début de prise, pour

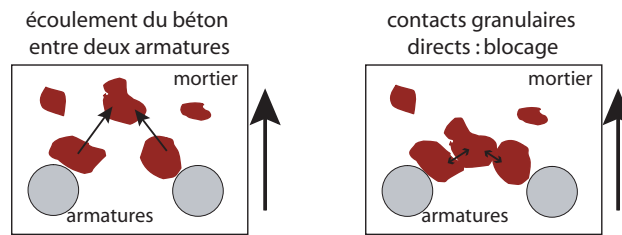


FIGURE 1.15 : Phénomène de blocage des granulats au droit d'un obstacle.

limiter les problèmes liés à la ségrégation.

Cependant, la recherche d'une grande fluidité implique un seuil et une viscosité relativement faibles, ce qui peut entraîner une chute de la stabilité du béton vis-à-vis de la ségrégation. Ces deux aspects divergents conduisent souvent à des formulations pointues mettant en jeu un ensemble complexe de constituants minéraux et organiques tels que les fillers, les superplastifiants et les agents viscosants.

En effet, lors de l'écoulement d'un béton fluide au droit d'un obstacle (au travers de zones confinées, dans un coffrage très ferrailé), les gravillons cisailent le mortier et ont tendance à venir au contact les uns des autres. Si le mortier n'est pas assez résistant au cisaillement, des voûtes peuvent ainsi se former par contacts inter-granulaires et avec les armatures d'acier, se colmater avec des parties fines, et interrompre l'écoulement (Figure 1.15). Cela peut aussi se traduire par une chute d'adhérence avec les armatures ainsi que par l'apparition de fissures aux points faibles. La fluidité d'un BAP n'est donc pas une condition suffisante. Le béton doit aussi présenter une bonne résistance à la ségrégation même dans les zones les plus confinées. La robustesse de la formulation est essentiellement recherchée pour pallier les éventuels écarts de la formulation du béton qui ont souvent lieu sur chantier. Un béton qui résiste à une variation significative de $\pm 5\%$ du dosage en eau sans que cela n'entraîne de ressuage ni de ségrégation, est considéré comme un béton robuste. La quantité d'eau apportée par des granulats humides ainsi que la quantité d'eau adsorbée sur la surface des granulats plutôt secs sont aussi des considérations strictes à prendre en compte.

Souvent dosés avec des teneurs en superplastifiant très grandes, ces bétons peuvent certainement devenir très sensibles à une légère variation du dosage en eau (AFGC, 2000), et provoquer significativement la ségrégation des granulats dans une pâte de ciment fortement adjuvantée et très peu visqueuse. Le ressuage lié à la séparation de phases entre solides et liquides, ségrégation en dynamique et sédimentation en statique, est en effet gouverné par le tassement du squelette granulaire et la perméabilité du milieu. Pour y remédier, il faudrait limiter la migration de l'eau en diminuant la taille des capillaires, notamment par l'ajout de fillers ultrafins et minimiser la perméabilité du squelette vis-à-vis des constituants de tailles inférieures, soit obtenir une granularité continue. Le chemin traditionnel souvent utilisé en formulation consiste soit à adjoindre un volume important de fines soit à additionner un agent régulateur de la viscosité de la phase fluide. Toutefois, une grande résistance à la ségrégation ne doit pas se faire au dépens de la fluidité.

Optimisation du squelette granulaire Contrairement aux anciennes méthodes d'optimisations, il est important de prendre en considération l'ensemble du squelette granu-

laire, des particules de ciment jusqu'aux granulats de diamètre maximal. L'optimisation du squelette granulaire passe de prime abord par l'acquisition de la compacité maximale pour obtenir la meilleure maniabilité et de la continuité de la distribution de taille du réseau granulaire pour assurer la stabilité vis-à-vis de la ségrégation.

Chaque classe granulaire faisant intervenir la distribution de taille, la continuité du réseau granulaire et la compacité impacte sur le comportement rhéologique du béton et donc sur la recherche de la fluidité et la stabilité. Les perturbations produites par un grain dans l'écoulement du fluide ont suscité depuis longtemps l'intérêt des mécaniciens des fluides notamment par l'étude de la sédimentation d'une sphère (Stokes, 1851) et de la viscosité d'une suspension très diluée (Einstein, 1905). Pour des suspensions plus concentrées, l'optimisation du squelette granulaire a une place essentielle dans la conception des mélanges granulaires pour qu'ils soient les moins propices à la ségrégation. Mis à part la stabilité du mélange, le squelette granulaire doit aussi apporter le maximum d'ouvrabilité. Une description des différentes interactions granulaires qui ont lieu dans ces suspensions à différentes échelles est présentée dans la suite.

Interactions granulaires à l'échelle millimétrique

1. Contacts granulaires

On distingue trois types de contact : les contacts directs frictionnels ou collisionnels et les contacts indirects lubrifiés. Les définitions sont données dans le Tableau 1.5.

Les particules grossières que sont les sables et les gravillons induisent des frottements solides très importants par rapport aux effets de lubrification.

Il existe également les forces hydrodynamiques. Lors de l'écoulement d'une suspension, la présence de particules au milieu d'un fluide induit des perturbations du champ de vitesse par rapport à celui qui aurait eu lieu avec le fluide seul. Ces perturbations sont à l'origine de l'augmentation du taux de dissipation de l'énergie visqueuse même pour des particules éloignées les unes des autres. Elles décroissent très lentement avec la distance inter-particulaire.

2. Réactions d'encombrement granulaire

Pour étudier le comportement d'ensemble de la phase granulaire (progression par enchevêtrement et déenchevêtrement successifs entre granulats voisins), il faut prendre en considération que ces phénomènes se produisent au sein d'une matrice visqueuse. La contrainte tangentielle qui s'exerce dans le milieu est à l'origine des réactions d'encombrement de la phase granulaire. L'encombrement granulaire est responsable du freinage de l'écoulement plus ou moins important suivant la proportion de granulats et leurs caractéristiques physiques.

3. Effet de desserrement, effet de paroi

(de Larrard, 2000) distingue deux effets physiques qui peuvent être rencontrés dans des mélanges granulaires de type binaire (grains fins et gros) ou ternaires (grains fins, moyens et gros). Si un grain fin est inséré dans la porosité d'un empilement dominé par de gros grains et s'il n'est pas suffisamment petit pour se placer dans un vide, il y a alors localement une diminution du volume des gros grains qui produit

Type de contact	Concentrations solides	Description physique
Frictionnels	Pour des suspensions très concentrées	Contacts directs : lorsqu'une particule solide glisse sur une autre particule induisant du frottement pendant une assez longue durée. L'intensité de ces forces dépend essentiellement de la rugosité et de la forme des particules. Ces forces sont décrites localement par une loi de type Coulomb.
Collisionnels	Pour des suspensions faiblement concentrées et aux fortes vitesses de cisaillement	Contacts directs très brefs : des échanges de quantités de mouvement se produisent avec ou sans perte d'énergie.
Lubrifiés	Pour des suspensions concentrées	Contacts indirects : lorsque les particules sont proches les unes des autres et séparées par de fines couches de fluide interstitiel. Les dissipations visqueuses suite aux mouvements relatifs des particules dissipent une énergie beaucoup plus importante que celle résultant des mouvements du reste du fluide.

TABLE 1.5 : Types de contacts granulaires.

un effet de desserrement. Lorsqu'un gros grain est immergé dans un empilement dominant de grains fins, cela produit alors une certaine quantité de vides dans l'empilement, localisée à l'interface du granulat qui produit un effet de paroi (Figure 1.16).

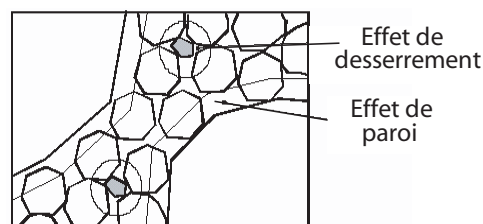


FIGURE 1.16 : Perturbations exercées sur la classe intermédiaire par les gros grains et les grains fins. Cas d'un mélange ternaire (de Larrard, 2000).

Capacité de remplissage La capacité de remplissage caractérise la maniabilité et la fluidité du béton. Elle dépend de deux facteurs : la déformabilité et la résistance à la ségrégation. (Ozawa *et al.*, 1991) ont montré l'existence d'une relation entre la capacité de

remplissage et l'affaissement du béton. Pour de faibles valeurs de l'affaissement, l'écoulement aurait tendance à s'arrêter à cause d'une augmentation de la friction entre les particules du béton. Pour des valeurs d'affaissement plus élevées, les granulats peuvent au contraire se séparer plus facilement du mortier et l'écoulement peut être bloqué par la formation de ponts de granulats reposant sur les obstacles pouvant produire de la ségrégation. Pour avoir une capacité de remplissage maximale, une déformabilité maximale et une ségrégation minimale sont requises. La Figure 1.17 ci-dessous montre la relation entre les différentes caractéristiques du béton autoplaçant par (Ozawa *et al.*, 1991). La déformabilité dépend uniquement de l'eau libre, non retenue chimiquement ou physiquement, par les particules fines (ciments, ajouts minéraux) ou le sable (Ozawa *et al.*, 1991).

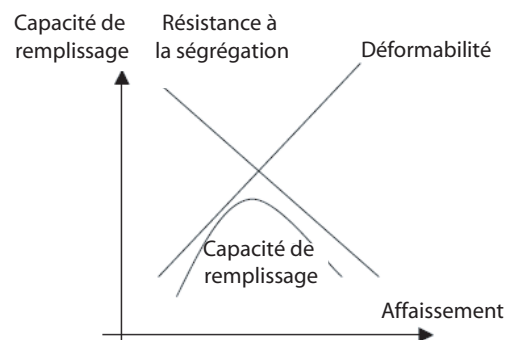


FIGURE 1.17 : Relation entre la capacité de remplissage et l'affaissement du béton (Ozawa *et al.*, 1991).

Ouvrabilité

1. Influence du volume des inclusions granulaires

Influence de la fraction volumique granulaire

La principale origine des blocages et de l'encombrement granulaire résulte d'un fort volume granulaire et d'un diamètre maximal de granulat élevé. Les contacts directs et frottements entre les granulats limiteraient donc l'étalement et l'aptitude au remplissage du béton. Toutou et Roussel (2006) ont montré que d'une manière générale la fluidité des bétons de type autoplaçants augmente lorsque le volume des inclusions granulaires diminue car les contacts granulaires ont diminué. De façon générale, les BAP contiennent un volume de pâte important incluant des fines additions minérales, typiquement entre 330 à 400 l/m³. Les formulations actuellement réalisées au Japon et au Canada se caractérisent par un fort dosage en liant, même supérieur à 500 kg/m³. L'impact de la fraction volumique solide ϕ_M sur la viscosité apparente peut être exprimée par divers modèles (Tableau 1.2). Le plus connu est celui de Mooney (1951) :

$$\eta_{\text{relative}} = 2,5\phi / (1 - \phi/\phi_M) \quad (1.16)$$

La fraction volumique maximale correspond au seuil de percolation et constitue une limite de concentration pour laquelle la viscosité devient infinie (Figure 1.18). Au

delà de cette limite, le système liquide/solide ne peut plus être considéré comme une suspension.

Influence du volume de pâte

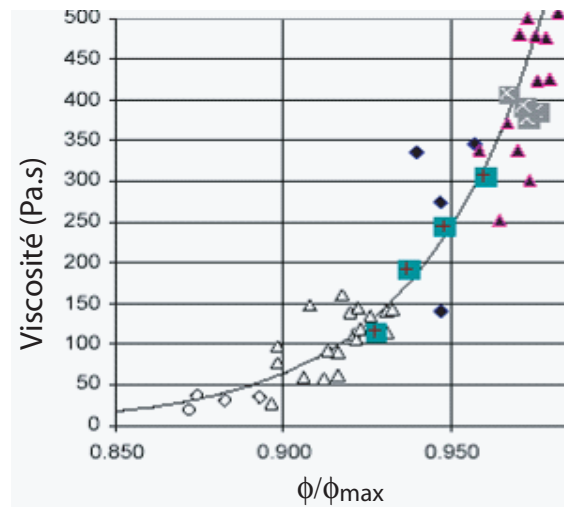


FIGURE 1.18 : Relation entre viscosité et concentration solide relative (de Larrard, 2000).

L'influence du volume de pâte sur l'écoulement du béton a été étudié par Kennedy (1940) qui propose une théorie permettant de comprendre l'origine de l'ouvrabilité d'un béton (Powers, 1968). La théorie de la pâte en excès permet de quantifier le volume de pâte nécessaire à l'écoulement d'un béton autoplaçant. En considérant le béton comme un mélange de pâte et de granulats, il existe une quantité de pâte minimum requise pour le bon remplissage des interstices inter-granulaires (Van Bui et Montgomery, 1999).

Ces auteurs ont proposé un calcul fonction du volume de pâte et du diamètre moyen des granulats (ensemble sables et gravillons). Ils obtiennent des distances entre granulats comprises entre 0,3 et 0,4 mm. D'après Ferraris et Gaidis (1992), la distance de séparation serait de l'ordre de 0,2 mm. La quantité de pâte minimum permet d'éviter les blocages lors de l'écoulement et d'assurer la maniabilité du mélange. Une quantité de pâte supplémentaire provoquerait une certaine dispersion des granulats, limitant ainsi les frottements inter-granulaires.

2. Influence de la compacité

Mis à part le rôle important que joue la pâte de ciment sur les propriétés rhéologiques du béton, l'ouvrabilité du béton est aussi pilotée par son squelette granulaire. Ainsi, pour obtenir la meilleure maniabilité du béton, la distribution granulaire optimisée doit conduire à une forte compacité. La compacité maximale permettrait ainsi de limiter la quantité de liant (volume de pâte) nécessaire pour améliorer l'ouvrabilité et la résistance mécanique du béton. De plus, toutes les propriétés rhéologiques et mécaniques sont améliorées lorsque le squelette granulaire a une compacité maximale (Baron et Lesage, 1976).

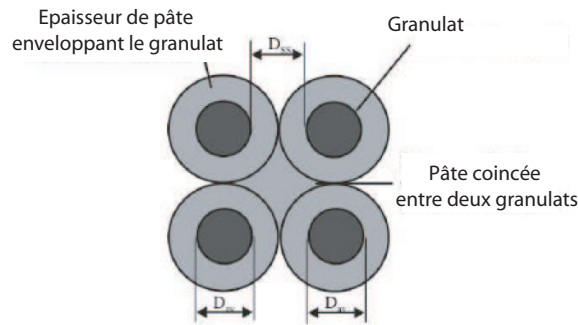


FIGURE 1.19 : Diamètre moyen et distance inter-particulaire des granules (Bui *et al.*, 2002).

3. Influence de la distribution granulaire et de la polydispersité des grains

La répartition granulométrique des grains influence fortement la viscosité relative de la suspension. Parallèlement à une diminution du volume des inclusions granulaires, la combinaison de plusieurs matières minérales et cimentaires fines ayant des granularités différentes et en quantité élevée permet d'améliorer la distribution granulaire du mélange et la continuité du réseau solide. Cela favorise ainsi la stabilité par limitation des risques de ségrégation et la maniabilité par augmentation de la fluidité du béton à l'état frais. Plusieurs auteurs, dont Miura *et al.* (1993) ont montré l'intérêt de ces additions minérales, en fortes teneurs, afin d'obtenir de meilleures propriétés de fluidité et de stabilité. Leur distribution granulaire a pour intérêt de remplir les vides du réseau solide, et de le compléter du moins à l'échelle micro-métrique, entre le ciment et le sable, afin d'obtenir un réseau continu favorable à l'ouvrabilité.

4. Influence du diamètre maximal

D'un point de vue rhéologique, les gravillons de diamètre maximal (compris entre 10 et 20 mm) sont à l'origine des blocages et ces risques augmentent lorsque le diamètre maximal des granules augmente (Da Cruz, 2004).

5. Influence de la géométrie

La forme du granule est le facteur prépondérant qui influe sur les réactions d'encombrement. Pour des mélanges à grains anguleux les réactions d'encombrement sont très élevées, du fait de la grande difficulté que rencontrent ces grains à se mouvoir les uns par rapport aux autres. L'AFGC (2000) mentionne que les granules roulés ou concassés peuvent être utilisés dans les BAP sans donner de recommandations particulières à ce sujet. Il est généralement admis que les granules roulés confèrent au béton une plus grande ouvrabilité. Par ailleurs, les granules modifient la répartition de l'eau dans la pâte par effet de paroi, ce qui influe notablement sur le piégeage de l'eau dans une zone anguleuse par rapport à une zone lisse arrondie et influe donc sur le comportement rhéologique du béton.

Ségrégabilité Pour limiter autant que possible la ségrégation des granulats, des exigences strictes sur la formulation du béton sont à respecter :

- le seuil de cisaillement et la viscosité de la phase suspendante doivent être suffisamment élevés pour contrecarrer les forces liées à la sédimentation (Miura *et al.*, 1993). La densité d'une pâte de ciment sera toujours plus faible que celle des granulats, ce qui d'après le principe d'Archimède ne peut assurer l'équilibre des plus gros grains dans une suspension de ciment si les dissipations visqueuses de la matrice ne sont pas suffisantes pour ralentir leur chute. (Umehara *et al.*, 1994) montrent en effet qu'une diminution progressive de la viscosité du béton s'accompagne d'une augmentation de la ségrégation ;
- le squelette granulaire doit avoir une étendue granulaire polydisperse afin de mieux jouer l'effet d'échelle qui serait obtenu par un mélange stable de petites et moyennes tailles de particules, entre 63 μm et 2 mm) limitant la chute des plus gros gravillons ;
- la concentration en inclusions granulaires doit être relativement faible pour limiter les frottements granulaires et la possibilité de sédimentation (Miura *et al.*, 1993). En effet, les collisions et les frictions inter-granulaires, qui sont à l'origine du blocage de l'écoulement autour des obstacles, augmentent avec le volume des gros granulats (Ozawa *et al.*, 1995).
- le béton doit présenter une bonne thixotropie, qui peut sous certaines conditions limiter la sédimentation ;
- la teneur en eau ajoutée doit suffire uniquement à la maniabilité, et aux éventuels apports dus à la présence des granulats plus ou moins secs.

Un cisaillement peut modifier la stabilité d'un béton, en particulier si le volume de matrice est faible par rapport au volume de granulats. La qualité rhéologique de la matrice cimentaire est aussi un facteur important. La résistance à la ségrégation du béton dépend fortement des propriétés du fluide porteur du béton qu'est la pâte de ciment ou le mortier, suivant l'échelle considérée.

Toutefois, la compacité maximale d'un squelette granulaire ne conduit pas forcément à la ségrégabilité minimale. La ségrégation est minimisée en augmentant les classes intermédiaires au détriment de la plus grossière. Si chaque classe granulaire occupe l'espace inter-granulaire lui conférant sa compacité maximale afin d'obtenir une granularité de l'ensemble la plus continue, le mélange sera plus résistant à la ségrégation par rapport à un mélange de granularité discontinue (de Larrard, 2000). Une distribution granulaire polydisperse discontinue sera plus sujette à une ségrégation de taille du fait de l'arrangement des grains les uns par rapport aux autres, subissant des accélérations par gravité, des chocs externes ou de la vibration. Corollairement à cela, les propriétés géométriques des granulats tels que la forme et l'état de surface jouent aussi un rôle important dans l'écoulement du béton et de la stabilité granulaire.

Une ségrégation importante par séparation de phase dans le béton peut engendrer des variations spatiales tant au niveau mécanique qu'au niveau des variations dimensionnelles du retrait. Ce dernier pouvant provoquer à son tour des fissures qui affaiblissent la durabilité de la structure.

Optimisation de la qualité de la pâte La qualité de la pâte de ciment dépend fortement de ses constituants et de leurs proportions. Ces composants que sont le ciment, l'eau, le

superplastifiant, les fillers minéraux et les agents de viscosité conditionnent la résistance mécanique du béton puisqu'ils jouent un rôle dans l'évolution de l'hydratation et le développement des résistances, et qu'ils apportent chacun la cohésion de l'ensemble.

Influence du rapport E/C L'eau est un des constituants essentiels du béton, c'est le plus important avec le ciment. Elle remplit deux fonctions principales :

- l'une physique qui confère au béton ses propriétés rhéologiques ;
- et l'autre chimique qui contribue au développement des réactions dites d'hydratation.

En effet, pour un mélange granulaire sec, l'ajout d'eau agit tout d'abord comme un lubrifiant entre les particules qui ont le plus de facilité à glisser les unes sur les autres et à se placer de façon optimale (Coussot et Ancey, 1999). Mais, les ciments ne le permettent pas d'une part, parce que les particules de ciment présentent de très nombreuses charges électriques superficielles non saturées et ont alors tendance à flocculer lorsqu'elles sont mises en contact avec un liquide aussi polaire que l'eau. D'autre part, la réaction d'hydratation se développe aussitôt que le ciment est mis en contact avec l'eau.

Jouant une fonction rhéologique qui permet d'assurer la maniabilité du béton frais, l'idéal serait tout de même que la quantité d'eau nécessaire à la rhéologie du béton soit strictement celle nécessaire à l'hydratation du ciment. En effet, si la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation complète est de 25 à 30 % de la masse de ciment (23% pour la stoechiométrie), près du double de cette quantité est nécessaire pour obtenir une maniabilité suffisante sans adjuvantation (47% en pratique) (Flatt *et al.*, 2004). Selon (Powers, 1935), il faut 0,23 g d'eau pour hydrater complètement 1 g de ciment. De multiples recherches ont montré l'effet bénéfique d'une diminution du rapport *E/C* sur le développement des résistances mécaniques du béton.

Intérêt des superplastifiants Les "superplastifiants" ou plastifiants "réducteurs d'eau" fournissent une grande fluidité et un long maintien de la rhéologie sans ajout excessif d'eau. Le superplastifiant est de ce fait un élément essentiel du béton auto-plaçant. Le dosage en superplastifiant est tout de même limité afin d'assurer une résistance minimale de 4 MPa à 16 heures pour la capacité portante de la structure. De plus, un dosage proche ou supérieur au dosage de saturation peut augmenter la sensibilité du béton à une légère variation du dosage en eau vis-à-vis du problème de la ségrégation et du ressuage (AFGC, 2000). De plus amples informations sur la caractérisation des superplastifiants se trouvent dans 3.1.3.

Intérêt des agents viscosants Les "agents viscosants" nommés aussi "agents rétenteurs d'eau", "agents colloïdaux" ou "agents de viscosité" permettent d'augmenter de façon importante la résistance du béton à la ségrégation et au ressuage, ainsi que la robustesse vis-à-vis des variations d'eau ou d'un excès de superplastifiant. Ces polymères sont pour la plupart des dérivés celluloses (gomme Welan, *etc.*), des polysaccharides ou des suspensions colloïdales (amidon) solubles dans l'eau et qui forment des solutions visqueuses par adsorption périphérique des molécules d'eau. Toutefois, leur usage peut conduire à une perte de fluidité (Khayat, 1998) nécessitant toujours une association avec

un type de superplastifiant compatible donné et un fort dosage du superplastifiant. Des problèmes d'entraînements d'air excessifs peuvent aussi survenir. Leur utilisation la plus

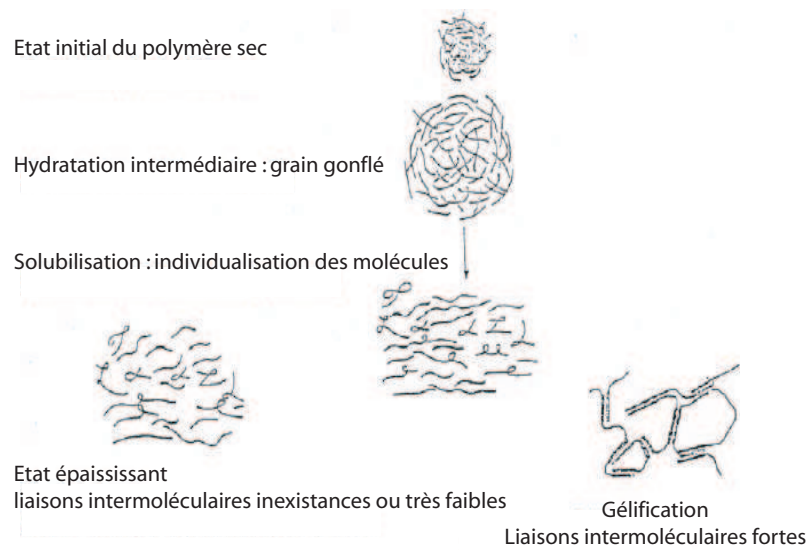


FIGURE 1.20 : Interaction entre l'eau et les polysaccharides, d'après (Hasni, 1999)

courante est celle dans les bétons auto-nivelants où les rapports E/C sont supérieurs à 0,5 et dont la viscosité très faible peut créer des problèmes de stabilité. (Khayat et Ghezal, 2003) ont étudié l'effet de fortes variations de dosages en superplastifiants dans les bétons autonivelants. Ils trouvèrent que ces bétons ne présentaient aucun ressuyage lorsqu'un ajout de 0,05% d'agent viscosant seul était effectué pour une présence de 5 l/m^3 de superplastifiant. Ils ont également montré que le tassement diminuait avec une augmentation de la teneur en agent viscosant. L'utilisation de ces stabilisateurs de suspension est nécessaire pour des bétons ayant des rapports eau/liant élevés car les fines ne sont pas toujours suffisantes pour fixer l'eau dans le béton. Pour des rapports E/C relativement plus faibles dans le cas des bétons autoplaçants, l'utilisation de fines seules peut remplacer l'agent viscosant. En effet, lorsqu'aucun agent de viscosité n'est employé dans les bétons auto-nivelants, il faut environ 600 kg/m^3 de fines (ciment + cendres ou filler calcaire) pour assurer une bonne rétention de l'eau.

Intérêt des additions minérales Les fillers sont des produits de dimension granulaire inférieures à $80 \mu\text{m}$, obtenus par broyage fin (filler silico-calcaire), par récupération des déchets des centrales thermiques (cendre volante), par la production de la fonte et des alliages d'aciers (laitiers de hauts fourneaux), par l'électrometallurgie qui est produit des alliages au silicium (fumée de silice) ou encore par la pulvérisation de certaines roches (calcaire, silice, etc.). Il existe encore des produits fins de recyclage tel que le filler de verre moulu obtenu par moulage de verres recyclés et contenant des particules inférieures à $0,1 \text{ mm}$ et dont la surface spécifique doit être supérieure à $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ pour éviter la réaction alcali-silice. Ces particules ultrafines, de granularités inférieures à celle du ciment ont une action à la fois :

- physique par un effet granulométrique où les grains s'insèrent entre ceux du ciment et permettent une diminution du dosage en eau du fait de l'accroissement de la maniabilité ; effet de diminution de la perméabilité et de la capillarité.
- et chimique : pour les particules siliceuses présentant une réactivité, liée à leur caractère pouzzolanique, par l'association de la silice et de la chaux libérée par le ciment.

L'adjonction de fillers minéraux alternatifs apporte un avantage d'un point de vue économique par la diminution du coût du ciment et d'un point de vue environnemental par la diminution du risque de pollution lié à la production du ciment. De plus, le remplacement d'une partie du ciment par ces liants qui sont moins réactifs ou même inertes permet de réduire les élévations de température excessives liées à la chaleur d'hydratation qui cause de forts retraits endogènes. Le liant devient un composé binaire voir ternaire contenant de la cendre volante, des laitiers de haut fourneau finement broyés, du filler calcaire, du filler silico-calcaire, *etc.* Le choix de ces additions et leur teneur est effectué en fonction des exigences de résistance à la compression à 28 jours et des exigences de durabilité telles qu'imposées par les normes applicables (DTU21, norme XP P 18-305, *etc.*).

Les fillers calcaires Les fillers calcaires sont élaborés à partir de matériaux calcaires, de dolomites ou de calcites finement écrasés. La dolomite peut toutefois présenter des problèmes de durabilité à cause de la réaction alcali - carbonate. Le filler calcaire intervient dans la rhéologie des pâtes de ciment par sa granularité. Il est utilisé en tant que correcteur de courbes granulométriques et aussi pour augmenter la quantité de fines. Sa réactivité chimique dans la solution interstitielle ionique du ciment, avantageuse par rapport aux fillers inertes permet de former avec la pâte cimentaire une liaison qui améliore les résistances mécaniques. Cette liaison est notamment renforcée par l'utilisation de rapports eau/ciment plus faibles ou de fillers mixtes (calcaire + silice réactive) grâce à la formation de carboaluminates de calcium ainsi que d'une zone enrichie en silice (*cf.* paragraphe 4.5, Figure 1.24).

La fumée de silice Les propriétés physico-chimiques de la fumée de silice sont données dans 3.1.3.

Les cendres volantes Ce sont des produits pulvérulents de grande finesse résultant de la combustion, en centrale thermique, de minéraux solides. La nature des cendres dépend de différents paramètres de production : composition du charbon, type de combustion, système de filtrage et de dépollution des fumées, point de prélèvement. Les cendres volantes siliceuses (V) ont des propriétés pouzzolaniques et les cendres volantes calciques (W) ont des propriétés hydrauliques et parfois pouzzolaniques. La cendre volante silico-alumineuse est principalement vitreuse et peut contenir des phases cristallisées comme le quartz, la mullite, la gehlénite, des spinelles. Ces spinelles ont des propriétés pouzzolaniques à long terme, c'est-à-dire que leur réactivité commence après la libération de la chaux par l'hydratation des silicates du clinker. Leur hydratation qui est une combinaison avec la chaux commence après 28 jours, 3, 6 ou 9 mois en fonction du type de cendre. Ainsi, l'ajout de cendre volante moins réactive que le ciment au jeune âge réduit le risque

de fissuration due à l'élévation de température lors de l'hydratation du ciment. Cependant, si ces cendres contiennent du carbone, elles peuvent entraîner des traces noires en surface.

Plusieurs recherches ont montré que l'usage de cendre volante dans les BAPs améliore les propriétés rhéologiques et réduit de ce fait le dosage en superplastifiant pour une maniabilité identique (Lee *et al.*, 2003). Dans les années 80 au Canada, CANMET a conçu un béton incorporant 60% d'ultrafines de cendres volantes en complément du ciment, de la classe F d'Alberta et qui développait d'excellentes propriétés mécaniques et de durabilité.

Le quartz Le quartz est un minéral composé de dioxyde de silicium (SiO_2), composant important du granite dont il remplit les espaces résiduels et des roches métamorphiques granitiques (gneiss, quartzite) et sédimentaires (sable, grès). Le quartz est généralement chimiquement quasi-inerte du fait de sa structure cristallisée, mais un broyage très fin peut le rendre pouzzolanique et le rendre ainsi actif. Cette réaction complexe de dissolution-précipitation dépend de la taille des particules de quartz (Cyr, 1999).

Les laitiers de hauts fourneaux Les laitiers de hauts fourneaux sont des résidus minéraux de la préparation de la fonte dans les hauts fourneaux à partir du minerai et du coke métallurgique. Ils contiennent de la chaux (45 à 50%), de la silice (25 à 30%), de l'alumine (15 à 20%) et environ 10% de magnésie. Trempé à l'air ou à l'eau, le laitier est principalement vitreux. Il est broyé et ajouté en proportions variables au clinker. Le laitier peut non seulement améliorer les propriétés rhéologiques mais aussi augmenter significativement les performances mécaniques et la durabilité à long terme du béton. Toutefois, l'activation de leur hydratation, très lente à court terme, pose encore des problèmes de capacité de portance des structures du fait de faibles résistances au jeune âge.

Différentes méthodes existantes de formulation des bétons autoplaçants Les formulations de bétons autoplaçants présentent souvent un volume de pâte très important (Zhu-guo Li, 2007), ce qui peut entraîner de forts retraits endogènes. Toutefois, certains ciments utilisés dégagent généralement de faibles chaleurs d'hydratation (Kangvanpanich, 2002). La méthode Chinoise consiste à fixer une quantité de granulats donnée et remplir ensuite les vides par une pâte de liants (Nan Su *et al.* 2001). Dans la partie bibliographique de la thèse d'El Barak (2005) sont synthétisées différentes méthodes de formulation des bétons autoplaçants. Les méthodes de formulation japonaises (Okamura et Ouchi, 1999), suédoises (Pettersson et Billberg, 1999), françaises (Sedran et de Larrard, 1999) diffèrent, mais il est en général admis que la pâte de ciment, le mortier, ou autre fluide porteur jouent un rôle déterminant dans l'élaboration d'un béton autoplaçant.

En résumé, le concept de formulation des bétons autoplaçants montre d'une part l'importance du volume de pâte pour diminuer les contacts granulaires et d'autre part l'importance de la compacité, de la distribution granulaire de la taille et de la forme des granulats pour améliorer la maniabilité des bétons.

4 Propriétés mécaniques des bétons

Les propriétés mécaniques du béton dépendent de plusieurs paramètres liés à la répartition du système granulaire comme à la propriété physico-chimique de la matrice cimentaire.

4.1 Lois de Féret, Bolomey, Abrams et Powers

La résistance mécanique est reliée au rapport ϕ entre le volume des hydrates sur le volume des hydrates additionné de la porosité capillaire, comme défini par le modèle empirique de Powers - Brownyard (Powers, 1962) :

$$\phi = V_{\text{hydrates}} / (V_{\text{hydrates}} + V_{\text{pores}}) = 0,68\alpha / (0,32 + E/C) \quad (1.17)$$

Et la résistance en compression du béton f_{cb} reliée à celle de la pâte de ciment f_{cp} s'écrit :

$$f_{cb} = f_{cp} \cdot \phi^n \quad (1.18)$$

avec n , un paramètre qui prend des valeurs entre 2 et 3.

Cette relation empirique montre bien l'importance du degré d'hydratation α et du rapport E/C sur la résistance mécanique du béton.

Plusieurs lois existent pour relier les résistances mécaniques du béton à la porosité capillaire dans le béton qui provient essentiellement de l'ajout d'eau. Les relations fondamentales les plus utilisées, qui lient la résistance à la compression f_{cb} d'un béton aux volumes de ciment C , d'eau E et de vides V contenus dans un mètre cube de béton durci, sont celles de René Féret (1892), de Bolomey (1935) et d'Abrams (1919). La relation de Féret est toujours employée, pour prévoir les résistances en compression des mortiers et des bétons. Cette relation a depuis été ajustée à des paramètres de formulation qui prennent en compte les ajouts éventuels de minéraux. C et E sont les masses de ciment et

Loi	Résistance mécanique	Remarques
Féret	$f_{cb} = R_{c28} (C/(C + E + V))^2$	R_{c28} , la classe vraie du ciment mesurée à 28 jours.
Bolomey	$f_{cb} = K \cdot R_{c28} (C/E - 0,5)$	R_{c28} , la classe vraie du ciment mesurée à 28 jours, K un coefficient "qualitatif" qui dépend de la qualité des granulats (nature minéralogique, adhérence, forme, propreté).
Abrams	$f_{cb} = a \times b^{E/C}$	Équation exponentielle toujours utilisée en Amérique du Nord comportant deux paramètres ajustables a et b (respectivement ≈ 147 et $0,0779$ MPa).

TABLE 1.6 : Modèles de résistance en compression du béton f_{cb} : lois de Féret, Bolomey et d'Abrams.

d'eau par unité de volume de béton.

4.2 Influence du volume des inclusions granulaires et du diamètre maximal

Une étude effectuée par Stock *et al.* (1979) sur l'effet du volume granulaire montre par ajustement de ses résultats expérimentaux que la résistance diminue lorsque le volume de pâte augmente, du moins dans la gamme usuelle des bétons ordinaires (Stock *et al.* 1979). Toutefois, à un volume granulaire de 40%, la résistance en compression atteint un minimum. Au début des années 60, l'article de Walker et Bloem (Walker et Bloem, 1960) fut à l'origine d'une polémique. Les auteurs prétendaient qu'à E/C constant la résistance à la compression du béton subissait un effet négatif de la dimension maximale des granulats, D_{max} . Ce propos sème encore la controverse puisqu'il est toujours admis que plus le D_{max} est élevé, plus le béton est compact et plus il présente une meilleure résistance et durabilité. En effet, deux phénomènes antagonistes s'exercent : pour une quantité de ciment donnée, l'augmentation de D_{max} tend à réduire le besoin en eau ; alors que, pour un rapport E/C donné, la résistance obtenue est inférieure. Par conséquent, il existe une taille maximale optimale du granulats. Cette taille diminue quand la quantité de ciment augmente (Cordon et Gillespie, 1963).

Lorsque la résistance de la matrice est inférieure à celle des granulats, la résistance du béton est contrôlée à la fois par la résistance de la pâte et par l'adhérence pâte-granat. La proportionnalité entre la résistance du béton et celle de la matrice n'est pas vérifiée pour tous types de granulats. Une non-linéarité peut survenir due à un effet parasite, provenant du granulats. Par exemple, il est connu depuis longtemps que les granulats calcaires présentent une excellente liaison avec la matrice cimentaire par rapport aux granulats siliceux.

4.3 La théorie de l'épaisseur maximale de pâte

L'EMP ou Épaisseur Maximale de Pâte est une notion introduite par de Larrard. Elle représente la distance maximale entre deux gros granulats lorsque le béton est soumis à une dilatation constante. La relation entre l'EMP et D_{max} s'écrit comme :

$$EMP = D_{max}(\sqrt[3]{g^*/g} - 1) \quad (1.19)$$

où D_{max} et g sont facilement déduits de la composition du mélange. g^* est mesuré ou calculé avec le Modèle d'Empilement Compressible.

Des travaux expérimentaux de Larrard et Belloc (1997) ont montré l'effet de l'EMP sur la résistance à la compression du béton en faisant des variations de ciment entre 300 et 575 kg/m³ avec des diamètres maximaux compris entre 5 et 19 mm. La comparaison des résistances à la compression des pâtes et du béton a conduit à la remarque suivante : à un âge donné, et pour un type de granulats, la résistance diminue quand D_{max} (et EMP) augmente. Lorsque la résistance mécanique du béton (f_{cb}) est reportée en fonction de celle de la pâte de ciment (f_{cp}) multipliée par l'EMP^{0,13}, la corrélation avec la concentration en ciment est meilleure qu'avec f_{cp} seul. Quantitativement, l'équation semi-empirique générale qui en découle est la suivante :

$$f_c = EMP^{-r} \quad (1.20)$$

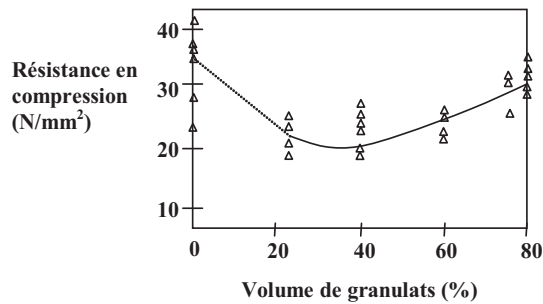


FIGURE 1.21 : Effet du volume de granulats sur la résistance à la compression du béton (Stock *et al.* 1979)

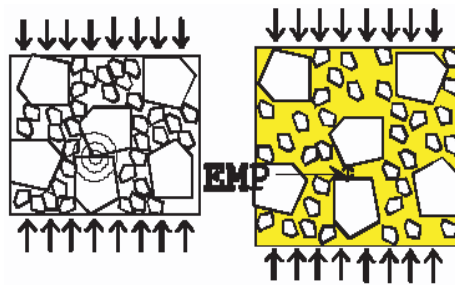


FIGURE 1.22 : Épaisseur maximale de pâte (EMP) conditionnant la résistance en compression à nature de pâte fixée (de Larrard, 2000).

où r est compris entre 0,13 et 0,16. La résistance du béton f_{cb} est ainsi définie comme la résistance de la pâte f_{cp} multipliée par un terme décrivant l'effet de l'EMP :

$$f_{cb} = f_{cp} \cdot EMP^{-r} \quad (1.21)$$

En introduisant ce terme dans la formule de Féret, l'erreur moyenne dans la prévision de la résistance à la compression est divisée par 2. Physiquement, l'EMP pourrait être relié à l'auréole de transition ou à l'orientation des cristaux de portlandite : plus l'EMP est faible, plus les hydrates sont orientés, ce qui améliore leur résistance vis-à-vis des charges de compression (de Larrard, 2000). Ici, le concept de l'EMP inclut à la fois l'effet du volume granulaire et l'effet de D_{max} . Seul l'effet de la nature de la roche n'apparaît pas dans le concept de l'EMP.

De Larrard propose aussi une extension du modèle à différents âges, dans l'expression de la résistance à la compression de la matrice, ce qui se fait par l'ajout d'un terme propre à la cinétique $d(t)$, indépendant de la quantité de ciment s'exprimant par :

$$f_{cm} = 13,4 \cdot R_{c28} \left[d(t) + (v_c / (v_c + v_e + v_a))^{2,85} \right] EMP^{-0,13} \quad (1.22)$$

$d(t)$ est un paramètre cinétique fonction du temps caractéristique du ciment.

De Larrard a par la suite construit un modèle complet qui décrit la résistance à la compression des bétons durcis à base de ciment Portland, en prenant en compte non seulement la résistance du ciment, sa teneur et l'effet de l'EMP mais aussi l'adhérence entre pâte et

granulats et la résistance intrinsèque de la roche. Une version simplifiée qui est une équation de Féret généralisée peut être utilisée quand les propriétés du granulat traduit par le terme constant K_g sont inconnues :

$$f_c = K_g R_{c28} (v_c / (v_c + v_e + v_a))^2 EMP^{-0,13} \quad (1.23)$$

La valeur de K_g dépendant des granulats est étalonnée sur des résultats d'essais expérimentaux.

4.4 Effet de la granulométrie et de la surface spécifique des grains

La granulométrie a un effet important sur le développement des résistances du ciment. Avec une granulométrie "serrée" qui permet d'obtenir une compacité maximale, on peut obtenir des résistances élevées sans pour autant augmenter la surface spécifique du ciment (cm^2/g). Cette dernière caractérisée par la finesse Blaine des grains est de l'ordre de 3000 à 3500 cm^2/g pour le ciment, dans les cas courants. Plus la finesse Blaine est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus les résistances mécaniques au jeune âge sont grandes, toutefois le retrait sera plus important. En outre, la finesse Blaine influence la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que son pouvoir de rétention d'eau (Figure 1.23).

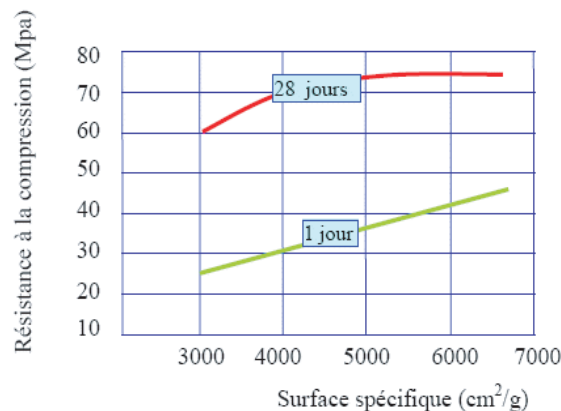


FIGURE 1.23 : Influence de la surface spécifique sur la résistance à la compression.

4.5 Contribution des additions pouzzolaniques et calcaires

De Larrard (2000) propose aussi de tenir compte des contributions des différentes additions pouzzolaniques et calcaires dans le béton durci. Les additions pouzzolaniques habituelles sont les cendres volantes silico-alumineuses et les fumées de silice. Le mécanisme principal de contribution des pouzzolanes à la résistance du béton est la réaction pouzzolanique. La masse de chaux libre produite durant l'hydratation du ciment peut à son tour donner des C-S-H supplémentaires en se combinant en présence d'eau avec la silice disponible provenant de la pouzzolane.

(Regourd *et al.*, 1982) ont montré d'une part que les fillers calcaires jouent un effet accélérateur car ils agissent comme des sites de nucléation et que la probabilité que les C-S-H dissous rencontrent des particules solides pour précipiter est de ce fait augmentée. D'autres chercheurs (Detwiler et Tennis, 1996) ont aussi montré ce résultat. Cependant, cet effet tend à disparaître au bout de 28 jours. D'autre part, les fillers calcaires jouent un effet de liant à la périphérie des grains de calcaire, dans une zone enrichie en silice (Regourd *et al.*, 1982). Si le ciment contient suffisamment d'aluminates, il peut y avoir formation de carboaluminates qui coexistent avec l'ettringite (Figure 1.24). Le carboaluminate peut coexister avec le trisulfoaluminate de calcium (AFt) mais non pas avec le monosulfoaluminate de calcium (AFm).

De Larrard prend en compte cette contribution de l'effet accélérateur par les fillers calcaires et propose pour la vitesse de durcissement de la matrice la relation suivante :

$$\Delta f_{cm} = 13,4.R_{c28}(A_c/t)\Delta t.EMP^{-0,13} \quad (1.24)$$

avec A_c une constante dépendant du ciment et t le temps.

D'où la résistance de la matrice qui prend en compte l'effet accélérateur du filler calcaire et qui s'écrit :

$$f_{cm} = 13,4.R_{c28} \left[d(t) - B.S_{FI}.d(7).f_i/(t.c) + (1 + \rho_c.(e + a)/c)^{-2,85} \right] .EMP^{-0,13} \quad (1.25)$$

où S_{FI} est la surface Blaine du filler, f_i la masse de filler par unité de volume de béton, et B un coefficient ajusté sur les résultats expérimentaux. c , e et a sont respectivement les quantités massiques du ciment, de l'eau et de l'air. $d(7)$ est la vitesse d'hydratation entre 7 et 28 jours. Ce terme cinétique du ciment exprime le développement de la résistance à la compression à partir de 7 jours, échéance à laquelle la cinétique d'hydratation commence à se stabiliser.

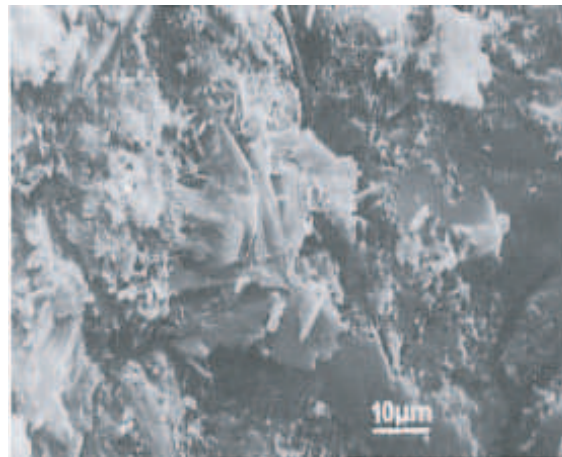


FIGURE 1.24 : Carboaluminates et ettringite (Regourd *et al.*, 1982)

En résumé, les propriétés mécaniques des bétons dépendent d'une part du squelette granulaire d'autre part, de la qualité de la pâte, à savoir son volume et les propriétés physico-chimiques des fines (granulométrie, surface spécifique et nature).

5 Retrait et fissuration des bétons

5.1 La contraction Le Chatelier

Le C_3S , constituant principal du ciment (60 à 70% du clinker) est à l'origine de la prise du ciment. Après avoir étudié la cinétique d'hydratation du C_3S et l'évolution des interactions interparticulaires, (Nonat, 1994) définit deux processus agissant dans le mécanisme de prise, la coagulation et la rigidification. La prise résulte de la transformation irréversible d'une suspension dense de particules plus ou moins dispersées en un réseau de particules connectées mécaniquement.

Le Chatelier (Le Chatelier, 1900) a démontré au tout début du siècle que le volume absolu d'un liant hydraulique en cours d'hydratation diminue, indépendamment de la variation du volume apparent (macroscopique) sans échange avec l'extérieur. Powers (Powers, 1935) et Paulini (Paulini, 1997) ont mesuré les contractions Le Chatelier sur des phases pures. Au cours de l'hydratation du C_3S , la phase solide augmente en volume par la formation des hydrates. Cette augmentation de volume d'environ 110% traduit la structuration de la pâte de ciment au cours de l'hydratation et dépend fortement de la densité des C-S-H formés. Cependant, le volume total des produits finaux décroît de 10% par rapport au volume initial des réactifs (Figure 1.25). Cette contraction de 7 à 10% est du même ordre de grandeur que la contraction Le Chatelier mesurée sur un ciment Portland (Buil, 1979).

Le retrait endogène, conséquence physique de la contraction "Le Chatelier", est un phénomène bien connu de l'industrie cimentaire. Le développement et l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à hautes et très hautes performances posent de nouveaux problèmes sur l'apparition et la mesure du retrait endogène dans ce type de matrices cimentaires. Cependant, pour des bétons dont le rapport E/C est supérieur à 0,5, les effets du retrait sont relativement faibles.

5.2 Les déformations endogènes

Le retrait endogène est la conséquence macroscopique de la contraction Le Chatelier que l'on observe à température constante et sans échange hydrique avec le milieu extérieur. Ce retrait est composé de deux phases évolutives au cours de l'hydratation du ciment.

5.2.1 Le retrait endogène plastique

Dans cette phase, le matériau est encore à l'état liquide et ne peut s'opposer aux déformations qui lui sont appliquées par la seule contraction Le Chatelier. L'étude théorique d'Acker (1988) et l'étude expérimentale de Barcelo (1999) s'accordent ensemble pour confirmer que durant cette période, la contraction Le Chatelier et le retrait endogène plastique coïncident, et que le retrait endogène d'auto-dessiccation est nettement inférieur à la contraction Le Chatelier.

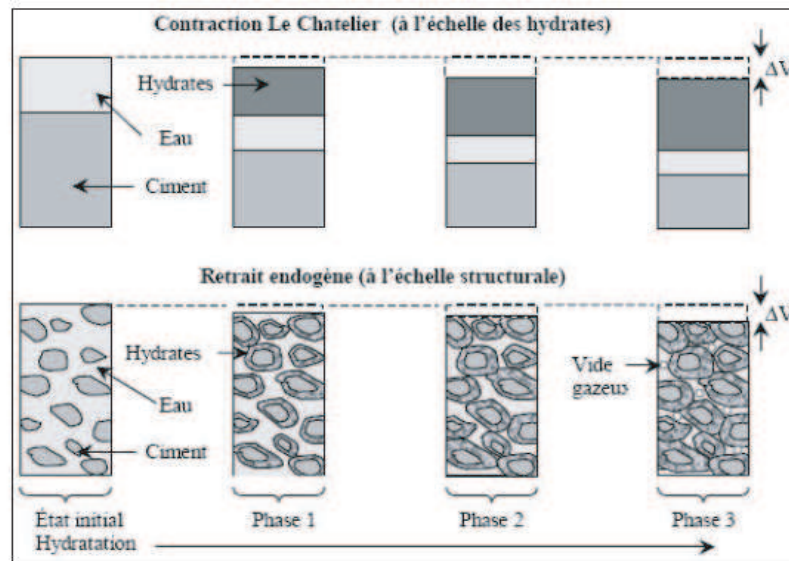


FIGURE 1.25 : Représentation phénoménologique des déformations endogènes d'une pâte de ciment au très jeune âge (Charron *et al.*, 2001).

5.2.2 Le retrait endogène d'auto-dessiccation

Le retrait d'auto-dessiccation se produit lorsque le matériau peut opposer une restriction aux déformations chimiques imposées par Le Chatelier, du fait de l'apparition d'un seuil de percolation appelée aussi "seuil de rigidification". Cette transition introduit la notion de transition suspension-solide apparaissant lors de la formation d'un premier chemin solide continu qui traverse le matériau. Barcelo (2000) a étudié le déroulement de la transition de fluide à solide. Ce phénomène peut être décomposé en quatre phases, représentées à la Figure 1.26. Cette description a été faite par l'analyse des résultats obtenus par méthode ultrasonique (mesures du module élastique de l'ordre de 1 à 2 GPa (Barcelo, 1999)) combinée à des mesures de retrait chimique et externe.

Barcelo a dans sa thèse donné un schéma explicite de l'hydratation et de ses conséquences (contraction Le Chatelier et retraits) (Barcelo, 2001). Selon lui, le retrait endogène plastique qui est du même ordre de grandeur que le retrait chimique, se termine lors de la transition entre suspension-phase solide (Figure 1.27), c'est-à-dire lorsque tous les grains développés par l'hydratation sont en contact (percolation des phases solides) et que le volume apparent devient restreint. Dans d'autres travaux (Boivin, 1999) cette transition suspension-phase solide se produit généralement entre le début et la fin de prise Vicat.

Le retrait du béton résulte encore de l'auto-dessiccation due à la consommation de l'eau et au vidage progressif des pores capillaires sous l'effet des réactions d'hydratation.

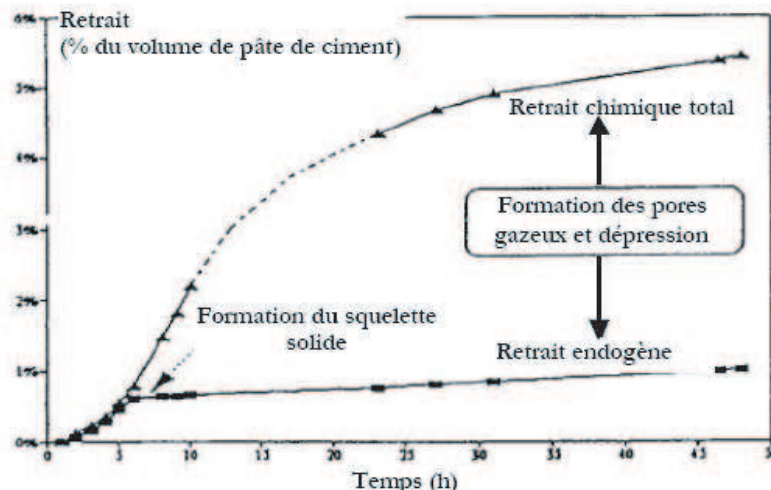


FIGURE 1.26 : Évolution de la contraction Le Chatelier et du retrait endogène volumique pour une pâte de ciment de $E/C=0,4$ (Sellevold *et al.*, 1994).

5.2.3 Mécanismes liés au retrait de dessiccation

Trois mécanismes fondamentaux peuvent expliquer la relation entre l'auto-dessiccation et la déformation endogène à l'état durci du béton, basés sur les travaux de (Baron, 1982) et (Acker, 1992). Ce sont les variations de pression capillaire, de pression de disjonction et de surface spécifique des hydrates. La dépression capillaire semble être la plus plausible des trois : l'eau consommée durant l'hydratation et la réduction du volume qui s'en suit permettent l'apparition d'un volume gazeux à l'intérieur du réseau poreux. Des ménisques d'eau apparaissent à l'intérieur des pores, créant la dépression capillaire. Le phénomène physique décrivant cette dépression peut être expliqué par les lois de Laplace et Kelvin.

5.2.4 Retrait de séchage

Le retrait de séchage ou retrait de dessiccation se développe si l'humidité relative du béton est supérieure à l'humidité de l'air ambiant dans lequel se trouve le béton. Un gradient d'humidité se crée en fonction de la finesse de la porosité du béton et peut entraîner une fissuration de peau plus ou moins importante. Un exemple couramment rencontré sur chantier est celui du gradient d'humidité qui se développe lors du décoffrage du béton.

5.3 Influence de la formulation sur la pré-fissuration à l'état frais

Le retrait plastique dépend des différents paramètres de formulation suivants (Turcry, 2004) :

- le rapport de la masse d'eau sur la masse de fines (E/F) : la taille des pores, et donc le rayon des ménisques à la surface, diminuent avec le rapport E/F ; en conséquence, le retrait de séchage se trouve augmenté lorsque ce rapport diminue.

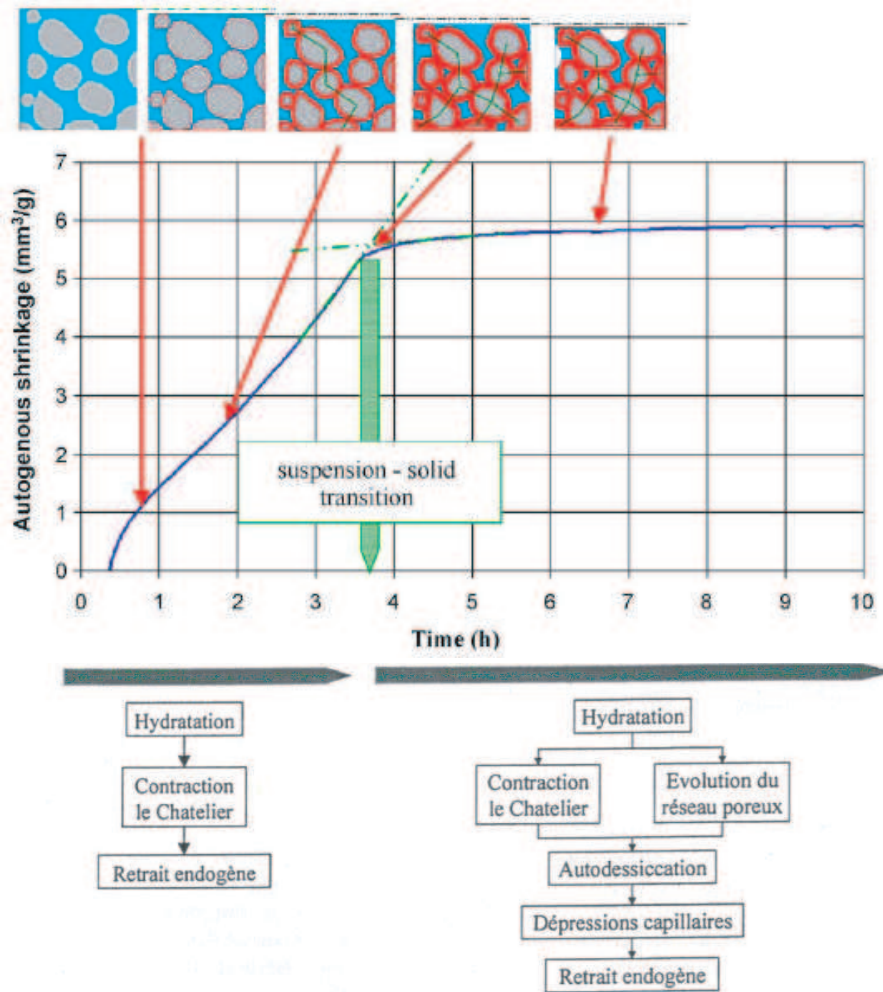


FIGURE 1.27 : Mécanisme de retrait endogène du béton au jeune âge (Barcelo *et al.*, 2005).

- le rapport E/C : Le retrait endogène est fonction décroissante du rapport E/C . L'eau des pores est consommée d'autant plus vite par l'hydratation que sa proportion est faible dans le mélange.
- la masse de ciment ou de fines : Pour un rapport E/F ou E/C donné, l'augmentation de la masse de ciment ou de fines provoque l'augmentation du retrait plastique, parce que les efforts capillaires ont lieu au sein de la pâte.
- la nature des fines : Le retrait plastique augmente avec la surface spécifique. L'emploi d'un ciment fin ou d'une addition comme la fumée de silice engendre un réseau poreux très resserré et donc des pressions capillaires rapidement élevées sous l'effet du séchage ou de l'hydratation.
- les adjuvants : Tous les adjuvants qui retardent la prise (fluidifiants, retardateur, entraîneur d'air) augmentent le retrait plastique, parce qu'ils retardent la naissance du squelette solide s'opposant aux efforts capillaires. La formulation du béton a les mêmes effets sur le retrait endogène que sur le retrait de séchage, si ce n'est que les fines jouent, dans le cas du séchage, le rôle joué par le ciment dans le cas de l'hydratation.

Concernant la capacité de déformation, il y a peu d'études, donc peu de résultats sur l'effet de la formulation. Le rapport Eau/Fines semble tout de même être un paramètre prépondérant. Dans l'exemple des BHP, la capacité de déformation diminue avec le rapport Eau/Fines. La capacité de déformation doit également dépendre des adjuvants modifiant le temps de prise ou la consistance ; mais il y a, là encore, peu de données sur le lien entre rhéologie et capacité de déformation.

5.4 Retrait endogène et déformation des BHP

Du fait de la diminution de la porosité, le béton est rendu moins perméable aux agressions chimiques extérieures et la durabilité du béton est accrue. Mais, le retrait endogène augmente d'autant plus que les rapports E/C sont faibles dans les BHP et que l'humidité relative dans le béton est faible. (Persson, 1998) montre la relation entre le retrait endogène et l'humidité relative du béton entre 3 et 4 ans. Plus l'humidité relative initiale du béton est élevée, moins il y a de retrait endogène. La contraction du béton suite à la baisse de l'humidité relative interne lors du processus d'hydratation est en effet moins élevée (Figure 1.28a).

De Larrard et Le Roy (1993) ont comparé le retrait endogène des BHP et des bétons ordinaires à différents rapports E/C avec incorporation de fumée de silice pour des âges de maturation de 400 jours. Ils ont conclu que le retrait endogène croît avec des rapports E/C décroissants et pour les bétons incorporant de la fumée de silice. (Sicard, 1993) a aussi entrepris des essais sur des cylindres de 12 cm de diamètre et de longueur 24 cm. Il montre pour des bétons ayant vieilli 600 jours que le retrait endogène croît avec des rapports E/C décroissants ; qu'il est plus élevé pour des granulats calcaires que pour des granulats silico-calcaires ; et qu'il est plus élevé pour des bétons contenant de la fumée de silice que pour ceux n'en contenant pas, car la fumée de silice engendre des retraits d'auto-dessiccation élevés liés à l'hydratation et au raffinement de la porosité (Figure 1.28b).

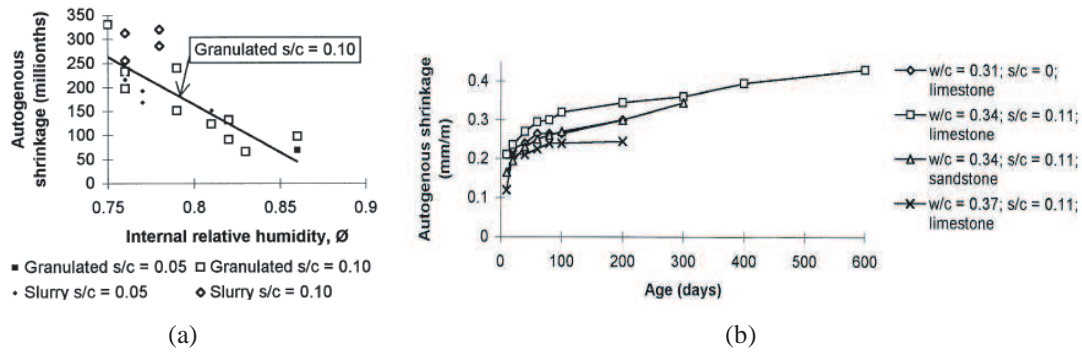


FIGURE 1.28 : a- Retrait endogène à 3-4 ans en fonction de l'humidité relative interne (Persson, 1998), b- Retrait endogène après 600 jours pour des granulats calcaires et silico-calcaires (Sicard, 1993), c=ciment, s=fumée de silice.

5.5 Retrait endogène et déformation des BAP

D'un point de vue physico-chimique, plus le volume de pâte augmente, plus le volume d'hydrates formés par mètre cube de béton sera important et plus la chaleur d'hydratation dégagée sera élevée dans le cas de ciments très réactifs comme le CEM I. Leur déformation est plus importante que celle des bétons de même résistance mais de rhéologie conventionnelle (AFGC, 2000). Le risque de fissuration d'un tel matériau est ainsi fortement accru. D'un point de vue mécanique, une diminution de la proportion granulaire tendrait à diminuer le module élastique du béton (matériau moins "rigide") et à engendrer plus de déformations différées (Le Roy, 2006).

Cependant, malgré une seule source en désaccord (Hu et Barbieri, 1998), plusieurs travaux montrent que les différences entre le retrait endogène des BAP et celui des bétons ordinaires vibrés ne sont pas significatives (Assié, 2004), (Persson, 1998). Ils sont plutôt comparables, à même résistance mécanique. Les quantités de granulats plus importantes dans les bétons vibrés ne semblent donc pas limiter davantage les déformations libres de ces bétons que celles des BAP. Assié (2004) a montré dans ses travaux de thèse que le retrait de dessiccation au jeune âge (0-24 heures) des BAP est supérieur à celui des bétons ordinaires vibrés, en particulier pour les bétons de faible résistance mécanique. Lorsqu'une cure, humide ou à l'aide d'un produit spécifique est mise en oeuvre, ce retrait ne présente alors aucune différence significative d'un type de béton à l'autre. Et pour le retrait de dessiccation du béton durci, l'auteur montre que les bétons autoplaçants et les bétons vibrés ordinaires possèdent un retrait total équivalent. En revanche, le retrait total des BAP à hautes performances, dont le squelette granulaire est différent de celui des bétons vibrés, ne suit pas cette règle et est légèrement supérieur à celui des bétons vibrés. En mode endogène à 28 jours, les BAP présentent un retrait endogène similaire à celui des bétons vibrés. Au-delà de un an, le retrait endogène des BAP se révèle être légèrement supérieur à celui des bétons vibrés (de l'ordre de 20 à 70% supérieur), qui peut s'expliquer par le volume de pâte, siège de ces déformations différées, plus élevé dans les BAP. Là encore, les BHP diffèrent et présentent un retrait endogène équivalent aux deux types de béton.

6 Conclusions

La recherche bibliographique a défini les notions qui seront utilisées dans les chapitres suivants portant sur l'étude rhéologique, les propriétés mécaniques et les déformations différées (retrait) des bétons, ainsi que sur les interactions particulières qui ont lieu dans les différentes suspensions étudiées. Des études antérieures se sont penchées sur la question de relier la formulation, la rhéologie et les propriétés mécaniques de ces bétons (Turcry et Loukili, 2003).

Deuxième partie

ÉTUDE À L'ÉCHELLE DU BÉTON

Chapitre 2

Optimisation rhéologique du béton

La recherche de la fluidité et de la stabilité du béton nécessite de prime abord d'étudier l'impact rhéologique de différents paramètres de formulation touchant à son squelette granulaire. Dans ce chapitre sont donc étudiés à l'échelle du béton l'influence de la fraction volumique granulaire et du rapport gravillons sur sables. Une transition vers la rhéologie des suspensions cimentaires à l'échelle plus fine est aussi faite.

Sommaire

1	Introduction	61
2	Essais de caractérisations rhéologiques	61
2.1	L'intérêt de la mesure du seuil	61
2.2	Essais de caractérisation de l'aptitude au remplissage des bétons	62
2.3	Essais de caractérisation de la capacité de passage des bétons	65
2.4	Divers essais rhéologiques existants pour caractériser un béton autoplaçant	66
2.5	Conditions de validité des propriétés rhéologiques des BAP	67
3	Formulation du béton de référence, le BHP de Millau	69
4	Influence de la fraction volumique granulaire	69
4.1	Variation de la formulation	69
4.2	Fluidité des bétons	70
4.3	Influence du rapport G/S	75
5	Influence de l'adjuvantation, transition entre pâte de ciment et béton	80

5.1	Variation de la formulation	80
5.2	Résultats expérimentaux	81
5.3	Analyses et discussions	81
5.4	En conclusion	83
6	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	84
6.1	En conclusion	85
7	Conclusions	86

1 Introduction

Il n'existe pas pour l'heure de méthode universelle de formulation d'un béton auto-plaçant, car les matériaux employés et leurs qualités diffèrent d'une zone géographique à une autre. Mais les méthodes empiriques traditionnelles de formulations, expérimentées en partie sur les chantiers et préconisées par les recommandations provisoires de l'AFGC (AFGC, 2000) consistent à augmenter le volume de pâte dans le béton, à faire diminuer le volume de gravillons par rapport au volume de sables, à fluidifier au maximum le béton en ajoutant un complément de superplastifiant et s'il le faut à remplacer une partie du ciment par des fillers minéraux. Le choix d'un remplacement du ciment par ces fillers alternatifs répond au critère souhaité par Eiffage Construction dans le cahier des charges pour la formulation du béton.

L'amélioration des propriétés rhéologiques du béton à hautes performances utilisé dans les piles du viaduc de Millau requiert une première étude expérimentale de caractérisation rhéologique du béton. Cette caractérisation débute par des modifications de la formulation telles que la diminution de la fraction volumique granulaire (ϕ_{G+S}), du rapport gravillons sur sables (G/S) et de la variation de l'adjuvantation. Une première campagne d'essais rhéologiques est donc conduite sur le béton. Cette étude a été réalisée en collaboration avec Nicolas Roussel du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris.

2 Essais de caractérisations rhéologiques

Il n'existe pas pour l'heure de méthode propre de mesure du seuil d'un béton, c'est pourquoi la caractérisation de cette grandeur intrinsèque se limite à l'utilisation de dispositifs expérimentaux simples qui permettent toutefois d'approcher une bonne précision sans trop en perdre son caractère intrinsèque. La description physique du seuil est donnée dans la partie bibliographique au Chapitre 1 (2.2).

Les principaux essais rhéologiques effectués sur les bétons étudiés sont de deux types : les essais au cône d'Abrams et à la boîte LCPC pour caractériser l'aptitude au remplissage (fluidité) du béton par des mesures de seuils, et l'essai à la boîte en L pour caractériser la capacité de passage du béton à travers les armatures. La validité de l'utilisation des dispositifs expérimentaux pour une mesure de seuil est discutée en fonction de la maniabilité des bétons. La détermination de la capacité de passage du béton à travers les armatures permet de valider le caractère auto-plaçant du béton.

2.1 L'intérêt de la mesure du seuil

L'utilisation suffisante depuis près d'un siècle du cône d'Abrams (ASTM Designation, 1996) avec lequel ont été formulés une multitude de bétons et qui fournit des mesures d'étalement et d'affaissement corrélables au seuil d'écoulement (Coussot et Roussel, 2006) justifie l'approche utilisée dans notre étude basée sur la caractérisation rhéologique au moyen du seuil d'écoulement. À lui seul, le cône d'Abrams suffit à caractériser l'aptitude du béton à s'écouler et à remplir un coffrage. Ainsi, le seuil qui est un paramètre rhéologique intrinsèque au matériau, est lié aux contacts granulaires, et donne ainsi une

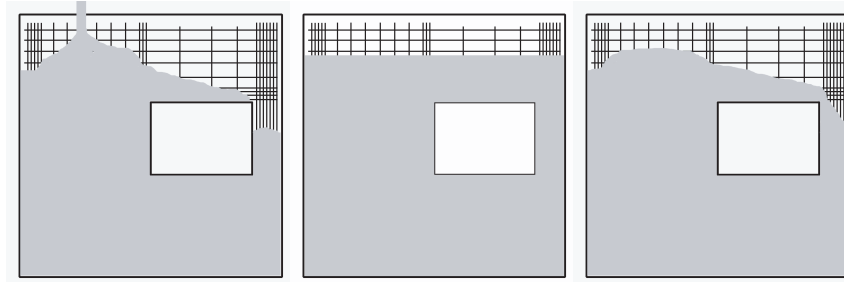


FIGURE 2.1 : Processus de remplissage d'un coffrage. a- Procédure de coulage du béton, b- Forme finale du matériau dans le cas d'un béton à faible seuil de contrainte, c- Forme finale du matériau dans le cas d'un béton à seuil de contrainte élevé (Roussel, 2007 b).

approche plus physique des phénomènes rencontrés.

Pour se rendre à l'évidence de l'intérêt de la mesure du seuil du béton qui suffit à caractériser sa fluidité, une étude a été réalisée par Roussel (2007) sur l'influence du seuil sur la planéité de la structure après coulage du béton dans un coffrage ferrailé. Le coulage est réalisé comme indiquée à la Figure 2.1a. L'auteur montre que si le béton a un comportement de fluide purement visqueux, à très faible seuil de contrainte, la forme finale du béton est plane alors que pour un béton qui a un seuil élevée, le béton ne coule pas de façon homogène dans l'ensemble du coffrage et la forme finale n'est pas plane.

Par ailleurs, le seuil d'écoulement est aussi le seul paramètre rhéologique qui peut être corrélé aux grandeurs mesurées par différents types d'essais rhéologiques pour une large gamme de consistance de bétons. La viscosité étant liée à la vitesse d'écoulement ou au temps de l'écoulement peut être mesurée au "V-funnel" (Figure 2.5) (Utsi *et al.* 2003, Jin 2002) par exemple et éventuellement au cône d'Abrams en prenant la mesure du temps lorsque la galette de béton étalée atteint un diamètre d'étalement de 500 mm (T_{500}) (Sedran 1999). Cependant, ces essais ne sont pour la plupart applicables qu'aux bétons de consistance déjà fluide et ne peuvent donner des grandeurs rhéologiques pour les bétons fermes comme le sont les bétons à hautes performances.

2.2 Essais de caractérisation de l'aptitude au remplissage des bétons

2.2.1 Mesures rhéologiques au cône d'Abrams

La maniabilité des bétons les plus fermes de cette étude sera caractérisée de manière traditionnelle par l'affaissement au cône d'Abrams (Figure 2.2). Pour ces bétons, la procédure de remplissage du béton dans le cône se fait par tranches de tiers de volumes du matériau et en piquant jusqu'à 25 coups au total jusqu'à la fin du remplissage pour bien tasser le béton dans le cône. Pour des bétons plus fluides, l'essai au cône fournit une mesure d'étalement. Dans ce cas, le remplissage du cône se fait d'un seul trait.

Si les effets d'inertie peuvent être négligés, il est généralement admis que l'écoulement s'arrête lorsque la contrainte dans le béton testé devient inférieure ou égale à la contrainte seuil du béton (Schowalter et Christensen, 1998). Dans la plupart des utilisations du cône d'Abrams, la hauteur initiale du cône étant de 30 cm, la mesure de l'affaissement est considérée si après soulèvement du cône l'affaissement est inférieur à 25 cm.

Pour des affaissements supérieurs, l'étalement est mesuré (généralement pour les bétons autoplaçants).

Il est admis (Roussel et Coussot, 2006) que dans le cône il existe deux zones d'écoulement : au-dessus d'une certaine hauteur critique, la contrainte de cisaillement reste inférieure à la contrainte seuil et il n'y a pas d'écoulement. En-dessous de la hauteur critique, la contrainte de cisaillement induite par la pression exercée par le poids du béton situé au-dessus, est plus élevée que la contrainte seuil. Dans cette région, le béton s'écoule par couches successives qui s'étalent jusqu'à ce que la contrainte appliquée sur le matériau devienne égale à celle de la contrainte seuil du béton, marquant l'arrêt de l'écoulement.

Murata (Murata, 1984) donne une relation, entre la mesure de l'affaissement et le seuil du béton, qui ne dépend pas de la forme géométrique du cône. Plusieurs chercheurs ont tenté de trouver une relation entre l'affaissement et la contrainte seuil par des méthodes empiriques et théoriques (Hu et de Larrard, 1996), (Roussel et Coussot, 2006). Hu propose une relation générale de la forme :

$$\tau_0 = \rho (30 - S) / 27 \quad (2.1)$$

où ρ est la masse volumique exprimée en kg/m^3 , τ_0 en Pa et S en cm.

Cette relation est juste pour décrire le seuil au sens de Bingham en excluant les bétons dont les viscosités sont supérieures à 300 Pa.s. Et, une sous-estimation du seuil est systématique dans le domaine des faibles valeurs tel que celui des bétons autonivelants et autoplaçants. La précision du modèle de Hu est améliorée par une correction empirique de de Larrard, consistant à ajouter un terme constant :

$$\tau_0 = \rho (30 - S) / 34,7 + 212 \quad (2.2)$$

L'équation fournit un écart moyen de 162 Pa par rapport aux mesures.

D'après les mêmes hypothèses, Schowalter et Christensen (1998) ont écrit des relations analogues pour des essais effectués avec un moule conique et Pashias *et al.* (1996) avec un moule cylindrique. Ces résultats ont été confirmés par Clayton *et al.* (2003) et Saak *et al.* (2004) dans le cas des moules cylindriques. Cependant, dans le cas de certains moules cylindriques ou plutôt dans le cas des bétons très fermes, un écart entre la prédiction et les mesures expérimentales des affaissements est systématiquement obtenu.

Pour des affaissements plus grands, l'étalement est un paramètre plus approprié pour estimer la contrainte seuil d'un béton. Coussot *et al.* (1996) ont trouvé une relation avec des contraintes seuils de bétons fluides en étendant la solution analytique à deux dimensions (Liu et Mei, 1989). Cette approche est basée sur l'hypothèse que l'épaisseur de la couche de fluide est beaucoup plus faible que la longueur caractéristique de l'interface solide-liquide. (Roussel et Coussot, 2006 a) ont montré récemment que deux régimes différents peuvent être identifiés, dans le but d'obtenir une corrélation quantitative correcte et que les conditions d'arrêt de l'écoulement nécessitent une description avec un critère 3 D. Des simulations numériques ont été entreprises pour deux géométries de moules coniques classiques, le cône d'Abrams et le mini-cône des pâtes de ciment. Un large et bon accord entre les seuils prédits par le modèle et les seuils mesurés expérimentalement sur une large gamme de seuils adimensionnels a été obtenu et la corrélation était la suivante :

$$S = 25,5 - 17,6 \cdot \tau_0 / \rho \quad (2.3)$$

avec S , la mesure de l'affaissement et ρ , la masse volumique du béton.

Cette corrélation est valide pour des affaissements entre 5 et 25 cm. Finalement, pour des consistances de bétons fermes, l'affaissement du béton sera corrélé au seuil τ_0 d'après cette expression.

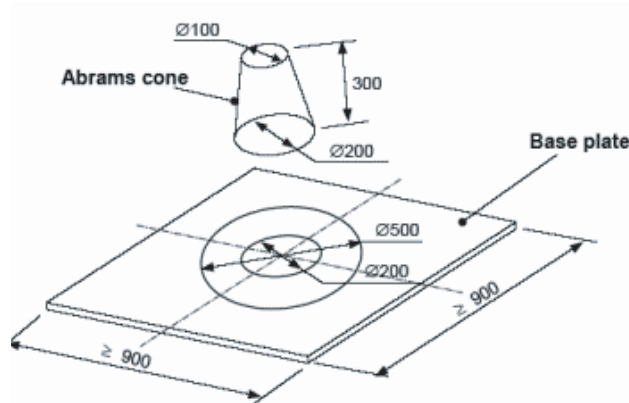


FIGURE 2.2 : Dispositif d'essai de mesure de la fluidité du béton : le cône d'Abrams.

Pour des bétons plus fluides, il a été démontré par Roussel (2007) que l'étalement ne peut être corrélé de façon universelle aux paramètres rhéologiques des bétons autoplaçants. En effet, malgré la prise en compte et le respect de la plupart des conditions de l'écoulement lors de l'essai au cône pour que la corrélation soit valide (tension superficielle et effets d'inerties négligeables lors de l'essai), l'épaisseur finale du béton étalé reste du même ordre de grandeur que le diamètre maximal du plus gros granulat empêchant ainsi toute corrélation analytique entre le seuil et l'étalement (Roussel et Coussot, 2006). Cela ne signifie pas que l'étalement au cône d'Abrams ne puisse pas être utilisé comme un test de caractérisation d'un béton autoplaçant. Mais il ne peut être directement et universellement corrélé au seuil du béton testé car les équations de la mécanique des fluides ne sont pas continues.

Pour des consistances de béton dont l'affaissement S est inférieur à 25 cm, le résultat de l'essai est corrélé au seuil du matériau τ_0 par l'équation [2.3]. Une méthode alternative a été proposée par (Roussel, 2007 a) pour les bétons développant des affaissements supérieurs à 25 cm, il s'agit de la boîte LCPC.

2.2.2 Mesures rhéologiques à la boîte LCPC

La boîte LCPC (Figure 2.3a), conçue par Roussel consiste à verser 6 litres de béton à partir d'un seau dans une boîte en forme de canal. Le volume de béton est le même que celui du cône d'Abrams pour qu'il soit assez représentatif du béton testé par rapport au diamètre maximal des granulats (ici 14 mm). (Nguyen *et al.*, 2006) ont vérifié que vider 6 litres de béton à partir d'un seau génère un écoulement assez lent pour pouvoir négliger les effets d'inertie. De plus, l'état de surface de la boîte est semi-rugueux, en contre plaqué, empêchant tout glissement à la surface. L'analyse de cet écoulement et la prédiction des profilés à l'arrêt ont été étudiés par (Nguyen *et al.*, 2006).

Ce test permet d'établir une meilleure corrélation entre le seuil et l'étalement puisque le béton s'écoulant dans un canal de dimensions $150 \times 200 \times 1000 \text{ mm}^3$, l'épaisseur minimale de la galette qui peut être atteinte à l'arrêt de l'écoulement, est comprise entre 5 et 10 cm, soit supérieure à celle obtenue avec le cône. Cela permet de considérer l'écoulement du béton et son arrêt comme ceux d'un fluide homogène et ainsi d'établir une corrélation analytique entre le seuil et l'étalement des bétons fluides (Roussel, 2007 a).

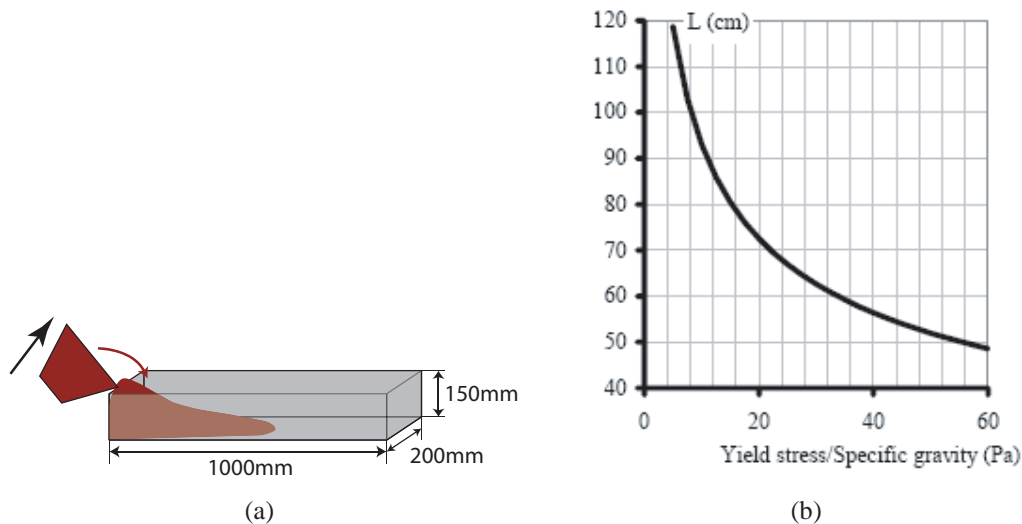


FIGURE 2.3 : a- Dispositif de la boîte LCPC, b- Corrélation entre la longueur de l'écoulement dans la boîte LCPC et le seuil du béton.

Après l'arrêt de l'écoulement, la longueur d'étalement mesurée dans la boîte permet de calculer le seuil du béton à partir des relations fournies dans (Roussel, 2007 a), au moyen d'abaques regroupant les calculs analytiques (Figure 2.3b). Ce test est simple d'utilisation et permet de mesurer le seuil d'un béton sans avoir recours à un rhéomètre (exemple du BTRhéom).

2.3 Essais de caractérisation de la capacité de passage des bétons

2.3.1 Mesures rhéologiques à la boîte en L

L'essai de la boîte en L (Figure 2.4a) permet de tester la mobilité d'un béton frais de volume 12 litres, dans un milieu confiné et à travers des armatures d'acier. Ce test permet d'évaluer le taux de blocage du béton lors du passage entre les armatures d'acier (ici 3 barres de diamètres 12 mm utilisées pour les BHP), et d'estimer la capacité de passage et l'aptitude du béton à traverser une zone fortement ferrailée.

Le principe est le suivant :

- la partie verticale est entièrement remplie de béton
- on laisse reposer pendant une minute puis on soulève la trappe (représentant les armatures en acier du béton armé) et on laisse le béton s'écouler à travers le ferrailage

- lorsque le béton ne s'écoule plus dans la partie horizontale, on mesure le rapport des hauteurs H_1 et H_2 .

Cette méthode expérimentale donne la différence de hauteur du béton dans les parties verticales et horizontales de la boîte. A la fin de l'écoulement du béton, le rapport des hauteurs H_2 sur H_1 doit être supérieur à 0,8 pour les bétons autoplaçants (AFGC, 2000).

Toutefois, (Nguyen *et al.* 2006) montrent que l'écoulement dans la boîte est dominé par les effets d'inertie liés à la vitesse de soulèvement de la trappe. Des prédictions théoriques de la forme du matériau à la fin de l'écoulement ont été corrélées avec succès à des résultats expérimentaux dans le cas de suspensions de fillers calcaires.

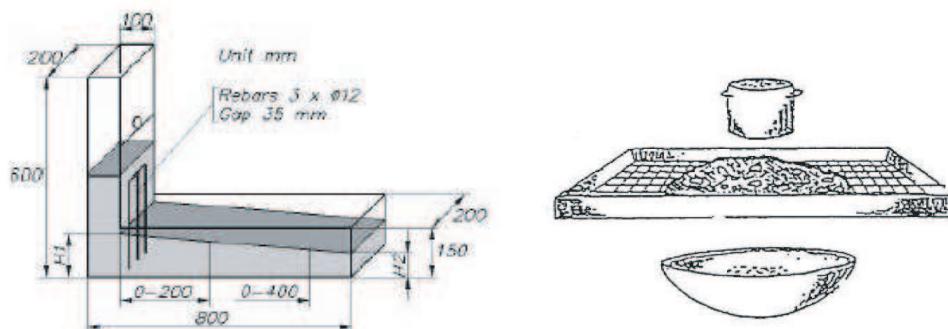


FIGURE 2.4 : a- Essai de la boîte en L, b- Essai de stabilité au tamis.

2.4 Divers essais rhéologiques existants pour caractériser un béton autoplaçant

Pour caractériser la fluidité, la déformabilité et la stabilité du béton frais, il n'existe pas d'essais normalisés pour s'assurer qu'un béton est effectivement autoplaçant. Pour pallier cette lacune, les chercheurs ont développé différents types d'essais de laboratoire applicables sur chantier (pour les mortiers et les bétons) qui permettent de déterminer chacun un paramètre rhéologique (seuil et viscosité apparente) ou une propriété du béton donnée (capacité de remplissage, capacité de passage, blocage, ségrégation, *etc.*). Plusieurs essais ont été développés pour déterminer les propriétés rhéologiques tant du point de vue de la fluidité que de la ségrégation (essai à la boîte en L, tube en U, cône en V, essai d'étalement, divers rhéomètres, essai d'enfoncement de billes, *etc.*). La littérature donne de nombreuses références (Yurugi *et al.*, 1989). Les méthodes expérimentales existantes pour déterminer les propriétés d'ouvrabilité des BAP sont listées au Tableau 2.1.

L'essai d'étalement à T_{500} consiste à mesurer le temps nécessaire à l'obtention d'une galette de 50 cm de diamètre (essai T_{500}). Cette dernière valeur donne une indication sur la viscosité du matériau.

L'essai au tamis complète les essais permettant d'apprécier la mobilité, en milieu confiné (boîte en L, en U, *etc.*) ou non (étalement) en caractérisant la stabilité et la résistance à la ségrégation. Un des premiers essais est celui de la passoire : crible en tôle perforée de trous ronds, utilisée aussi pour les analyses granulométriques. On utilise actuellement des tamis à mailles carrées (Figure 2.4b). C'est un essai de qualification des

bétons autoplaçants face au risque de ségrégation. Il consiste à déposer deux litres de béton sur un tamis ayant des mailles de 5mm d'ouverture. Après 5minutes, on pèse la quantité de mortier ayant traversé le tamis. Cette quantité par rapport à la quantité de mortier initialement présente dans le contenant de 2 litres donne l'indice de ségrégation. On vise un indice de 30% au plus pour un béton autoplaçant (AFGC, 2000).

Nous ne nous attarderons pas à l'explication de cette diversité d'outils rhéologiques, mais nous présenterons les principaux dispositifs expérimentaux qui ont été utilisés pour l'étude. Une documentation assez complète sur les différents essais de caractérisation des bétons se trouve dans (ICAR, 2003).

Propriété	Essais au laboratoire	Essais sur chantier	Modifications de l'essai en fonction du D_{max}
Aptitude au remplissage	Cône d'Abrams, Étalement à T_{500} , V-funnel (orifice 30 mm), Orimet (orifice 80 mm)	Cône d'Abrams, Étalement à T_{500} , V-funnel (orifice 30 mm), Orimet (orifice 80 mm)	Aucune, Max 20 mm
Capacité de passage	Boîte en L, boîte en U	J-ring	Différentes ouvertures entre les armatures
Résistance à la ségrégation	V-funnel à $T_{5minutes}$, essai au tamis	V-funnel à $T_{5minutes}$, essai au tamis	Aucune

TABLE 2.1 : Liste des essais rhéologiques effectués pour valider un béton autoplaçant.

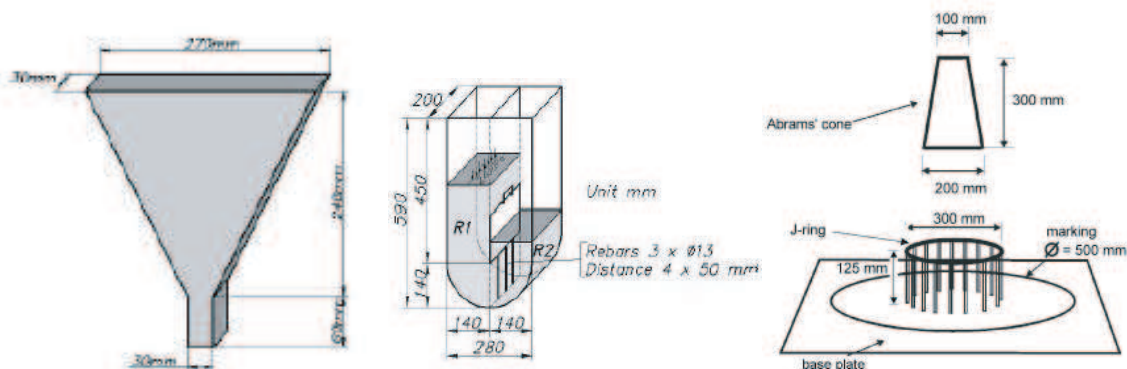


FIGURE 2.5 : Divers dispositifs expérimentaux de caractérisation rhéologique des bétons : V-funnel, Orimet, J-ring et boîte en U.

2.5 Conditions de validité des propriétés rhéologiques des BAP

Selon de Larrard *et al.* (2000), les caractéristiques exigées à l'état frais pour les bétons autoplaçants sont un étalement au cône d'Abrams supérieur à 600 mm, un seuil de

cisaillement inférieur à 500 Pa, et une viscosité plastique comprise entre 100 et 200 Pa.s. Selon Wallevik (2003), le seuil exigé pour ces bétons doit être inférieur à 200 Pa. D'un point de vue essai empirique, ceci correspond à un étalement de 600 mm. L'AFGC préconise aussi un étalement entre 650 et 800 mm (AFGC, 2000). Ces critères correspondent selon les auteurs à un béton suffisamment fluide et qui ne présente pas de ségrégation. Une observation visuelle permet aussi de constater si une ségrégation horizontale a lieu ou non. Éventuellement, une ségrégation apparaît sur le bord de la galette indiquant la présence de ressuage (film d'eau aux alentours de la galette). Ceci correspond à une longueur d'écoulement atteinte supérieure à 60 cm dans la boîte LCPC (Roussel, 2007 a) du fait de l'analogie entre l'essai au cône d'Abrams et la boîte. Par ailleurs, Wallevik recommande que pour obtenir les propriétés rhéologiques d'un béton autoplaçant, le béton doit présenter des paramètres rhéologiques combinés de seuil de cisaillement et de viscosité plastique se trouvant dans un domaine bien déterminé (Wallevik, 2003). Les valeurs des grandeurs rhéologiques acceptables sont dans le domaine gris clair (Figure 2.6) et les valeurs recommandées sont dans le domaine de validité gris foncé (Figure 2.6).

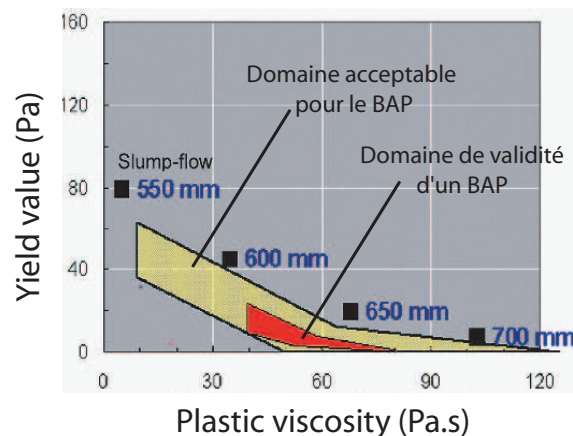


FIGURE 2.6 : Domaine de validité pour l'obtention d'un BAP proposé par Wallevik (2003).

La Figure 2.6 montre que si la viscosité plastique est inférieure ou égale à 40 Pa.s, le béton autoplaçant doit avoir un seuil d'écoulement suffisant pour maintenir une résistance à la ségrégation. D'autre part, si le béton autoplaçant est trop visqueux (viscosité plastique supérieure à 70 Pa.s), le seuil de cisaillement doit être proche de zéro pour maintenir une capacité de remplissage suffisante pour l'autoplaçance. L'étalement minimum pour obtenir un BAP est aussi donné en fonction des viscosités. Les conditions de validité d'un BAP pour divers essais rhéologiques sont au Tableau 2.2. Il est à remarquer qu'un béton n'est pas autoplaçant en soi, mais vis-à-vis d'une structure et des conditions de confinement dans lequel il se trouve. Or, les essais présentés sont très sensibles au type de confinement (largeur de la maille des aciers, diamètre des tiges, géométrie, *etc.*, par rapport au diamètre maximal des granulats) et ne sont donc pas forcément représentatifs des structures réelles. Ce qui amènerait à rejeter à tort certains bétons et conduirait à des formules plus onéreuses.

Méthode	Unité	Gamme de valeurs typiques	
Essai d'étalement au cône d'Abrams	mm	650	820
Essai d'étalement à T_{500}	sec	2	5
Étalement au J-ring	mm	0	10
Temps d'écoulement au V-funnel	sec	6	12
Temps d'écoulement au V-funnel à $T_{5minutes}$	sec	0	3
Boîte en L	H_2/H_1	0,8	1
Boîte en U	$H_2 - H_1$ (mm)	0	30
Orimet	sec	0	5

TABLE 2.2 : Tests d'acceptabilité pour les capacités de remplissage des BAP.

en kg/m ³	CEM I 52,5	Eau	Optima 175	Sable 0/2R	Sable 0/4C	Grav. 4/6C	Grav. 6/14C	E/C	G/S	ϕ_{G+S}
Béton de référence	420	140,9	5,88	312	468	362	711	0,33	1,37	69%
Masse volumique	3150	1000	1055	2640	2680	2697	2697	-	-	-

TABLE 2.3 : Formulation de référence du BHP de Millau.

3 Formulation du béton de référence, le BHP de Millau

Les bétons gâchés lors de l'étude sont composés du ciment CEM I 52,5 PM ES, d'un superplastifiant, de trois granulats naturels calcaires concassés des carrières de Rascalat de classes 0/4, 4/6 et 6/14 et d'un sable silico-calcaire 0/2 roulé des carrières d'Usanges. Le superplastifiant Optima 175® est un mélange de polycarboxylates et de diphosphonates modifiés (Chrysofluid). La formulation du BHP de Millau, qui sera notre référence dans ce travail, fait intervenir une teneur de 1,4% de superplastifiant par rapport à la masse du ciment. Le Tableau 2.3 donne la formulation du béton de référence. Les différentes variations de la formulation par rapport au béton de référence sont données dans la suite de l'étude.

4 Influence de la fraction volumique granulaire

4.1 Variation de la formulation

Dans une première partie du travail, l'évolution de la formulation des bétons se fera autour de la formulation de référence en diminuant la fraction volumique granulaire ϕ_{G+S} des bétons de 69% (la référence) à 53%, et en gardant les autres paramètres constants :

- le rapport Gravillons sur Sables (G/S) sera maintenu à 1,37 valeur issue de la méthode de Faury et initialement optimisé par les formulateurs qui ont conçu les bé-

tons du viaduc de Millau, sur le concept de la compacité maximale. Cette dernière permet de gagner en fluidité maximale du béton ;

- le rapport Eau sur Ciment ($E/C=0,33$) reste constant car il permet d'atteindre les résistances du béton grâce à une qualité de résistances mécaniques de pâte identique à tous. L'eau totale de gâchage est ajustée en fonction du coefficient d'adsorption des granulats et de la quantité massique de chaque tranche granulaire.
- les bétons sont adjuvantés avec un dosage en superplastifiant de 1,4% d'Optima175, qui correspond au dosage utilisé dans le béton de référence. Ce dosage établi par les formulateurs du béton du viaduc de Millau correspond à la limite de saturation.

4.2 Fluidité des bétons

4.2.1 Résultats expérimentaux

Les mesures d'affaissement et d'étalement au cône d'Abrams, ainsi que les longueurs d'étalement à la boîte LCPC sont représentées pour une vingtaine de gâchées à la Figure 2.7. On peut noter, d'une part, que pour les bétons les plus maniables, les mesures d'étalement obtenues au cône d'Abrams et les longueurs d'écoulements obtenus à la boîte LCPC montrent une bonne correspondance. Ce résultat permet de confirmer l'analogie entre l'essai au cône d'Abrams et la boîte pour les bétons fluides.

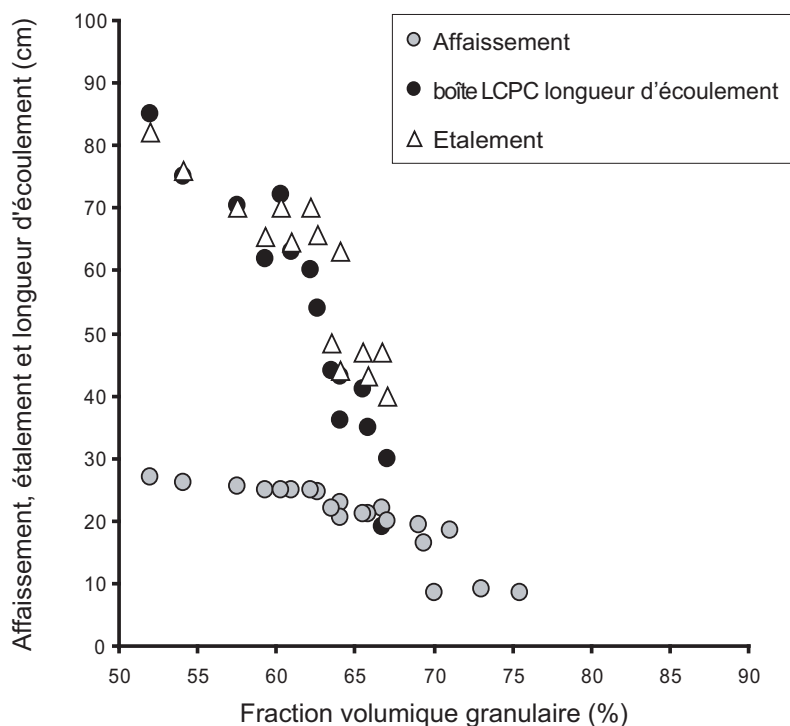


FIGURE 2.7 : Résultats empiriques de mesures d'affaissement et d'étalement au cône d'Abrams et de longueurs d'écoulement à la boîte LCPC.

D'autre part, contrairement aux mesures d'étalement, les longueurs d'écoulement mesurées à partir de la boîte assurent une meilleure transition pour caractériser la rhéologie

du béton lors du passage d'un béton fluide à un béton très fluide. Il existe en effet une meilleure continuité entre les mesures d'affaissement et les longueurs d'écoulements obtenus à la boîte. Cela confirme la bonne corrélation existante entre les mesures expérimentales et les seuils des bétons.

4.2.2 Analyses et discussions

Transition contacts granulaires directs/interactions hydrodynamiques Les seuils des bétons corrélés à l'affaissement pour les bétons fermes et à la longueur d'écoulement dans la boîte LCPC pour les bétons plus fluides sont représentés à la Figure 2.8. Ils montrent l'existence de trois domaines rhéologiques qui sont fonction de la fraction volumique granulaire :

- pour $\phi_{G+S} > 70\%$ les seuils d'écoulement sont élevés, de l'ordre de quelques centaines de Pascals, et les interactions granulaires sont probablement dominées par des contacts directs de types frictionnels (comme dans un béton traditionnel); le seuil d'écoulement est relié à l'affaissement du béton par l'équation [31],
- pour $\phi_{G+S} < 60\%$ les seuils sont faibles, de quelques dizaines de Pascals, et *a priori* les interactions hydrodynamiques générées par la présence des grains dans le fluide dominant les contacts directs. Les contacts granulaires seraient lubrifiés du fait d'un volume important de pâte comme dans un béton autoplaçant; le seuil d'écoulement est relié à l'écoulement du béton dans la boîte LCPC d'après (Roussel, 2007 a),
- pour $60\% < \phi_{G+S} < 70\%$, les bétons sont dans un régime de transition où effets hydrodynamiques et contacts de types frictionnels se partagent la domination du comportement; le seuil d'écoulement est relié pour des bétons plus fermes à l'affaissement et pour des bétons plus fluides à l'écoulement dans la boîte LCPC.

La diminution de ϕ_{G+S} permettrait de restreindre les contacts granulaires, donc la résistance à l'écoulement, et ferait ainsi baisser le seuil d'écoulement du béton. La pâte de ciment contribuerait à la lubrification des contacts inter-granulaires. Celle-ci est d'autant plus marquée que le volume de pâte augmente par rapport aux granulats.

Finalement, une variation de 10% de la fraction volumique granulaire modifie la rhéologie du béton de presque deux ordres de grandeurs le seuil du béton. Elle fait passer le béton d'un régime dominé par les frictions entre grains (fortement dissipatifs) à un régime dominé par le comportement de la pâte de ciment et les interactions hydrodynamiques engendrées par la présence des granulats. Cette transition apparaît fortement lorsqu'on étudie des paramètres physiques tels que le seuil (Figure 2.8), et apparaît moins bien lorsqu'on considère les mesures expérimentales issues directement des tests empiriques (Figure 2.7). Dans la pratique, ceci revient à transformer un béton de consistance traditionnelle en un béton fluide. Et pour des fractions volumiques granulaires inférieures à environ 65%, le béton respecte la condition de fluidité exigée pour un béton autoplaçant, car son étalement au cône est supérieur à 600 mm et son seuil inférieur à 200Pa. Le béton sera réellement autoplaçant lorsqu'il répondra aux critères donnés par l'AFGC, tels que la capacité de passage du béton entre armatures représentée par un rapport H_2/H_1 inférieur à 0,8.

Corollairement à ces explications, quelques approches physiques issues de la littérature et des théories existantes sont discutées plus bas.

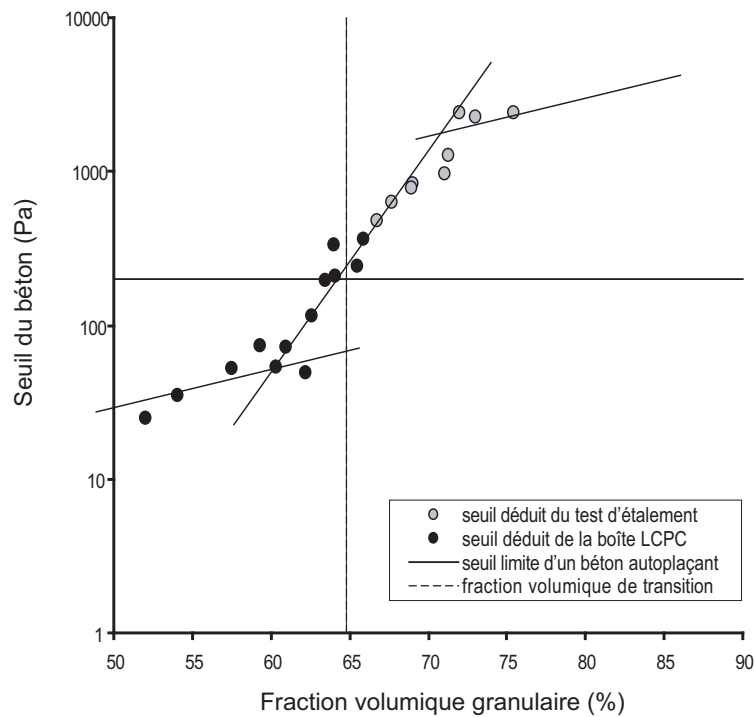


FIGURE 2.8 : Seuil du béton en fonction de la fraction volumique granulaire.

Théorie de la pâte en excès Lorsque la fraction volumique granulaire décroît, “la fréquence de collision et de contacts intergranulaires peut croître lorsque la distance entre les particules décroît” (Okamura et Masahiro, 2003). Le concept de l’épaisseur de la couche de pâte de ciment autour des sables et des gravillons dont l’épaisseur varie en fonction de la quantité de granulats est souvent utilisé (cf. paragraphe 4.3 du Chapitre 1) pour expliquer l’influence de la quantité de granulats sur l’ouvrabilité. Cette couche agit comme un lubrifiant lors du mouvement des grains et permet d’accroître la fluidité du mélange. Ce concept est cependant loin des considérations effectuées dans la recherche fondamentale, dans laquelle la fraction volumique granulaire est le seul paramètre utilisé pour décrire le mécanisme du blocage granulaire ou du système coincé (“jamming”) (Coussot *et al.*, 2005) et de la déformabilité du béton. Le concept de l’épaisseur de pâte en excès a prouvé son efficacité pour expliquer plusieurs phénomènes observés (Denis *et al.* 2002), (Chanvillard et Basuyaux 1996). On peut tout de même ajouter que l’épaisseur maximale de pâte (ou EMP) (de Larrard, 2000) est une autre façon d’exprimer la distance moyenne h entre les inclusions granulaires et qu’elle s’écrit comme :

$$h = d \left((\phi / \phi_M)^{-1/3} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Si la corrélation entre l’épaisseur maximale de pâte et les propriétés rhéologiques du béton est possible, c’est parce qu’il existe un lien entre les propriétés rhéologiques et le “jamming” (système coincé). Ce dernier est généralement corrélé à la fraction volumique granulaire. De plus, il existe une relation directe entre la fraction volumique granulaire

et la distance moyenne entre les inclusions granulaires h [2.4]. Finalement, cette distance moyenne est de l'ordre de deux fois l'épaisseur maximale de pâte.

Approche physique théorique Quand des particules (sables et gravillons) sont mélangées dans un fluide (pâte de ciment), le type d'interactions particules/particules ou fluide/particule peut varier suivant la concentration maximale de "packing". À de faibles fractions volumiques, ces interactions peuvent être hydrodynamiques. Un quelconque mouvement relatif des particules de sables et de gravillons dans une pâte de ciment peut impliquer l'écoulement de la pâte. Si le béton s'écoule, des effets analogues apparaissent induisant des dissipations d'énergies additionnelles puisque la viscosité apparente de la pâte de ciment dont on a additionné des grains est plus élevée que celle de la pâte de ciment seule. Ainsi, la viscosité apparente du béton augmente avec la fraction volumique granulaire des inclusions.

À des fractions volumiques élevées, des contacts entre granulats ont lieu, mais il reste difficile de définir quels types de contacts interviennent exactement. Des contacts directs collisionnels (durée brève) et/ou frictionnels (durée plus soutenue) peuvent intervenir. Un vrai contact direct peut difficilement se produire du fait des interactions qui ont lieu entre les particules, de leurs rugosités et des effets hydrodynamiques auxquelles elles sont soumises. La prédominance des contacts dans le comportement physique résulte nécessairement de l'existence d'un réseau continu de particules en contact. Ce phénomène associé au processus de percolation, survient lorsque la fraction solide est supérieure à une valeur critique (ϕ_c). Les connaissances actuelles dans ce domaine, ne permettent pas de spécifier dans quelles mesures, ϕ_c dépend de l'écoulement et des caractéristiques de la suspension. Pourtant, des résultats numériques et expérimentaux indiquent que pour des sphères monodisperses dont $\phi_M = 0,64$, le seuil de percolation ϕ_c est situé à 0,5 (Onoda et Liniger, 1990). Le seuil de percolation devrait augmenter dans le cas de particules polydisperses tels que les sables et les gravillons puisque la distance moyenne entre particules évolue en fonction de $(\phi/\phi_M)^{-1/3}$ et augmente lorsque ϕ_M augmente. Il semble donc intéressant de comparer la valeur réduite ϕ/ϕ_M à la valeur critique déduite du cas des sphères monodisperses, où $\phi_c/\phi_M = 0,79$. Nous appliquons donc ce concept aux résultats expérimentaux obtenus ici et nous en déduisons le seuil de percolation du système granulaire étudié.

La fraction volumique granulaire maximale est trouvée de façon expérimentale en vibrant assez longtemps le mélange granulaire sec dans une éprouvette cylindrique de dimensions 16×32 cm recouverte d'une plaque et en faisant le rapport du volume final réel sur le volume initial apparent (de Larrard, 2000). La compacité maximale peut aussi être estimée par la relation semi-empirique de Hu et de Larrard (Hu et de Larrard, 1996) qui prédit quantitativement la valeur de ϕ_M par :

$$\phi_M = 1 - 0,45 (d_{min}/d_{max})^{0,19} \quad (2.5)$$

avec d_{min} et d_{max} , les diamètres respectifs des granulats les plus petits et les plus gros.

La concentration maximale de packing du squelette granulaire étudié étant de 83%, la fraction volumique solide de transition (seuil de percolation) se situe dans ce cas autour de $\phi_M \times 0,79 = 65\%$. Cette valeur tracée à la Figure 2.8 correspond ici à la valeur de transition où le seuil du béton diminue de deux ordres de grandeur. Ceci veut dire

ϕ (%)	Formulations optimisées										
	69,1	65,5	64,1	63,5	62,2	61,6	60,6	58,9	57,6	56,5	54,6
6/14 C	711	674	660	654	640	635	624	607	593	582	562
4/6 C	362	343	336	333	326	323	318	309	302	296	286
0/4 C	468	444	434	430	422	418	411	400	390	383	370
0/2 R	312	296	289	287	281	278	274	267	260	255	247
Ciment	420	469	488	495	513	521	535	557	576	591	617
Eau efficace	140,9	157,3	163,6	166,1	172,1	174,7	179,5	186,7	193,2	198,2	206,9
Eau d'ajout	155,3	171,1	177,1	179,5	185,2	187,7	192,3	199,2	205,4	210,1	218,4
Optima 175	5,88	6,56	6,83	6,93	7,18	7,29	7,49	7,81	8,06	8,27	8,63

↑ BHP Millau

TABLE 2.4 : Formulations optimisées pour gagner en fluidité avec $\phi > \phi_c$.

qu'en dessous de cette valeur de transition, les contacts entre les inclusions peuvent être plus ou moins négligés. Comme il n'y a pas d'interactions colloïdales entre les grosses inclusions granulaires, cela veut dire que dans ce régime, la présence des granulats a pour conséquence, sur le comportement rhéologique du mélange, de faire intervenir des interactions purement hydrodynamiques. Inversement, au-dessus de cette valeur de transition, des contacts directs et frictionnels entre particules apparaissent et dominant le comportement rhéologique du béton. Leur nature hautement dissipative fait croître fortement le seuil du béton.

Toutefois, la contribution seule de la quantité de granulats ne peut pas transformer un béton ordinaire en un béton autoplaçant. Mais, le fait que la quantité de granulats soit plus faible que la valeur de transition qui délimite le régime frictionnel et le régime hydrodynamique, permet de garantir une contribution faible des granulats sur le seuil. De plus, dans le régime hydrodynamique, le seuil du béton est plus ou moins proportionnel au seuil de la pâte de ciment. Par conséquent, pour formuler un béton autoplaçant, il est non seulement nécessaire de s'assurer que la fraction volumique granulaire est plus faible que la valeur de transition, mais plus encore de vérifier que le seuil de la pâte de ciment reste faible mais aussi suffisant pour assurer la stabilité des plus gros granulats (Roussel, 2006). Une étude à ce sujet sera traitée dans le Chapitre 4. L'application de ce concept à des valeurs expérimentales trouvées dans la littérature (Miyake et Matsushita, 2007, Pedersen et Smeplass (2003)) est discutée par Yammine *et al.* (2007) et montrent que la fraction volumique de transition entre le régime frictionnel et hydrodynamique reste significative pour toutes suspensions à squelette granulaire donné. L'exploitation des résultats expérimentaux recueillis montrent que l'approche par la fraction volumique réduite ϕ/ϕ_M est pertinente et valable à toutes les suspensions, quelles que soient les géométries ou les distributions granulaires des granulats et à toute approche multi-échelle choisie pour décrire le système. La fraction volumique réduite est donc le paramètre qui permet de distinguer les régimes d'écoulements et de prédire le seuil de percolation où la fluidité du béton est atteinte en fonction de la compacité maximale.

4.2.3 Formulations optimisées

Les formulations de béton retenues suite à cette étude sont données au Tableau 2.4.

G/S	1,5	1,42	1,37	1,3	1,2	1,1	1
Composants	en kg/m ³						
6/14 C	629	615	607	593	572	549	524
4/6 C	320	313	309	302	291	280	267
0/4 C	380	392	400	413	432	452	475
0/2 R	253	262	267	275	288	302	317
Ciment	557	557	557	557	557	557	557
Eau efficace	186,7	186,7	186,7	186,7	186,7	186,7	186,7
Eau d'ajout	199,2	199,2	199,2	199,2	199,1	199,1	199,0
1,4% Optima 175	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
ou 1,7% Optima 175	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5

TABLE 2.5 : Formulations des bétons étudiés en fonction de G/S .

4.2.4 En conclusion

Une diminution de 10% de la fraction volumique granulaire fait diminuer de deux ordres de grandeurs le seuil du béton et lui donne une fluidité de béton autoplaçant. Une fraction volumique granulaire de transition délimite deux régimes d'écoulement du béton : l'un dominé par un régime frictionnel et l'autre dominé par le régime de lubrification. Pour le squelette granulaire étudié, la valeur de transition se situe autour de 65%. Cette étude révèle l'importance de l'approche par fraction volumique solide réduite.

4.3 Influence du rapport G/S

4.3.1 Variation de la formulation

Nous étudions à présent, l'effet d'un autre paramètre touchant au squelette granulaire du béton qui est le rapport *Gravillons/Sables*, noté G/S . Nous avons vu précédemment que pour une fraction volumique granulaire de 59%, la fluidité du béton était optimisée et que le béton se comportait comme un béton fluide. Pour mieux discerner l'effet du G/S sur la fluidité du béton, la variation des rapports G/S sera effectuée sur des bétons à $\phi = 59\%$. Le rapport G/S variera de 1,5 à 1 et le rapport E/C sera maintenu constant et égal à celui du béton de référence de Millau, soit 0,335. Pour mettre en évidence la stabilité de ces bétons vis-à-vis d'une modification de l'adjuvantation, la teneur en superplastifiant sera de 1,4% par rapport à la masse de ciment pour une première série d'essai, puis de 1,7% pour une deuxième série d'essais. Les formulations des bétons de cette étude sont dans le Tableau 2.5.

4.3.2 Fluidité des bétons

Résultats expérimentaux

Pour un dosage en superplastifiant égal au dosage de saturation Les seuils des bétons, issus des corrélations effectuées avec les mesures d'étalement au cône d'Abrams

et les longueurs d'étalement à la boîte en L, sont présentés à la Figure 2.9a en fonction de la variation du rapport G/S .

On peut noter que les seuils corrélés aux mesures expérimentales augmentent lorsque le rapport G/S s'écarte de 1,37 correspondant à l'optimum granulaire. Pour des G/S supérieurs à 1,37, les seuils sont multipliés par 2 alors que pour des rapports inférieurs, les seuils augmentent mais restent du même ordre de grandeur que le seuil du béton de référence avec $G/S=1,37$. L'augmentation du seuil d'écoulement n'excède pas 10% dans ce cas.

Pour un dosage en superplastifiant supérieur au dosage de saturation Pour mettre en évidence la stabilité de ces bétons face à une augmentation du dosage en superplastifiant, les mêmes essais expérimentaux sont effectués pour des dosages de 1,7% par rapport à la masse de ciment en Optima175. Ce dosage est supérieur à la limite de saturation¹ et pouvait donc mener à des problèmes de ressuage entraînant la ségrégation des granulats les plus lourds. La Figure 2.9b représente le seuil des bétons déduits au cône d'Abrams et de la boîte LCPC pour des dosages de 1,4 et 1,7% de superplastifiant. Nous pouvons remarquer que le seuil des bétons diminue plus rapidement lorsque G/S tend vers 1. Ce résultat est valable pour les mesures effectuées à la boîte LCPC comme pour les mesures effectuées au cône d'Abrams, mais les seuils obtenus sont plus faibles au cône d'Abrams.

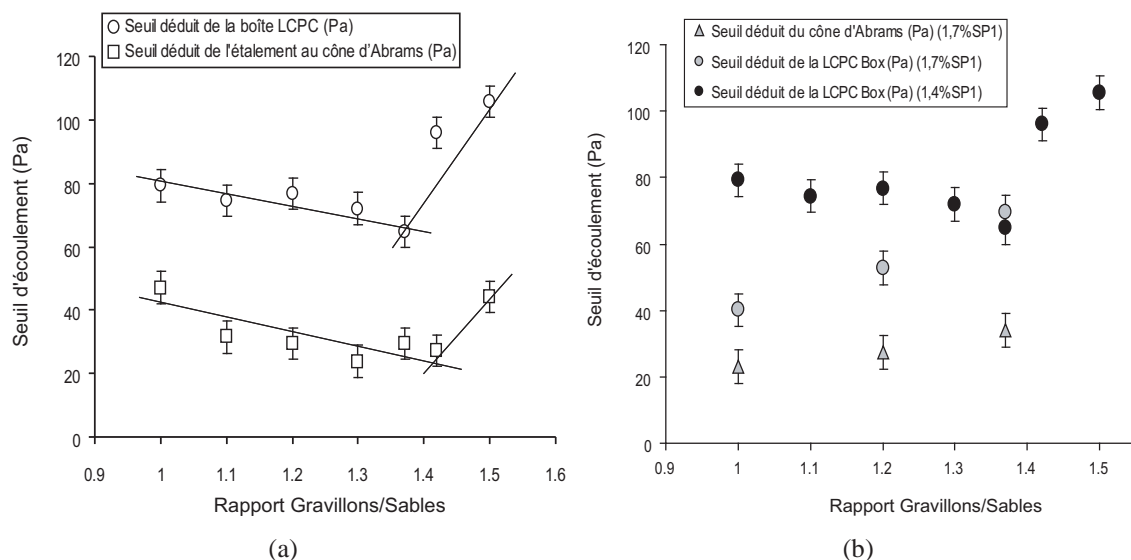


FIGURE 2.9 : a- Fluidité des bétons en fonction du rapport G/S , b- Fluidité des bétons en fonction du rapport G/S pour deux adjuvantations différentes.

Analyses et discussions

1. dosage limite de saturation : dosage pour lequel les particules de ciment sont assez bien dispersées mais ne sédimentent pas.

Comparaison entre mesure sur boîte LCPC et au cône d'Abrams L'explication des seuils obtenus au cône d'Abrams plus faibles que ceux obtenus à la boîte viendrait de plusieurs hypothèses : d'une part, l'état de surface du cône et/ou le support (surfaces métalliques) sur lequel le béton s'étale seraient plus lisse que la paroi en contre plaqué de la boîte LCPC (semi-rugueuse) impliquant ainsi du glissement à la surface, d'autre part, la hauteur de soulèvement au cône est plus grande que la hauteur de versement à la boîte. Le fait de soulever le cône à une hauteur plus élevée que celle constante lors du versement du béton dans la boîte ajoute une énergie potentielle qui se traduit en énergie cinétique plus grande. Comme dit plus haut, (Nguyen *et al.*, 2006) ont vérifié que vider 6 litres de béton à partir d'un seau génère un écoulement assez lent pour négliger les effets d'inertie. Cela montrerait que les mesures à la boîte seraient plus fiables en termes de procédures de mise en écoulement et donc de mesure proche du caractère intrinsèque du seuil du béton.

Effet de taille sur les contacts granulaires La diminution du rapport G/S ou augmentation de la proportion des fines des sables de tailles de quelques centaines de microns, et des sables de tailles millimétriques inférieures à 5 mm a pour conséquence :

- l'augmentation de la viscosité et du seuil des phases suspendantes : d'une part, l'augmentation de la proportion de ciment et de fines par rapport à la quantité d'eau qui leur sert de lubrifiant augmente le seuil du béton, d'autre part, l'augmentation de la concentration en grains de sables augmente les contacts entre grains fins et ainsi le seuil de l'ensemble du béton ;
- la diminution des blocages et/ou contacts entre gravillons : les contacts entre grains de sables ont des retombées moins importantes que ceux ayant lieu entre gravillons. Chevoir *et al.* (2007) montrent en effet que le blocage granulaire au niveau d'un orifice dépend surtout de la taille des granulats qui a plus d'incidences sur le blocage que la concentration granulaire. Les résultats montrent bien que les contacts entre particules de sables, aux rapports G/S inférieurs à 1,37, jouent un impact moins important que les contacts entre gravillons, car les seuils sont plus faibles. Moins il y a de frottements entre particules fines ou entre grains de sable, plus le mortier s'écoule facilement et donc à plus grande échelle le béton lui-même s'écoule plus facilement. Le rapprochement entre grains est donc aussi dépendant de la quantité de particules fines.

Une augmentation du rapport G/S implique l'augmentation de la proportion des plus gros granulats de tailles supérieures à 5 mm. Cela a pour conséquence :

- la diminution de la viscosité et du seuil de la phase suspendante car la présence des granulats notamment des gravillons a pour effet de jouer comme des agitateurs supplémentaires lors du malaxage du béton, tendant à fluidifier la pâte de ciment et ainsi à en diminuer son seuil. Toutou et Roussel (2006) ont étudié des phases mortiers extraites de bétons malaxés et ont montré que les seuils de ses mortiers issus des bétons par tamisage sont plus faibles que les seuils des mortiers qui n'ont pas subi le même malaxage en présence des gravillons. Cette diminution du seuil de la phase suspendante pourrait d'ailleurs avoir un impact négatif sur la stabilité du béton même si elle contribue à mieux le fluidifier ;
- l'augmentation des contacts entre gravillons pouvant perturber l'arrangement granulaire et induire l'apparition d'encombres granulaires importants qui aug-

mentent le seuil du béton.

Finalement, l'optimum granulaire se situe à $G/S=1,37$ pour les distributions granulaires considérées dans cette étude. En effet, ce rapport a été établi par les formulateurs du béton du viaduc de Millau suivant la méthode de Faury sur le concept de la compacité maximale, pour lequel la meilleure maniabilité était recherchée à quantité de pâte fixe (Baron et Lesage, 1976).

Sensibilité vis-à-vis de l'adjuvantation des bétons Lorsque la part de sables et de fines augmente par rapport à celle des gravillons, la fluidité du béton devient plus sensible vis-à-vis de l'adjuvantation. Une augmentation du dosage en superplastifiant diminue de façon importante le seuil du béton. Les fines ont tendance à capter les polymères du superplastifiant et à adsorber une plus grande quantité d'eau par rapport aux gravillons, ce qui explique leur effet stabilisant vis-à-vis d'un apport d'eau et de superplastifiant. Des observations expérimentales indiquent que dans le cas des bétons dont le rapport G/S est supérieur à 1,37, l'augmentation de l'adjuvantation conduit à des séparations de phases et à la ségrégation des bétons.

Il faut tout de même préciser l'importance du dosage à saturation du polymère sur l'obtention d'une ouvrabilité maximale à compacité maximale du réseau granulaire. Le dosage à saturation est en effet celui pour lequel la pâte de ciment a un seuil suffisant pour soutenir les granulats en suspension et éviter toute ségrégation lors de l'écoulement (cf. paragraphe 4 du Chapitre 4).

4.3.3 Capacité de passage des bétons à travers les armatures

Résultats expérimentaux Les mêmes gâchées de bétons sont testées à la boîte en L afin de vérifier leur capacité de passage à travers les armatures. Ces essais constituent une information supplémentaire sur la résistance à la ségrégation des bétons étudiés en fonction du rapport G/S et vis-à-vis de l'augmentation de l'adjuvantation. La Figure 2.10 trace les rapports des hauteurs H_2/H_1 dans la boîte en L en fonction du rapport G/S pour des dosages de 1,4 et 1,7% d'Optima175.

On peut noter d'une part dans le cas de 1,4% de superplastifiant que la capacité de passage des bétons entre les armatures est globalement améliorée lorsque G/S est inférieur à 1,37. Par contre, pour des G/S supérieurs, la capacité du béton à traverser les armatures se trouve beaucoup plus réduite. D'autre part, lors d'une augmentation du dosage en superplastifiant du béton à $G/S=1$, celui-ci présente une meilleure capacité à traverser les armatures tandis qu'à $G/S=1,2$ ou 1,37, le béton a plus de difficultés à traverser les armatures.

Analyses et discussions

Blocage et encombrement granulaire par effet de taille Pour des dosages en superplastifiants de 1,4%, la diminution du rapport G/S (inférieur à 1,37) liée à la diminution de la concentration en gros granulats permet de réduire le blocage granulaire au niveau des armatures. C'est la taille des granulats et leur concentration qui sont les facteurs principaux dans l'augmentation du blocage (Da Cruz, 2004), (Chevoir *et al.*, 2007).

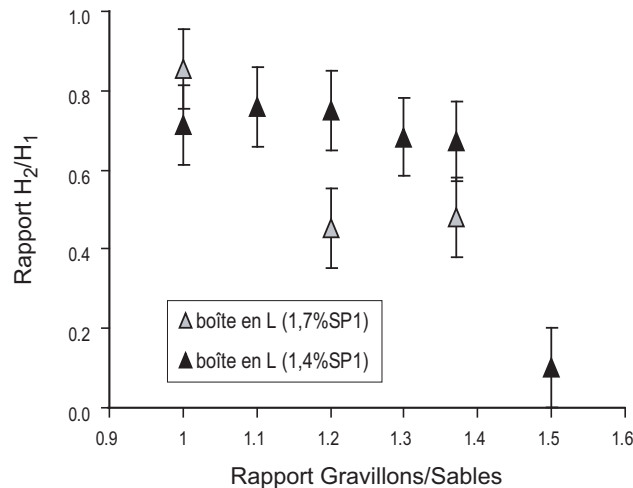


FIGURE 2.10 : Stabilité des bétons en fonction du rapport G/S pour deux adjuvantations.

De plus, lors d'une augmentation de la part des gros granulats, les vides laissés entre les gravillons concassés induisent une discontinuité du spectre granulaire. En effet, pour $G/S < 1,37$, cela est moins probable car les sables, plus fins, remplissent mieux les vides et contribuent à une meilleure continuité du réseau solide et à la mobilité du béton.

Sensibilité vis-à-vis de l'adjuvantation Une augmentation de l'adjuvantation du béton (passage de 1,4% à 1,7% de la teneur en superplastifiant à la Figure 1.28) rend plus difficile le passage des bétons à $G/S=1,2$ et $1,37$ entre les armatures. Cela confirme l'observation expérimentale qui montre la tendance de ces bétons à ségréger. Cette séparation de phases des composés du béton, se traduit au niveau des armatures par un écoulement multi-phasique et en encombrements granulaires suscités par les plus gros granulats. Par contre, à $G/S=1$, le béton a une meilleure capacité de passage entre les armatures. Dans ce cas, il n'y a pas eu de ségrégation et le béton reste stable malgré une augmentation du dosage en superplastifiant. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la proportion de sables qui contient une forte quantité de fines, dont la demande en eau et superplastifiant à leur surface est plus élevée par rapport aux gravillons. Ces fines permettent alors de maintenir la stabilité du béton face à un accroissement de l'eau libre pour la maniabilité ou de l'adjuvantation.

Par ailleurs, lorsque le béton est plus concentré en gros granulats, la pâte de ciment, ou de façon général la phase suspendante, est plus cisailée lors du malaxage, et la proportion de sables étant plus faible, elle ne peut compenser la baisse de la viscosité de la pâte, ce qui rend le béton moins résistant à la ségrégation. Il y a donc, sur la stabilité du béton, une action non négligeable du seuil et de la viscosité apparente de la phase suspendante, dépendante du malaxage induit par les grosses inclusions granulaires.

En conclusion Il existe un optimum granulaire pour lequel la maniabilité maximale est atteinte à compacité maximale, pour $G/S=1,37$. Ce rapport G/S est celui obtenu à partir de la méthode de Faury utilisé par les ingénieurs matériaux pour la conception des piles du viaduc. Lorsqu'on s'écarte de cet optimum, les seuils des bétons trouvés

expérimentalement sont plus élevés.

Plus le rapport G/S diminue par rapport à l'optimum granulaire, plus la capacité de passage du béton entre les armatures est améliorée. La proportion plus faible en gravillons diminue les blocages granulaires au niveau des armatures et améliore la stabilité du béton vis-à-vis de la ségrégation. Plus le rapport G/S augmente par rapport à l'optimum granulaire, plus les blocages granulaires sont fréquents, ce qui se traduit en des seuils très élevés et en une moins bonne stabilité du béton ;

Vis-à-vis de l'adjuvantation, lorsque le rapport G/S tend vers 1 le béton devient certes légèrement moins fluide à des teneurs de 1,4% de superplastifiant mais il acquiert une meilleure stabilité et fluidité à des dosages supérieures tels que 1,7%. Pour des rapports $G/S > 1,37$ le béton devient non seulement moins fluide mais encore moins stable vis-à-vis de la ségrégation.

Finalement, malgré la légère diminution de la fluidité des bétons rencontrée pour des rapports G/S proches de 1, il existe un effet stabilisant des plus petites particules vis-à-vis des plus grosses, notamment lors d'une augmentation du dosage en superplastifiant où le béton reste stable vis-à-vis de la ségrégation et acquiert une meilleure capacité à traverser les armatures.

5 Influence de l'adjuvantation, transition entre pâte de ciment et béton

5.1 Variation de la formulation

Pour mettre en évidence l'influence de la pâte de ciment sur le comportement rhéologique du béton, des essais d'étalement sont entrepris sur ces deux phases granulaires afin de trouver une corrélation possible entre leurs comportements rhéologiques. Des résultats expérimentaux seront corrélés les seuils des bétons ainsi que des pâtes de ciment. Une étude en fonction du seuil réduit² est donc établie. La fluidité des bétons est caractérisée à l'aide du cône d'Abrams et de la boîte LCPC. Les seuils d'écoulement des pâtes de ciment et des bétons sont ensuite corrélés. Des essais d'étalement sur pâtes de ciment avec variation du dosage en superplastifiant sont aussi effectués selon le protocole expliqué au paragraphe 2.1.3 du Chapitre 4).

Un des paramètres de formulation du béton susceptible de modifier la rhéologie de la pâte de ciment et qui peut avoir des impacts rhéologiques au niveau du béton est la teneur en superplastifiant.

Les formulations considérées pour les bétons évoluent en faisant varier la teneur en superplastifiant, tout en maintenant constants les rapports G/S et E/C qui valent respectivement 1,37 et 0,335, valeurs du béton de référence. Les teneurs en superplastifiants seront prises entre 0,4% et 1,4% car pour des teneurs supérieures le béton ségrége. Afin de mieux appréhender l'influence de l'adjuvantation, il est nécessaire de travailler avec un béton de consistance fluide. La fraction volumique granulaire ϕ_{G+S} sera donc fixée à 56% pour une première série d'essai, puis à 61% pour une deuxième série d'essais. Se référer

2. Seuil réduit égal au rapport entre le seuil du béton et celui de la pâte de ciment

au Tableau 2.4 pour les formulations de ces bétons.

5.2 Résultats expérimentaux

Les seuils des bétons, issus des corrélations effectuées avec les mesures d'étalement au cône d'Abrams et les longueurs d'étalement à la boîte en L, sont représentés à la Figure 2.11 pour une première série d'essais avec des bétons dont la fraction volumique granulaire est de 56%.

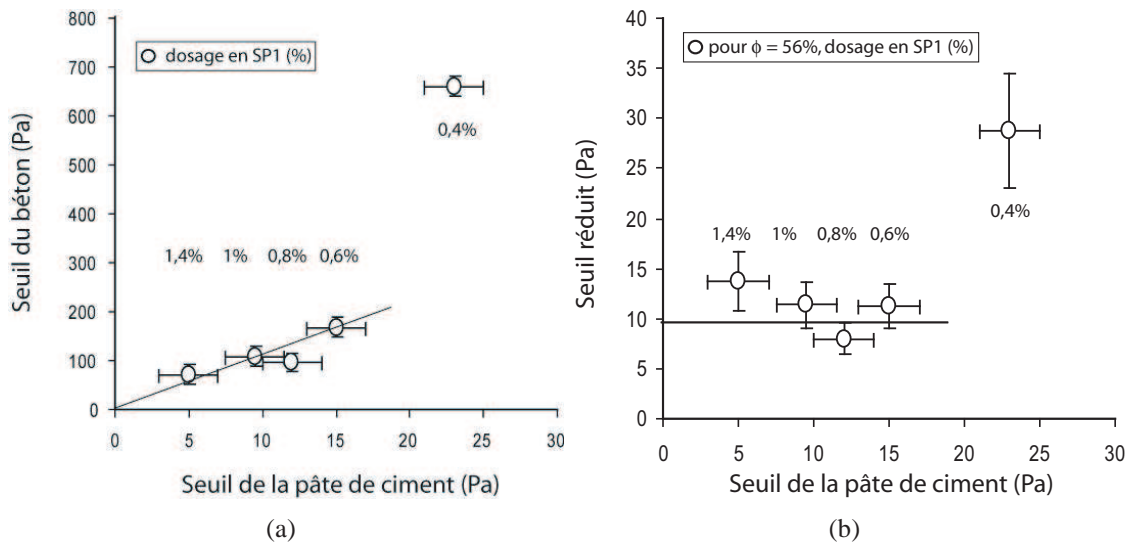


FIGURE 2.11 : Influence de l'adjuvantation pour $\phi=56\%$: a- Seuil du béton en fonction du seuil de la pâte de ciment, b- Seuil réduit en fonction du seuil de la pâte de ciment.

Les résultats de la Figure 2.11 montrent d'une part, que la diminution du dosage en superplastifiant au niveau du béton implique l'augmentation du seuil du béton corollairement au seuil de la pâte de ciment et d'autre part, que la contrainte seuil du béton est linéaire au seuil de la pâte de ciment. De plus, pour un dosage de 0,4%, les suspensions de pâte et de béton se démarquent de la droite tracée.

À la Figure 2.12 sont représentés les résultats pour une deuxième série d'essais avec des bétons dont la fraction volumique granulaire est de 61%.

On peut remarquer que la relation entre le seuil du béton et le seuil de la pâte de ciment est aussi linéaire pour une fraction volumique de 61% (Figure 2.12a).

5.3 Analyses et discussions

5.3.1 Intérêt de l'étude du seuil réduit

La Figure 2.11b représente le seuil réduit qui est le rapport entre le seuil du béton et le seuil de la pâte de ciment tracé en fonction du seuil de la pâte de ciment. Nous pouvons remarquer que le seuil réduit dépend surtout de la fraction volumique granulaire. Dans le cas de $\phi_{G+S} = 56\%$, le seuil réduit est égal à 10. Pour une fraction volumique supérieure, à $\phi = 61\%$, le seuil du béton est supérieur au cas de $\phi=56\%$ et le seuil réduit vaut 12.

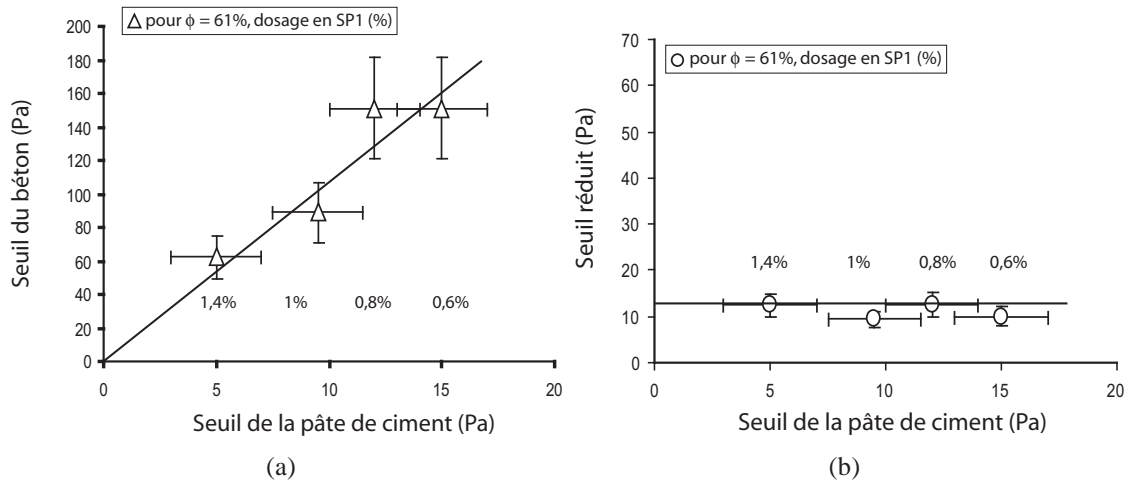


FIGURE 2.12 : Influence de l'adjuvantation pour $\phi = 61\%$: a- Seuil du béton en fonction du seuil de la pâte de ciment, b- Seuil réduit en fonction du seuil de la pâte de ciment.

Le seuil réduit évolue ainsi linéairement avec la fraction volumique granulaire. Lorsque ϕ tend vers ϕ_{max} , le seuil réduit augmente.

En première approximation, il peut être prévisible que le seuil de l'ensemble d'une suspension de béton soit proportionnel au seuil de la phase suspendante (ici la pâte de ciment). Cette approche peut être extrapolée à partir des relations générales similaires à celle de Krieger-Dougherty pour la viscosité apparente, qui relie les propriétés rhéologiques de la phase fluide suspendante et la fraction volumique granulaire des particules aux propriétés rhéologiques de l'ensemble du mélange. La forme générale de ces relations serait du type :

$$\tau_0^{\text{béton}} = \tau_0^{\text{pdc}} f(\phi/\phi_M) \quad (2.6)$$

où $\tau_0^{\text{béton}}$ et τ_0^{pdc} sont respectivement le seuil de contrainte du béton et de la pâte de ciment. Pour rappel, ϕ et ϕ_M sont respectivement la fraction volumique solide et la fraction volumique solide maximale de packing.

Ce type d'approche phénoménologique a été historiquement établi pour des interactions purement hydrodynamiques entre la phase fluide et les particules, et est appliqué pour des concentrations granulaires modérées. Par la suite, il est intéressant d'étudier le rapport entre le seuil de contrainte du béton et celui de la pâte de ciment, en d'autres termes le seuil réduit du béton car cela permet de focaliser de façon théorique sur l'effet de la quantité d'inclusions granulaires $f(\phi/\phi_M)$ indépendamment de la formulation de la pâte de ciment. Cependant, cette approche considère que la pâte de ciment représente dans le béton la phase suspendante, or il n'y a aucune raison scientifique de faire de telles considérations. La phase suspendante peut tout aussi bien être l'eau ou le mortier. Dans le Chapitre 4 au paragraphe 1.1 seront discutées les différentes approches multi-échelles, rencontrées en littérature, entre les phases suspendantes et le béton.

Nous avons vu que le seuil du béton et de la pâte de ciment évoluent de façon linéaire par rapport au dosage en superplastifiant, c'est-à-dire que le béton voit sa rhéologie évoluer en fonction d'une modification de la rhéologie de la pâte de ciment.

Le seuil réduit vérifie bien l'expression [2.6] applicable à des fractions volumiques

granulaires modérées où les interactions hydrodynamiques dominent l'écoulement du béton. L'approche phénoménologique serait donc liée à [2.6] qui est semblable au modèle de viscosité de Krieger-Dougherty (*cf.* paragraphe 2 du Chapitre 1).

5.3.2 Entre lubrification et contacts directs

Ce résultat est valable lorsque les contacts granulaires ne sont pas très importants. Si des particules sphériques d'une suspension sont très proches, soit à de faibles distances h intergranulaires [2.4], un effort normal répulsif dissipateur d'énergie peut s'écrire comme la force de squeezing s'exprimant par :

$$F_{squeezing} \approx \eta_0 d^3 \dot{\gamma} / h \quad (2.7)$$

avec η_0 , la viscosité de la suspension et d , le diamètre des particules.

Lorsque la suspension est à l'arrêt $\eta_0 \dot{\gamma} = \tau_0$, avec τ_0 le seuil de la pâte de ciment.

Dans les matériaux cimentaires, l'effort normal qui tend à rapprocher deux particules est de l'ordre du poids d'une particule soit de l'ordre de $\rho g d^3$ (Roussel, 2007 b). Pour que des contacts directs aient lieu, c'est-à-dire que l'effort normal répulsif de squeezing ait lieu, il faut que :

$$\tau_0 d^3 / h \geq \rho g d^3 \quad (2.8)$$

Ainsi pour une masse volumique ρ des particules de 2500 kg/m^3 et une distance h entre granulats dans un béton autoplaçant qui est de l'ordre de 1 mm , le seuil τ_0 de la pâte de ciment doit être inférieur à 25 Pa pour que les frictions et les contacts directs soient limités. Ce qui est le cas des pâtes ayant des dosages en superplastifiants supérieurs à $0,4\%$. De plus, les fractions volumiques granulaires de 56 et 61% sont inférieurs à la fraction volumique de transition trouvée dans l'étude rhéologique précédente, ce qui laisse entendre que les interactions hydrodynamiques sont prédominantes.

Pour un dosage de $0,4\%$, le superplastifiant se situe à la limite de sa gamme d'utilisation. Il n'est donc pas suffisant pour fluidifier la pâte et le béton. Les dissipations visqueuses sont alors très grandes au niveau de la pâte de ciment, et se traduisent par des dissipations encore plus élevées au niveau du béton. L'ajout des granulats engendrent en effet des contacts frictionnels plus importants. De plus, une éventuelle adsorption d'une partie du superplastifiant par les granulats reste possible même si elle est faible (Maruya *et al.*, 2006) piégeant ainsi l'eau et le superplastifiant rendus ainsi moins disponibles à la rhéologie.

5.4 En conclusion

Il existe une corrélation directe entre le seuil de la pâte de ciment et le seuil du béton, uniquement dans le cas où le béton reste un matériau homogène et où les interactions granulaires sont dominées par des interactions hydrodynamiques. Les résultats pour deux fractions volumiques granulaires différentes, montrent la validité de la loi phénoménologique reliant le seuil réduit (rapport entre le seuil du béton et le seuil de la pâte de ciment) au rapport de la fraction volumique granulaire sur la concentration de "packing". Pour des bétons relativement homogènes et stables, le seuil réduit est une fonction croissante

de la fraction volumique granulaire à concentration de “packing” identique. Cette étude valide l’existence des interactions hydrodynamiques qui ont lieu dans les bétons fluides pour des fractions volumiques granulaires faibles telles que 56 et 61%, inférieures à la fraction volumique de transition.

L’importance de l’adjuvantation sur le régime d’écoulement du béton est aussi mise en évidence. Si la teneur en superplastifiant est suffisante pour bien défloculer les particules de ciment et fluidifier le fluide porteur, les interactions hydrodynamiques dominent l’écoulement. Si la teneur en superplastifiant n’est pas suffisante pour fluidifier le fluide porteur, les interactions de frictions peuvent dominer l’écoulement du mélange.

6 Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment

Un calcul avec le logiciel “René-LCPC” donne une estimation de la compacité totale du squelette granulaire des bétons, pour un empilement sec et une fraction volumique granulaire de 62,2% (cf. Tableau 2.4 pour la formulation de ce béton) et dont une partie du ciment a été remplacée par 19% d’un filler minéral donné. Les compacités propres introduites dans le calcul sont estimées d’après une approche physique. Elles sont prises égales à 0,65 pour des particules sphériques comme dans le cas de la cendre volante et de la fumée de silice et de 0,4 pour des particules de formes concassées comme dans le cas du ciment, de la craie et des fillers calcaires et silico-calcaires. Après entrée de la distribution granulaire et de la compacité propre “B” telle que définie ici, la compacité calculée par le logiciel se fait sur un échantillon de fine donné en milieu infini avec un indice de compaction de 136 000 (2.6). Les courbes granulométriques sont données en Annexe [A]. Il est vrai qu’une approximation expérimentale de la compacité propre des fillers serait plus exacte. Celle-ci peut être effectuée sur coulis et consiste à ajouter de l’eau à une masse de filler donnée jusqu’à ce que le mélange passe de l’état de boulettes à l’état de pâte homogène.

Fines	ciment	craie	fumée de silice	cendre volante	filler calcaire	filler silico-caulaire 70 μ
Compacité propre "B"	0,4	0,4	0,65	0,65	0,4	0,4
Compacité calculée de l'empilement	0,6131	0,5647	0,7693	0,8502	0,6582	0,496

TABLE 2.6 : Compacités propres calculées sous le logiciel “René-LCPC”.

Le remplacement par 19% en masse représente le pourcentage massique de ciment en excès par rapport au béton de référence du viaduc de Millau. La Figure 2.13 montre que le remplacement par de la fumée de silice donne la meilleure compacité, ensuite vient la cendre volante puis la craie. Le logiciel “René-LCPC” ne prenant en considération que la distribution granulaire et la compacité propre (dépendante d’un facteur de forme)

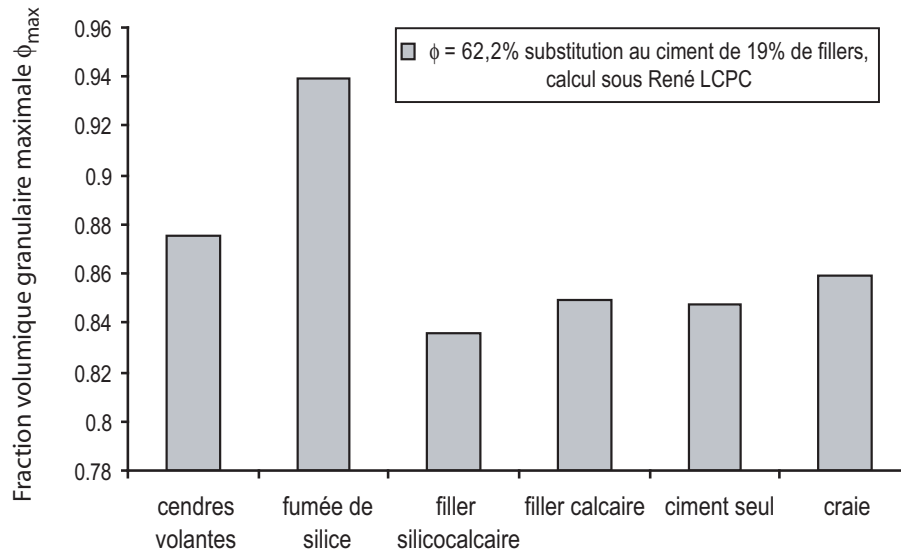


FIGURE 2.13 : Compacité des mélanges de bétons pour des remplacements du ciment par 19% de fillers minéraux à distributions granulaires données.

des constituants du mélange, nous pouvons dire que la finesse de la fumée de silice et de la craie sont à l'origine d'une meilleure compacité. Dans le cas de la cendre volante dont la taille moyenne est proche de celle du ciment, l'amélioration de la compacité du mélange provient de sa sphéricité. La fumée de silice est aussi sphérique. La craie, de finesse supérieure à la cendre volante mais de forme concassée, sa compacité propre est plus faible, et la compacité du mélange est moins élevée en sa présence par rapport à celle de la cendre volante.

Par contre, le remplacement du ciment par des fillers calcaires ne modifie pas la compacité du mélange et celui avec les fillers silico-calcaires la diminue faiblement. Les fillers calcaires et silico-calcaires ont, comme le ciment, des formes concassées, leur compacité propre est donc faible. De plus, la distribution de taille de ces fillers est proche de celle du ciment. Tous ces facteurs expliquent pourquoi le remplacement du ciment par ces deux fillers ne modifie pas beaucoup la compacité du mélange.

La distribution granulaire des fillers, proche de celle du ciment, leur permet de remplir les vides inter-granulaires non comblés par le ciment (cas de la fumée de silice et de la craie) ou de remplacer une partie du ciment ou de contribuer à la continuité du réseau granulaire entre le ciment et les sables (cas du filler calcaire, du filler silico-calcaire et de la cendre volante).

6.1 En conclusion

Le remplacement du ciment en excès par rapport au béton de référence par des fillers minéraux de forme et de taille quasi-identique à celle du ciment donne une rhéologie identique à celle du béton de Millau pour un ϕ_{G+S} donné. Les fillers calcaires, silico-calcaires et cendres volantes donnent une compacité équivalente avec une demande en

eau moindre. A compacité identique, la diminution du rapport E/C possible grâce à une demande en eau moindre des fillers par rapport au ciment est favorable à une éventuelle augmentation de la résistance mécanique. La fumée de silice se détache des autres fillers par une compacité et une demande en eau supérieures.

7 Conclusions

L'évolution de la rhéologie du béton en fonction des variations de différents paramètres de formulation conduit aux résultats suivants : D'un point de vue rhéologique, la formulation pouvant être retenue serait celle prenant en considération l'influence des différents paramètres :

- une fraction volumique granulaire de 62,2% permettrait d'acquérir une fluidité suffisante du béton,
- un rapport G/S de 1 donnerait un béton légèrement moins fluide mais plus stable. Pour compenser la perte de fluidité, il est possible d'envisager une augmentation de la teneur en superplastifiant, soit à 1,7% par rapport à la masse de ciment,
- et pour limiter les fortes chaleurs d'hydratation, une substitution de filler au ciment, égale au pourcentage excédentaire de ciment (19%) par rapport au BHP de référence, serait effectuée.

Deux formulations peuvent être retenues au Tableau 2.7.

	Formulation		
	de Millau	retenue n°1	retenue n°2
Caractéristiques			
ϕ	69%	62%	62%
G/S	1,37	1,37	1
substitution	sans	19% de filler-ciment	19% de filler-ciment
Composants			
6/14C	711	640	539
4/6C	362	326	274
0/4C	468	422	458
0/2R	312	281	305
Ciment	420	420	420
Eau efficace	140,9	172,1	172,1
Optima 175	5,88	7,18	7,18
Filler	0	93	93

TABLE 2.7 : Formulations retenues de l'étude rhéologique effectuée sur béton.

Chapitre 3

Impact de la formulation sur les propriétés mécaniques et les déformations différées

Après avoir abordé l'impact rhéologique des différents paramètres de formulation touchant au squelette granulaire du béton et optimisé la fluidité du béton, des essais mécaniques sont réalisés pour vérifier le maintien des performances tant en compression - flexion qu'au niveau du retrait libre et empêché sur essai à l'anneau en conditions de séchage.

Sommaire

1	Introduction	89
2	Impact de la formulation sur les propriétés mécaniques	89
2.1	Influence de la fraction volumique granulaire	89
2.2	Influence du rapport G/S	91
2.3	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	92
2.4	En résumé	96
3	Impact de la formulation sur le retrait de séchage	96
3.1	Introduction	96
3.2	Techniques de mesures des déformations en conditions de séchage	97
3.3	Influence de la fraction volumique granulaire	99
3.4	Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment	104

4	Conclusions	110
----------	------------------------------	------------

1 Introduction

Le chapitre précédent a montré qu'il est possible d'affecter grandement les propriétés rhéologiques d'un béton en variant la fraction volumique granulaire et le rapport G/S . Ces résultats ne sont pas suffisants si l'on ne connaît pas l'incidence de telles variations sur les résistances mécaniques et les déformations à long terme des bétons. C'est pourquoi des essais mécaniques (compression simple et flexion trois points) et des essais de retraits (libres et empêchés) ont-ils été réalisés.

2 Impact de la formulation sur les propriétés mécaniques

2.1 Influence de la fraction volumique granulaire

2.1.1 Résultats expérimentaux

Impact sur les résistances en compression Les résultats de résistance à la compression sur des éprouvettes cylindriques 11×22 cm obtenus à 28 jours sont présentés à la Figure 3.1 en fonction de la fraction volumique granulaire. Par rapport à la résistance en compression du béton de référence, avec $\phi = 69\%$, mesurée au laboratoire et égale à 88 MPa, la Figure 3.1 indique une très faible diminution des résistances en fonction de la décroissance de la fraction volumique granulaire. L'écart type lié aux mesures est d'environ 4 MPa.

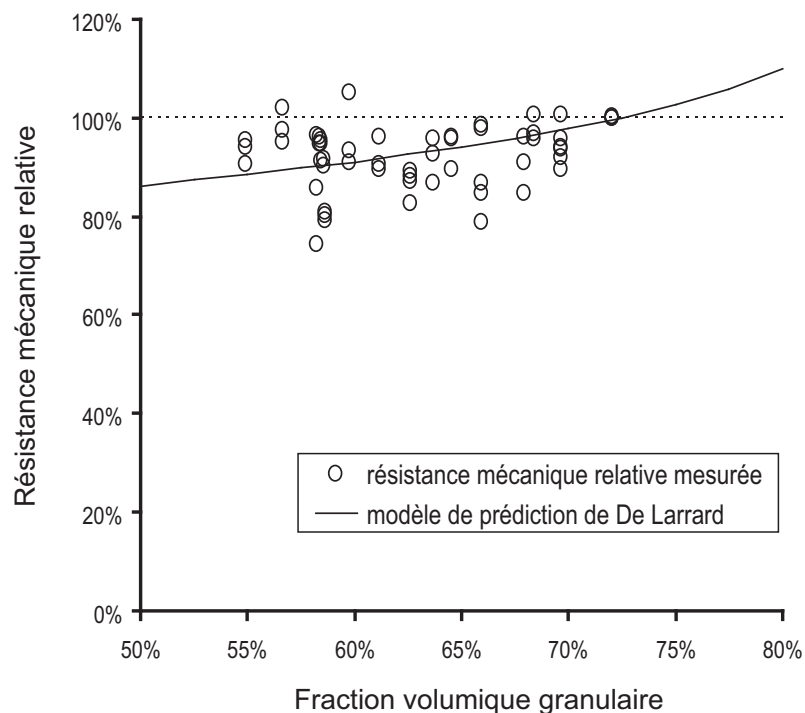


FIGURE 3.1 : Résistance mécanique relative (rapport entre la résistance mécanique et la résistance mécanique du béton de référence) en fonction de la fraction volumique granulaire.

Finalement, à une diminution de 7% de la fraction volumique granulaire, qui comme il a été vu, génère une diminution considérable du seuil du béton, soit de deux ordres de grandeur, correspond seulement une décroissance de 10% de la résistance mécanique (Yasmine *et al.*, 2007).

Influence sur la résistance en traction Les essais de flexion trois points réalisés sur les éprouvettes prismatiques de béton à 28 jours montrent à la Figure 3.2 un affaiblissement de la résistance de traction en fonction de la diminution de la fraction volumique granulaire. Cette résistance déduite de l'essai de flexion trois points présente la même tendance observée, une réduction de 10% lorsque la fraction volumique granulaire diminue de 7%.

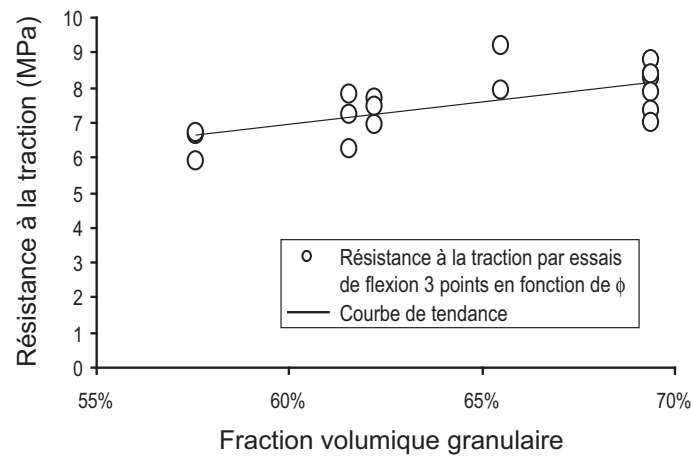


FIGURE 3.2 : Résistance à la traction en fonction de la fraction volumique granulaire.

2.1.2 Analyses et discussions

Plusieurs modèles empiriques (Féret, Abrams) et théoriques (de Larrard) relient les résistances mécaniques du béton à la qualité et aux performances mécaniques de la pâte de ciment. La résistance en compression est en effet fortement liée aux quantités des composants de la pâte de ciment et à leur évolution microstructurale ainsi qu'à l'agencement du réseau granulaire. De Larrard (2000) montre en effet dans [3.1] que les résistances mécaniques en compression dépendent d'un paramètre h ou distance inter-granulaire, qui est fonction de ϕ/ϕ_{max} tel que défini dans les expressions équivalentes [3.2] et [2.4] (*cf.* paragraphe 4.3 du Chapitre 1). En d'autres termes, les résistances sont reliées à l'optimum du squelette granulaire en compacité :

$$R_m = K_g R_{c28} \left(\frac{C}{C + E + \text{Air}} \right)^2 h^{-m} \quad (3.1)$$

avec K_g une constante fonction de la forme du granulat et des propriétés d'interface pâte-granulat, R_{c28} la résistance à 28 jours du ciment et C , E et Air, les volumes respectifs

du ciment, de l'eau et de l'air. La constante 0,13 dépend de la forme des granulats. La distance inter-granulaire h s'écrit comme :

$$h = d_{max} \left(\sqrt[3]{\frac{\phi_{max}}{\phi}} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Lorsque la fraction volumique granulaire ϕ diminue, la distance entre les granulats augmente et les résistances mécaniques diminuent proportionnellement à $h^{-0,13}$.

De plus, même si l'optimum granulaire est ici inconnu, nous pouvons considérer qu'il a été atteint par les ingénieurs qui ont formulé le béton du viaduc et qu'il se situe autour de 69% soit la valeur de référence. La résistance mécanique de ce béton de référence est alors maximale puisque la disposition de son squelette granulaire est arrangée de façon à ce que la compacité maximale est atteinte.

D'un point de vue physico-chimique, tous les bétons ont un faible rapport $E/C = 0,33$ et le ciment utilisé est un CEM I 52,5 qui développe des résistances très élevées dès le jeune âge. Ajouté à cela, une pâte fortement adjuvantée, toutes ces conditions rendent la matrice cimentaire fortement résistante. Même s'il est difficile d'imaginer que la résistance mécanique de la pâte soit de l'ordre de celle des granulats, l'écart entre les deux est probablement beaucoup plus faible que dans le cas d'un béton ordinaire car les résistances mécaniques du ciment est de l'ordre de 52,5 MPa à 28 jours. Dans ce cadre, une variation des proportions respectives des composants pourrait n'avoir qu'un impact très réduit sur les performances mécaniques.

Pour ces bétons, le volume d'air varie, d'une part, en fonction de la quantité de granulats introduits dans le béton, car leur présence induit de la porosité à l'interface pâte-granulat, d'autre part, en fonction de la quantité de pâte de ciment plus poreuse. Cette porosité induite par l'ajout des granulats augmente donc lorsque la proportion granulaire augmente tandis que la porosité induite par la pâte de ciment aura aussi tendance à croître avec la proportion de pâte de ciment. Mais cela n'aura que très peu d'influence sur les résistances mécaniques des bétons étudiés comparé aux autres paramètres de formulation concernés.

2.2 Influence du rapport G/S

2.2.1 Résultats expérimentaux

Impact sur les résistances en compression Des essais de compression simple sont aussi effectués sur des éprouvettes cylindriques $11 \times 22 \text{ cm}^3$ pour des bétons dont il a été effectué une variation du rapport G/S et pour une fraction volumique granulaire fixée à 62,2%. Ces bétons sont les mêmes que ceux formulés dans le Chapitre 2 pour l'étude rhéologique. La diminution du rapport G/S se traduit à la Figure 3.3 par une diminution de 17% des résistances mécaniques lors d'une variation de G/S de 1,5 à 1.

2.2.2 Analyses et discussions

D'après le modèle de Larrard [3.1 et 3.2] la résistance mécanique est fonction de $d_{max}^{-0,13}$, d'une constante K_g fonction de la forme du granulat et des propriétés d'interfaces

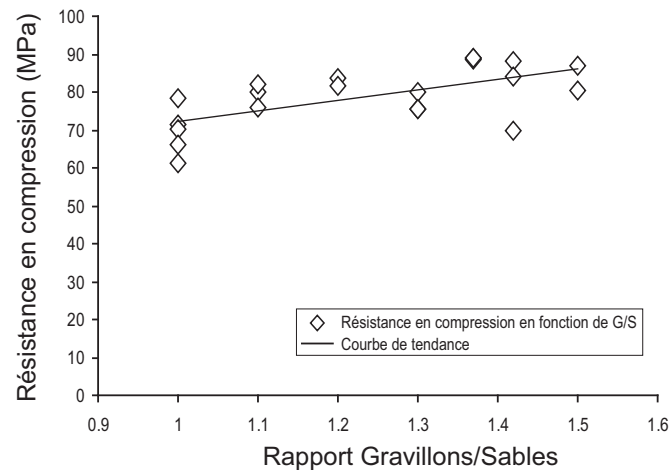


FIGURE 3.3 : Résistance en compression en fonction du rapport G/S .

pâte-granulat.

En effet, la proportion de gravillons de diamètres d_{max} baisse par rapport à la proportion de sables. De plus, les propriétés de surface des sables 0/2 roulés conjuguées à celles des sables 0/4 concassés en proportion majoritaire va modifier la constante K_g qui dépend de la morphologie de l'ensemble des granulats. Les granulats de forme concassée sont connus pour développer une cohésion avec la pâte de ciment et une zone d'interface avec la pâte plus résistante que les granulats lisses roulés. Tout ceci tend à réduire les résistances des bétons lorsque le rapport G/S tend vers 1.

2.3 Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment

Pour améliorer de façon considérable les propriétés rhéologiques du béton étudié, il est généralement préconisé d'utiliser une quantité non négligeable de fines, ce qui suppose d'ajouter une quantité considérable de ciment. Or, ce dernier induit lors de son processus d'hydratation des déformations endogènes importantes, pouvant mener à des fissurations précoces aux jeunes âges du béton et diminuant par là-même la durabilité du matériau. Une solution alternative et couramment utilisée dans la formulation des BAP, est de remplacer une partie du ciment par des fillers minéraux moins réactifs (calcaires, silico-calcaires, cendres volantes) mais qui gardent des caractéristiques chimiques intéressantes au niveau du développement des résistances mécaniques à court et à long terme.

2.3.1 Résultats expérimentaux

Des essais de flexion trois points sont réalisés sur des éprouvettes $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ de bétons dont une partie du ciment a été remplacée par des fillers calcaires, silico-calcaires et des cendres volantes. Pour mettre en évidence l'impact rhéologique, les bétons sont formulés avec une fraction volumique granulaire de 62,2%, valeur pour laquelle les propriétés rhéologiques correspondent à celles d'un béton fluide.

Les résultats présentés à la Figure 3.4 montrent que ces fillers minéraux ne modifient pas grandement les résistances en traction des bétons.

En Annexe “Essais mécaniques” (B), les relations liant la résistance à la flexion, à la traction et à la compression sont données. Si une telle corrélation est possible entre les résistances des bétons face à ces diverses sollicitations, on peut supposer que les résistances en compression des bétons de substitutions fillers-ciment sont comparables aux résistances des bétons sans substitutions et qu’elles restent dans la plage de celles des BHP.

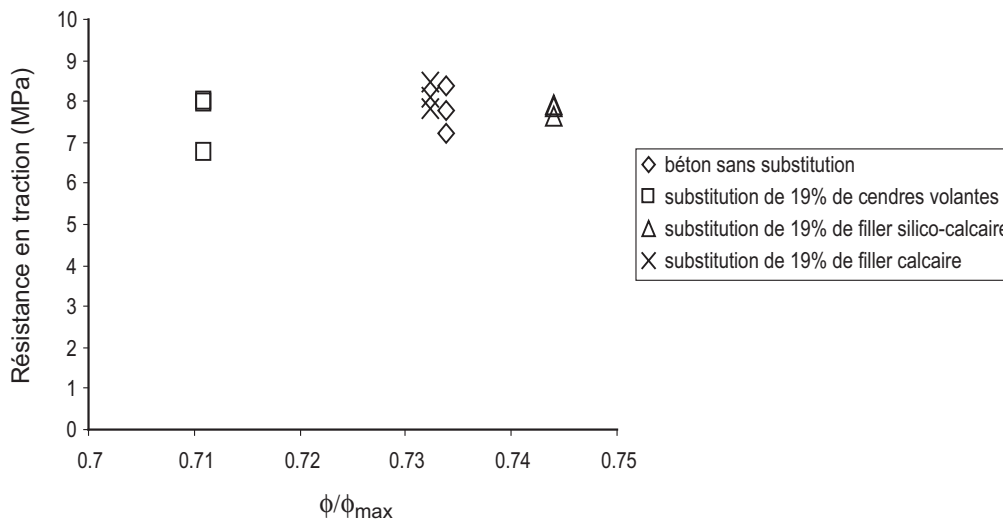


FIGURE 3.4 : Résistance en traction en fonction de ϕ/ϕ_{max} des bétons de substitutions fillers-ciment.

2.3.2 Analyses et discussions

Rôle de la diminution de la quantité d’eau Les bétons dont on a remplacé une partie du ciment par des fillers minéraux ont nécessité une quantité d’eau moindre car le besoin en eau de ces fillers est inférieur à celle du ciment. De ce fait, pour les bétons de substitutions fillers-ciment, l’eau introduite était égale à l’eau efficace du béton de référence. La demande en eau des pâtes avec remplacement du ciment par des fillers minéraux est inférieure à celle des pâtes contenant uniquement du ciment. Toutefois, les surfaces spécifiques des particules sont quasi-identiques, mais ce sont leurs natures physico-chimiques qui sont différentes. Corollairement, la viscosité et le seuil de la pâte avec substitution sont aussi relativement plus faibles que ceux de la pâte de ciment seule. Dans une gâchée de béton, le volume de pâte est plus important et l’introduction des granulats dans la suspension peut générer des problèmes de ségrégation si la quantité d’eau n’est pas diminuée. Il a donc été nécessaire de diminuer la quantité d’eau dans la formulation des bétons avec substitutions de fillers au ciment. Ainsi, si une éventuelle perte des résistances mécaniques est obtenue du fait du remplacement du ciment par des produits moins réactifs, cette baisse des résistances serait compensée par la diminution du rapport E/C . Une diminution de

la quantité de superplastifiant peut aussi être envisagée. Il faut ajouter que la compacité du squelette granulaire de ces bétons est très grande grâce à l'utilisation de quatre classes granulaires et au ciment CEM I 52,5 qui développe de très hautes résistances à 28 jours. Tous ces facteurs compensent une éventuelle perte des résistances, surtout aux courtes échéances comme il peut être prévisible dans le cas de la cendre volante connue pour sa très faible réactivité aux premiers jours.

Rôle chimique des fillers minéraux On s'attendait à ce que la substitution au ciment des fillers calcaires, silico-calcaires et de la cendre volante diminue la résistance mécanique du béton car l'hydratation de ces fillers est plus faible. Cependant, la diminution de la quantité d'eau dès lors de l'ajout des fillers permet de compenser une éventuelle perte des résistances qui serait due à la chimie de ces minéraux. Aussi, le rôle de remplissage du filler se traduit par une diminution de la porosité favorable à la compacité et donc au gain des résistances. Par ailleurs, la nature minéralogique, degré de cristallinité, impuretés, *etc.* du filler calcaire et silico-calcaire peuvent affecter le taux d'hydratation du C_3S et donc les résistances mécaniques du béton (Negro *et al.*, 1986), (Nehdi, 2000).

Dans le cas des fillers calcaires et silico-calcaires, la présence de $CaCO_3$ peut en effet conduire à la formation de monocarboaluminates qui sont le produit de la réaction avec le C_3A si la teneur en C_3A est suffisante (*cf.* paragraphe 4.5 du Chapitre 1 et Figure 1.24), pouvant affecter la période dormante lors de l'hydratation des phases pures du clinker (Cussino *et al.*, 1985). D'après Bonavetti *et al.* (2003), à faible rapport E/C , le degré d'hydratation des pâtes de ciment augmente lorsque la quantité de filler calcaire additionné augmente. Pour des rapports E/C plus élevés, un plus grand volume d'hydrates est formé et l'espace poreux décroît lorsque la proportion massique de filler calcaire croît, induisant de faibles diminutions de la résistance mécanique des bétons à 28 jours du fait de l'amélioration de l'hydratation des particules de clinker dans le système. Helal (2002) confirme aussi l'augmentation des propriétés mécaniques en présence de filler calcaire dans le béton.

Dans le cas de la cendre volante, Mehta (1985) a étudié son influence sur les propriétés mécaniques des mortiers. L'étude a porté sur 11 cendres volantes différentes, des rapports E/C constants et des proportions de cendres constantes. L'auteur trouve que l'augmentation de la teneur en calcium et de la distribution de taille des cendres volantes sont les principaux facteurs qui gouvernent le développement des résistances mécaniques pour des cures normales effectuées sur mortiers. Dan Ravina et Mehta (1988) montrent l'influence d'un remplacement de 35 à 50% du ciment par de la cendre volante (ASTM Class C et F) sur les résistances des bétons : la pouzzolanité de la cendre volante n'est activée qu'après 35 jours. Mis à part l'effet bénéfique produit sur la rhéologie des bétons avec une demande en eau inférieure, un taux de laitance presque égale au béton de référence, les résistances mécaniques du béton contenant de la cendre sont atteintes après 35 à 170 jours pour le béton avec substitution. Pour des forts taux de remplacement du ciment par des cendres volantes, l'effet reste fortement bénéfique. D'un point de vue esthétique, l'ajout de cendre volante conduit souvent sur les voiles (parois verticales) à la formation de teintes de couleurs inhomogènes sur les surfaces du béton du fait de la présence de carbone. D'après Hossain et Lachemi (2007), le raffinement de la structure poreuse par la réaction pouzzolanique à long terme d'une cendre volante volcanique améliore la per-

formance du béton, dans la gamme des hautes performances, avec un remplacement du ciment par 20% en masse de cendre.

Rôle de la fumée de silice sur l'interface pâte-granulat Dans le cas de la fumée de silice, (Ollivier *et al.*, 1988), (Malier, 1980) et (Stoitchkov *et al.*, 1996) montrent que sa grande activité pouzzolanique améliore fortement les résistances mécaniques même pour de très faibles teneurs. Le raffinement des pores associés à la réaction pouzzolanique joue un rôle important dans l'amélioration de la résistance et de la durabilité des ciments Portland. Cependant, elle peut induire un important retrait empêché du fait de la finesse de la structure poreuse qu'elle induit (Igarashi et Kawamura, 2002), (Loukili *et al.*, 1999).

Supérieure à 15%, la fumée de silice n'améliore plus de façon significative la résistance mécanique des bétons (Kurdowski et Nocun-Wczelik, 1983), (Ollivier *et al.*, 1988). De plus, les faibles rapports E/C des BHP ne suffisent pas à hydrater complètement toutes les particules. C'est en effet le cas des bétons qui font l'objet de cette étude et qui ont des rapports E/C de 0,33. De plus, une hydratation non complète suppose la présence de particules de ciment anhydres. S'il y a fissuration du béton, les particules de ciment anhydres peuvent à nouveau s'hydrater au contact de l'eau. Il y a auto-cicatrisation (Granger *et al.*, 2007).

L'ajout de fumée de silice améliore non seulement l'imperméabilité de la pâte de ciment, mais aussi l'interface pâte-granulats. Même avec un taux de substitution de 16% du ciment, des cristaux de portlandite sont encore formés à l'interface entre les armatures d'acier et le béton, quelques uns orientés de façon préférentielle (Monteiro *et al.*, 1989). Avec 5% de remplacement du ciment, la quantité de portlandite orientée préférentiellement est tout de même réduite et une forte et dense production d'hydrates s'effectue dans la zone de transition, ce qui explique la croissance des résistances mécaniques dans la zone de transition entre armatures d'acier et béton lorsque de la fumée de silice condensée est ajoutée au béton. Des observations au MEB montrent une rupture transgranulaire en présence de fumée de silice comparée à une rupture intergranulaire dans les bétons sans fumée de silice (Malier, 1991).

Rôle des fines des granulats sur l'interface pâte-granulat Les fines des granulats de composés minéralogiques calciques jouent un rôle important quant à la résistance mécanique de l'interface pâte-granulats. Dans la zone de transition entre pâte de ciment et roches calcaires, des analyses X en dispersion d'énergie et l'observation au microscope électronique à balayage ont affirmé la réaction qui a lieu entre roches calcaires et pâte de ciment (Monteiro et Mehta, 1986), réaction généralement attribuée à la formation de carboaluminates de calcium qui coexistent avec l'ettringite (Arliguie *et al.*, 1985). Le remplacement d'une grande quantité de cristaux de portlandite orientés préférentiellement par des petits cristaux apparaît être responsable du renforcement mécanique de la zone de transition (Ollivier, 1975), (Regourd *et al.*, 1982), (Masso, 1980), (*cf.* paragraphe 4.5 du Chapitre 1 et Figure 1.24).

2.4 En résumé

Lors de la diminution de la fraction volumique granulaire, il y a certes une perte de résistance des bétons rendus autoplaçants mais celle-ci n'est pas significative.

Cependant, d'un point de vue mécanique et physico-chimique un volume de pâte élevé entraîne une hydratation élevée du ciment si celui-ci est très réactif (CEM I dans notre cas), une grande quantité d'hydrates et des déformations importantes de la pâte de ciment du fait de forts retraits endogènes.

Toutefois, il a été vérifié qu'il est possible de remplacer une partie du ciment sans perdre en résistances mécaniques du béton.

3 Impact de la formulation sur le retrait de séchage

3.1 Introduction

Le développement et l'utilisation de plus en plus fréquente des bétons à hautes performances et des bétons autoplaçants posent de nouveaux problèmes, en particulier l'apparition de nombreuses fissures pouvant mener à l'endommagement mécanique et/ou chimique du béton. D'une part, la diminution des rapports E/C dans les BHP et la finesse du réseau poreux sont à l'origine de fortes dépressions capillaires qui engendrent un fort retrait endogène et de séchage dans une structure (Loukili, 1999). D'autre part, l'augmentation du volume de pâte de ciment dans les bétons autoplaçants n'est pas seulement à l'origine des baisses des caractéristiques mécaniques, mais encore à d'importantes déformations et fissurations du matériau dues à la forte chaleur d'hydratation du ciment et à une plus grande déformabilité de la pâte de ciment. Des essais de calorimétrie semi-adiabatique à la bouteille de Langavant sont entrepris pour déterminer l'élévation de la température dans le temps pour les bétons avec $\phi = 69\%$, 62% et 57% . Le suivi de l'hydratation est synthétisé en Annexe "Calorimétrie" et indique l'influence de la quantité de pâte sur le dégagement de chaleur. Le béton formulé avec $\phi = 57\%$ atteint une température maximale au pic égale à 42°C , alors qu'elle n'est que de 34°C pour le béton de Millau $\phi = 69\%$. Cela s'explique bien par la quantité de pâte de ciment plus élevée qui engendre de plus fortes chaleurs d'hydratation.

Des essais de retraits en condition de séchage sont donc réalisés sur ces formulations de bétons afin de mieux appréhender le comportement du béton à long terme suite à une diminution de la fraction volumique granulaire et à un remplacement du ciment par des fillers minéraux, solution alternative couramment employée et suggérée par le cahier des charges de l'étude. Les conditions de séchage ont été choisies pour se rapprocher des conditions pénalisantes rencontrées sur chantier. Les essais de perte de masse permettent de discerner l'importance et les origines des flux hydriques. Les essais de retraits libres sur éprouvettes linéiques et les essais de retraits empêchés à l'anneau en condition de séchage ont pour objet la mise en évidence des déformations engendrées par les bétons et leur comportement à long terme vis-à-vis de la fissuration.

3.2 Techniques de mesures des déformations en conditions de séchage

3.2.1 L'intérêt des conditions de séchage sévères

L'intérêt de placer les éprouvettes dans des conditions extrêmes de séchage avec une humidité relative à 60% est de mettre le béton sous certaines conditions de chantier favorables à la fissuration. Ces conditions peuvent représenter l'évaporation de l'eau après décoffrage qui crée un gradient d'humidité relative élevé à la surface du matériau. Si le béton développe une chaleur d'hydratation élevée, un gradient de température se forme entre le coeur du béton et sa surface. Ces conditions de séchage favorisent l'apparition de fissures. Par ailleurs, une augmentation de la température pouvant atteindre jusqu'à 60°C au coeur peut induire la formation d'ettringite différée expansive (Divet et Pimienta, 2006).

Le comportement du béton en condition de séchage ajoute une autre composante qui va dépendre fortement de la finesse de la microstructure. Dans une structure de béton, sur chantier et au coeur des coffrages, le retrait est uniquement endogène alors qu'en surface, le béton subit une fissuration de peau due au retrait de séchage. Ce dernier peut porter préjudice même aux réparations.

3.2.2 Fabrication et conservation des échantillons

Les variations des paramètres de formulation des bétons sont les mêmes que celles des bétons gâchés lors de l'étude rhéologique du Chapitre 2 et mécanique du Chapitre 3.

Des éprouvettes prismatiques $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ sont coulées dans des moules métalliques qui permettent de fixer des plots en inox à leurs deux extrémités. Ces éprouvettes servent à suivre le retrait libre et la perte de masse dans le temps. Un anneau en béton autour d'un anneau central en laiton est aussi coulé pour les mesures de retrait empêché (Figure 3.5).

Après gâchage et mise en place du béton dans les moules huilés, les éprouvettes sont recouvertes d'un film plastique, les protégeant de la dessiccation de peau. Ensuite, le décoffrage est effectué à 24 heures, marquant le départ du séchage dès lors de l'introduction des matériaux dans une enceinte climatique qui contrôle et impose des conditions précises en température ($T = 21 \pm 2^\circ$) et en humidité relative ($HR = 60 \pm 5\%$). Les premières mesures constituent l'état de référence et sont effectuées à 24 heures, avant mise en place des éprouvettes dans l'enceinte.

3.2.3 Mesure du retrait libre en condition de séchage

La mesure du retrait libre en condition de séchage est réalisée à l'aide d'un comparateur sur des éprouvettes prismatiques $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$, équipées de plots métalliques à leurs deux extrémités. Les dimensions des éprouvettes sont assez représentatives du béton dont la taille maximale des granulats est de 14mm. La mesure de retrait vertical quantifie facilement les conséquences macroscopiques des phénomènes de contraction Le Chatelier et d'auto-dessiccation. La méthode de mesure linéique verticale, dérivée de la norme NF P 15-433, a été utilisée par de nombreux chercheurs (Khelidj *et al.*, 2001), (Le Roy, 1996), (Baroghel-Bouny, 1994) et recommandée par Tazawa (1998). Les mesures commencent usuellement à partir du décoffrage à 24 heures (t_0) c'est-à-dire bien après le début des

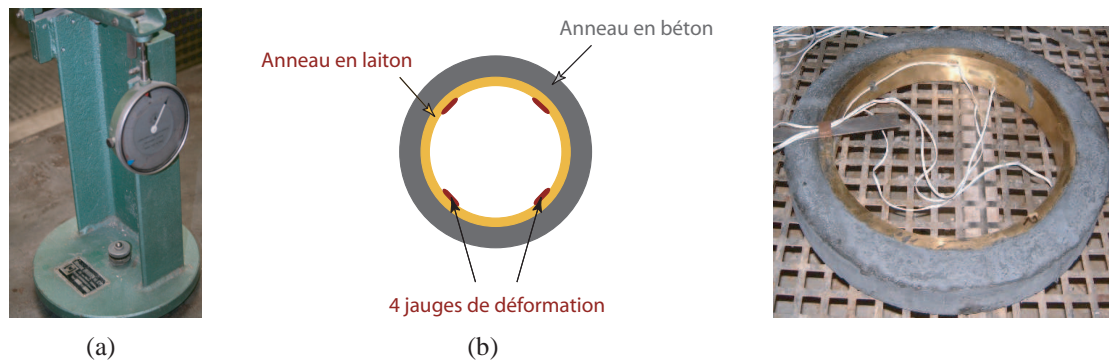


FIGURE 3.5 : a- Comparateur pour les mesures de retrait libre, b- Anneau passif en laiton pour les mesures de retrait gêné.

phénomènes de contraction/gonflement. La longueur de référence est considérée comme la longueur au moment du démoulage. Les mesures de retrait en cours de prise et de durcissement sont difficiles à mener lors du changement de phase liquide - solide car le béton n'atteint pas ses résistances mécaniques minimales à un âge de maturation avant 24h pour pouvoir être décoffré sans altération. Enfin, les mesures simples du retrait ne permettent pas de conclure quant au comportement complet du béton concernant les phénomènes non linéaires rencontrés lors de la fissuration aux jeunes âges tels que le fluage et autres couplages chimio-hydro-mécaniques.

La sensibilité du comparateur exige une propreté nette du plot en inox, ancré dans l'éprouvette. Le contact entre la bille du comparateur et le plot de l'éprouvette doit être parfait pour éviter un quelconque décalage des mesures.

3.2.4 Mesure de la perte de masse en condition de séchage

La perte en masse des mêmes éprouvettes prismatiques est mesurée par pesées sur une balance de précision de 0,1 g. Cette méthode de mesure donne l'évolution hygrométrique des éprouvettes conservées dans les conditions imposées par l'enceinte à partir de la perte d'eau dans le temps. Les éprouvettes sont, dès la première mesure, débarrassées des petites aspérités de béton susceptibles de s'effriter et de fausser brusquement les mesures de masse.

3.2.5 Mesure du retrait empêché sur un anneau axisymétrique en condition de séchage

L'essai à l'anneau caractérise le retrait empêché des bétons en laboratoire tout en suivant les propriétés viscoélastiques et l'évolution de ce retrait pendant la maturation jusqu'à la fissuration. Les dimensions du dispositif expérimental en forme de cylindre creux sont les suivantes : diamètre extérieur de 450 mm, hauteur de 70 mm et épaisseur de 20 mm. Le module élastique de l'anneau en laiton ($E = 103 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,33$, valeur fabricant) a été choisi de façon à rester supérieur au module d'Young du béton et que l'anneau reste dans son domaine élastique. L'épaisseur de l'anneau a été définie selon la rigidité du béton et a été conçue afin d'avoir une sensibilité acceptable de la mesure

extensométrique de $100 \mu\text{déf}$. La rigidité de l'anneau en laiton a aussi été optimisée afin d'obtenir un retrait fortement empêché conduisant à la fissuration du béton. Pour l'anneau en béton coulé autour, l'épaisseur de l'anneau est fixée en fonction de la taille maximale des granulats qui est de l'ordre de 14 mm. L'épaisseur de l'anneau en béton est égale à celle de l'éprouvette prismatique $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$, qui donne une épaisseur représentative du comportement du béton, prise pour un rapport de la longueur caractéristique sur la taille maximale de granulats de 2. L'anneau en béton n'est finalement autre qu'une éprouvette prismatique $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ enroulée sur elle-même. Trois jauges de déformations sont collées sur l'anneau en laiton et mesurent l'évolution des déformations exercées par le béton coulé autour.

Le système à l'anneau est le plus ancien et le plus simple de tous les essais de retrait empêché utilisé en premier par (Carlson et Readings, 1988) en 1939, puis par d'autres dont (Paillère, 1989) et (Hossain et Weiss, 2004). C'est un système passif qui se déforme peu et où le béton entraîne l'anneau semi-rigide. Le retrait n'est alors pas totalement empêché, mais le système permet néanmoins de mesurer les contraintes générées par le béton. Il existe, en effet, un compromis à trouver entre le retrait gêné à 100% et la mesure des contraintes. Le système à l'anneau a été utilisé au LMT de Cachan pour les mortiers (Haouas, 2002) et le béton (Modjabi, 2003). Un autre système actif (par poussée hydraulique) permettant à la fois un retrait gêné à 100% et la mesure des contraintes a été développé par Adnan Haouas (Haouas, 2007).

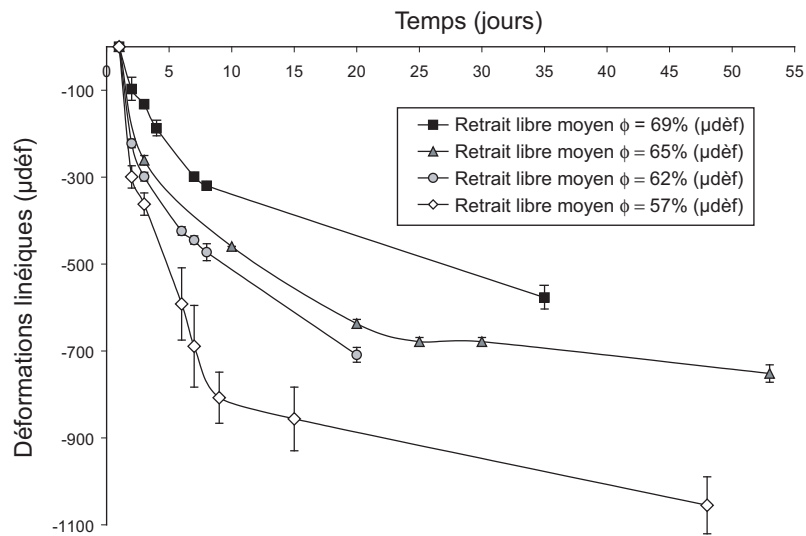
Le système à l'anneau permet de reproduire des phénomènes pouvant survenir sur chantier. Il représenterait le comportement du béton vis-à-vis des contraintes de traction exercées par des armatures d'acier sur le béton. La rigidité de ces armatures empêchent le béton de se déformer du fait de son retrait endogène et de séchage et provoquent ainsi des fissurations à l'interface béton/armatures. D'autres problématiques concernent aussi l'application de mortiers de réparation sur une surface plus ou moins rugueuse d'un mur en béton durci. Les différences de comportement, d'hygrométrie et de rigidité à l'interface béton durci sec/mortier fraîchement appliqué peut aussi provoquer des délaminages et la fissuration du mortier.

3.3 Influence de la fraction volumique granulaire

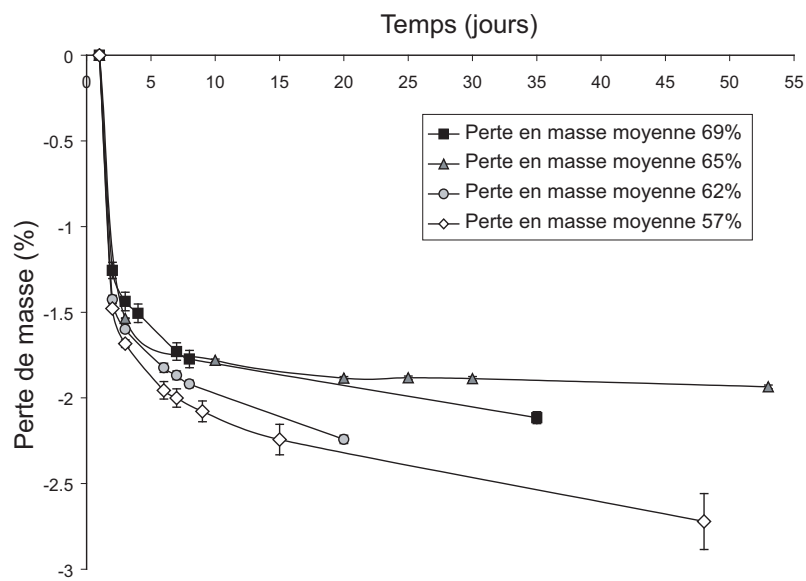
3.3.1 Retrait libre et perte de masse en condition de séchage

Résultats expérimentaux Les bétons concernés ici gardent des rapports E/C et G/S constants. Le paramètre ϕ_{G+S} est le seul paramètre variable. La Figure 3.6a montre les évolutions du retrait libre et de la perte de masse dans le temps de ces bétons. Les résultats montrent d'une part que la diminution de la volumique granulaire ou augmentation du volume de pâte accroît les phénomènes de retrait dans le béton. Les résultats de la Figure 3.6b montrent la même progression de la perte de masse dans le temps en fonction de la fraction volumique granulaire.

Analyses et discussions Les granulats qui sont moins poreux que la pâte de ciment empêchent naturellement le flux diffusif hydrique vers l'extérieur. Si leur proportion tend à diminuer par rapport à la pâte, les pertes d'eau seront évidemment plus importantes. On



(a)



(b)

FIGURE 3.6 : a- Retrait libre des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire, b- Perte de masse des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire.

peut distinguer trois régimes dans les courbes de perte de masse :

- entre 1 et 2 jours, les pertes de masse sont très élevées car le décoffrage crée un fort gradient hygrométrique lors de l'exposition de la surface du béton saturé en eau avec l'air extérieur dont l'humidité relative est faible (de l'ordre de 60%). Les grosses porosités initialement remplies d'eau, sèchent à la surface des éprouvettes.
- entre 2 et 7 jours, le gradient de séchage diminue et le matériau se trouve dans une phase transitoire entre la vidange des grosses porosités et celle des plus petites porosités.
- après 7 jours, la vidange des grosses porosités de surface est quasiment terminée, celle des plus fines continue de s'opérer. La perte de masse commence à se stabiliser mais évolue encore faiblement.

3.3.2 Le comportement hygroscopique

Les évolutions du retrait libre en fonction de la perte de masse sont représentées à la Figure 3.7 et montrent deux régimes distincts :

- dans les premiers instants de séchage, les grosses porosités se vident en premier et les effets capillaires restent minimes. Cette perte considérable de l'eau dès les premiers instants crée un gradient de séchage. Si celui-ci est important, une fissuration de peau à la surface de l'éprouvette peut éventuellement apparaître et faire diminuer le retrait par relâchement des contraintes. Finalement, il serait cohérent de suggérer que la perte de masse due au séchage entraîne peu de retrait macroscopique.
- après quelques jours, la vidange des pores micrométriques commence à induire des effets capillaires importants et les gradients de séchage s'estompent. La pente de la courbe correspond au comportement hygroscopique intrinsèque du matériau du type viscoélastique.

La 1^{ère} partie de la courbe est celle de la fissuration de peau, peu visible car elle a lieu rapidement alors que la 2^{ème} partie trace la rigidité de la pâte de ciment qui est un comportement hydro-mécanique du retrait élastique car le séchage se traduit par des dépressions capillaires. L'allure des courbes montre une analogie avec le phénomène de fluage sur la réponse globale du matériau au jeune âge.

Nous pouvons constater sur les courbes, qu'à perte de masse constante, plus le béton est concentré en granulats, moins il y a de retrait libre, confirmant ainsi les résultats précédents. La phase de transition entre le régime de séchage en peau et le régime de séchage par dépression capillaire apparaît plus rapidement pour des fractions volumiques granulaires élevées. Cela semble vraisemblable que le séchage des plus grosses porosités en peau prenne plus de temps à se produire à volume de pâte croissant.

Par ailleurs, dans le régime de séchage qui se fait par dépression capillaire, la pente de la courbe est quasi-identique entre tous les bétons. Cela est éventuellement dû à la microstructure identique de la pâte de ciment de ces bétons à rapport E/C identique. De plus, ce régime étant lié aux résistances mécaniques du matériau, il prévoit en partie la faible diminution des résistances mécaniques lorsque le volume de pâte augmente par rapport aux granulats (*cf.* résultats au paragraphe 2.1).

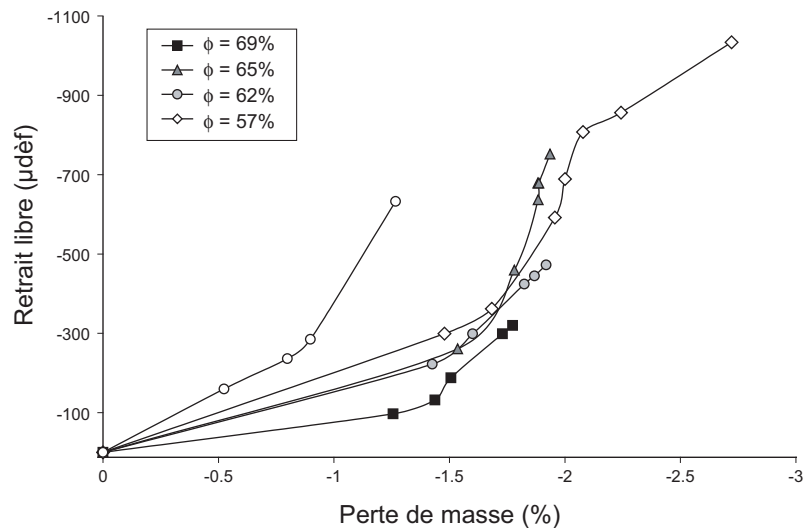


FIGURE 3.7 : Comportement hygroscopique des éprouvettes linéiques en fonction de la fraction volumique granulaire.

3.3.3 Retrait empêché à l'anneau en condition de séchage

Résultats expérimentaux Les résultats des tests à l'anneau sont présentés à la Figure 3.8 pour les mêmes formulations de bétons étudiés précédemment. D'un point de vue physico-chimique, plus le volume de pâte augmente, plus le volume d'hydrates formés par mètre cube de béton sera important et plus la chaleur d'hydratation dégagée sera élevée. Le risque de fissuration d'un tel matériau est ainsi fortement accru. La Figure 3.8 montre pour des concentrations granulaires faibles ($\phi_{G+S} = 57\%$), l'endommagement du béton dans les conditions extrêmes de séchage telles que celles imposées lors de nos essais à l'anneau. Pour des concentrations plus élevées telles qu'à 62% et 69%, la fissuration n'apparaît pas à ces échéances. Les résultats de la Figure 3.8 montrent des déformations plus importantes lorsque le béton est moins concentré en granulats.

Analyses et discussions Dans le cas de l'étude de la diminution de la fraction volumique granulaire, tous les bétons contiennent le même type de ciment, et ont un même rapport E/C, la chaleur d'hydratation est donc la même. Et la porosité développée qui dépend aussi de la taille des particules est la même. Seule la quantité de granulat est variable. Les propriétés de perméabilité de la pâte de ciment sont alors mises en jeu.

Évolution poreuse et contraintes engendrées par la microstructure Après 24 heures, la prise Vicat a déjà eu lieu. L'hydratation induit un retrait chimique par contraction de Le Châtelier et un retrait physique du fait de l'évolution du réseau poreux, les deux menant à un retrait d'auto-dessiccation qui crée des dépressions capillaires et se traduit par le retrait endogène.

D'un point de vue physico-chimique, en présence d'un volume important de pâte, le retrait chimique est plus important (Turcry *et al.*, 2005) du fait d'une importante formation d'hydrates qui sont à l'origine de fortes chaleurs d'hydratation. De plus, la microstructure

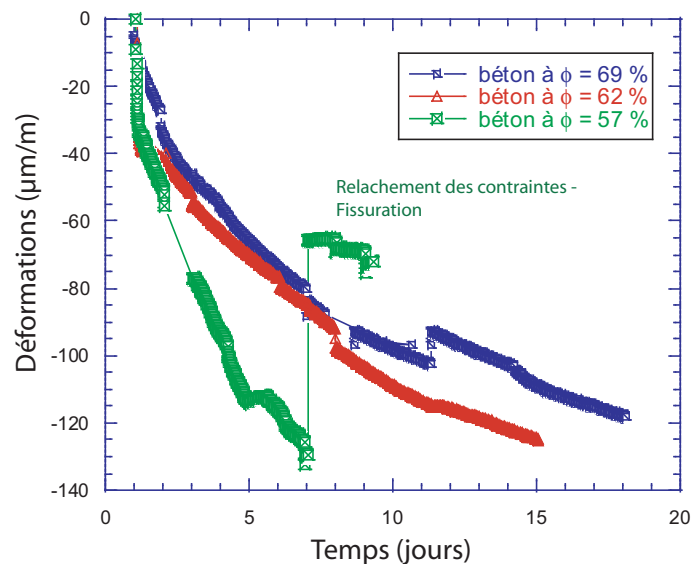


FIGURE 3.8 : Déformations des bétons mesurées à l’anneau en fonction de la fraction volumique granulaire.

fine des bétons, pour des rapports E/C faibles, égaux à 0,33, cause d’importantes dépressions capillaires et des déformations internes plus importantes que celles d’un béton ordinaire (Loukili *et al.*, 1999). Si la résistance à la traction de la pâte de ciment vis-à-vis de ses contraintes est inférieure aux contraintes générées par le retrait, il peut y avoir fissuration de l’anneau. La résistance de la pâte de ciment vis-à-vis de ces contraintes est dans tous les cas inférieure à celle des granulats.

D’un point de vue mécanique, une diminution de la proportion granulaire tend à diminuer le module élastique du béton (matériau moins “rigide”) et peut engendrer des déformations différées importantes (Le Roy, 2006). La présence des granulats dans le béton de référence joue un rôle limiteur de retrait.

Flux hydrique et contraintes engendrées par le séchage L’eau dans le béton est multiforme et se trouve sous forme libre, adsorbée ou combinée. La fine porosité du béton est constituée par les pores condensables tels que les nanopores qui sont les pores des gels d’hydrates et des espaces inter-foliaires des C-S-H ainsi que des mésopores des pores capillaires qui ont des tailles jusqu’à 10,3 nm. Les pores dits non condensables ou les macropores capillaires sont ceux de taille moyenne supérieure à 10,3 nm, contenus dans les agrégats de C-S-H, les cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les inclusions d’air (Van Breugel, 1991). L’eau consommée par les hydrates est liée chimiquement et ne peut plus s’évaporer. Par contre, l’eau libre contenue dans la porosité capillaire est celle-ci évaporable. Et c’est lors d’un séchage externe que le retrait de séchage lié à l’évaporation de l’eau vient s’ajouter aux retraits chimiques (contraction Le Chatelier) et d’auto-dessiccations initiés dès le début de la prise et se poursuivant après le démoulage.

Ainsi, le séchage externe ajoute une composante additionnelle au retrait suite à la formation d’un gradient d’humidité relative développé aux faces latérales de l’anneau en béton.

De plus, il faut préciser d'une part que le début du séchage au démoulage à 24 heures perturbe les réactions d'hydratation par la perte d'eau par évaporation qui pénalise l'hydratation complète du ciment. Et cela sera d'autant plus vrai que le volume de pâte va augmenter.

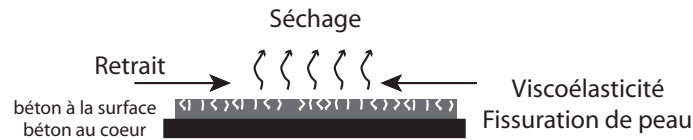


FIGURE 3.9 : Mécanismes du retrait de séchage.

Effet de la température S'il la quantité de ciment est élevée, son hydratation engendre de fortes élévations de température (ici $T \approx 42^\circ\text{C}$) qui accélèrent l'hydratation et raffinent la microstructure de la pâte en hydrates dont le réseau poreux est plus fin à court terme. Cependant, une élévation trop importante de la température durant les premiers stades de l'hydratation peut non seulement augmenter le développement de la résistance mais aussi avoir des conséquences néfastes sur les propriétés à long terme (Verbeck, 1968), (Kim *et al.*, 2002) car le ciment acquiert ses résistances mécaniques trop tôt du fait d'une hydratation plus rapide mais celle-ci favorise le développement d'un réseau poreux plus grossier. La densité et la taille des couronnes d'inner C-S-H sont alors augmentées (Verbeck, 1968), (Kjellsen, 1990), (Scrivener, 1992), la portlandite cristallise préférentiellement en amas massifs plutôt que sous forme de fines plaquettes hexagonales (Kjellsen *et al.*, 1990) et les taux de sulfates mesurés dans le C-S-H sont plus importants (Scrivener, 1992), (Kjellsen, 1990), (Jennings, 2000), (Divet, 1998). Les effets de la température sur les propriétés mécaniques ont été attribués à une polymérisation accrue des chaînes de silicates (Bentur, 1979), (Hirljac *et al.*, 1983) (Al-Dulajjan, 1990) dont la conséquence est une libération de l'eau, initialement liée, qui augmente la porosité capillaire et diminue de ce fait les résistances mécaniques.

3.4 Influence de la substitution des fillers minéraux au ciment

3.4.1 Retrait libre et perte de masse en condition de séchage

Résultats expérimentaux La solution alternative choisie pour diminuer les déformations endogènes des bétons à fort volume de pâte a été la substitution du filler au ciment dans les mêmes proportions que celle du ciment en excès par rapport au béton de référence. La question du malaxage est un point important dans la mise en oeuvre du béton et dans l'acquisition de ces résistances mécaniques (Kaplan, 1999). Ici est traité le cas du retrait. Deux cas d'intensités de malaxages du béton seront donc étudiées (*cf.* les capacités des malaxeurs dans Annexe [A]) pour voir leur influence sur les retraits libres de séchage des bétons de substitutions fillers-ciment.

Pour une forte puissance de malaxage Les bétons étudiés sont le béton de référence avec $\phi = 69\%$, le béton avec $\phi = 62\%$ et le béton avec substitution de 19% du

ciment avec $\phi = 62\%$. La quantité d'eau de gâchage dans le béton a été diminuée dans le béton de substitution fillers-ciment par rapport au béton sans substitution car la demande en eau des fillers étant inférieure à celle du ciment, des problèmes de ségrégations sont rencontrés autrement. Nous représentons les courbes de retrait libre et de perte de masse de ces bétons.

Les résultats de retraits à la Figure 3.10a montrent que le remplacement de 19% du ciment en masse par du filler calcaire engendre une diminution considérable du retrait de séchage jusqu'à présenter des retraits proches de celui du béton de référence avec $\phi = 69\%$. Par contre, sans substitution et pour $\phi = 62\%$, le retrait est très important.

Les résultats de perte de masse à la Figure 3.10b montrent que le remplacement de 19% du ciment en masse par du filler calcaire engendre une diminution de la perte de masse, qui est encore plus faible que celle du béton de référence alors qu'il contient un plus grand volume de pâte. Pareil aux résultats de retrait libre, la perte de masse du béton sans substitution et avec un $\phi = 62\%$, les pertes de masses sont supérieures sont supérieures à celles du béton de référence.

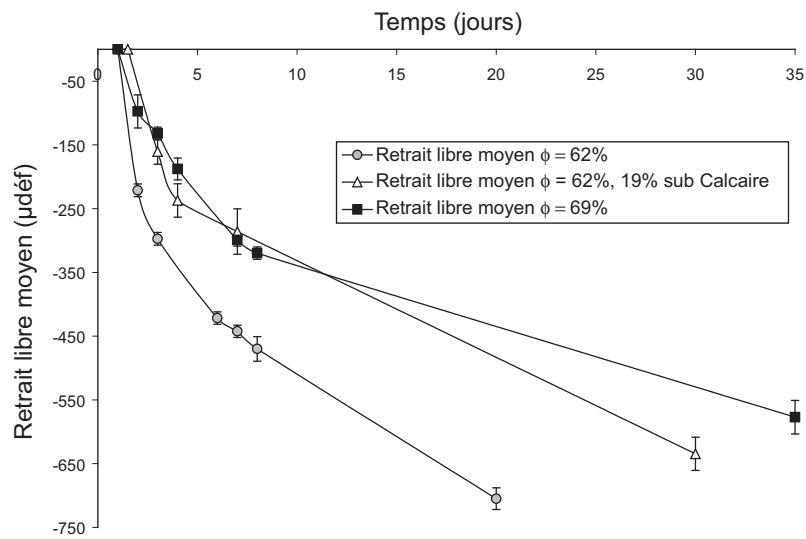
Pour une faible puissance de malaxage Des résultats de mesures de retrait libres (Figure 3.11) ont aussi été obtenus pour une faible puissance de malaxage. Les formulations de bétons sont des substitutions de ciment-fillers avec une fraction volumique granulaire de $\phi = 62\%$ et 19% de substitution massive de fillers de diverses natures telles que les fillers calcaires, silico-calcaires et la cendre volante.

En comparant aux résultats de la Figure 3.10, on peut noter d'une part, que pour de faibles malaxages du béton le retrait est plus élevé par rapport aux bétons ayant subi de forts malaxages, d'autre part, que pour tous les bétons avec substitutions de différentes natures de fillers, les retraits sont plus faibles que le retrait du béton avec ciment seul.

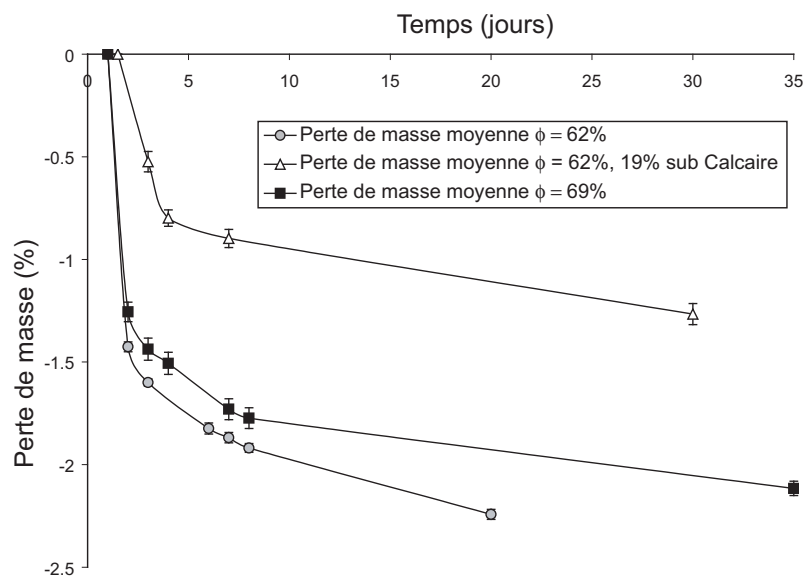
Analyses et discussions

Rôle du remplacement du ciment par des fillers moins réactifs sur la structure poreuse À volumes de pâtes identiques, le remplacement du ciment par 19% de fillers minéraux, calcaires, silico-calcaires et de cendres volantes, diminue le retrait du béton. En effet, en termes de volumes d'hydrates formés et d'évolution du réseau poreux suite au processus d'hydratation, le ciment seul réagit dès les premières heures alors que les fillers sont peu ou pas réactifs. La forte quantité d'hydrates formés dans le béton sans substitution est à l'origine des gonflements de Le Chatelier et d'importants retraits d'auto-dessiccation. La distribution de la structure poreuse serait plus fine par la formation plus importante d'hydrates à fines porosités.

Une étude phénoménologique de De Schutter (De Schutter, 2002) indique que lorsque le rapport E/C est grand, les grains sont de plus en plus dispersés et la couche d'eau entre les particules de ciment est plus grande. À un âge donné, plus le rapport E/C est élevé, plus le volume de pores capillaires est grand. Il faudra donc plus d'hydrates pour colmater ces capillaires et permettre au matériau de se densifier. Ainsi, le seuil de percolation, qui pourrait être exprimé au moyen du degré d'hydratation, prend plus de temps à apparaître



(a)



(b)

FIGURE 3.10 : a- Retrait libre en fonction de la substitution du ciment par le filler calcaire, b- Perte de masse des éprouvettes linéiques en fonction de la substitution du ciment par le filler calcaire.

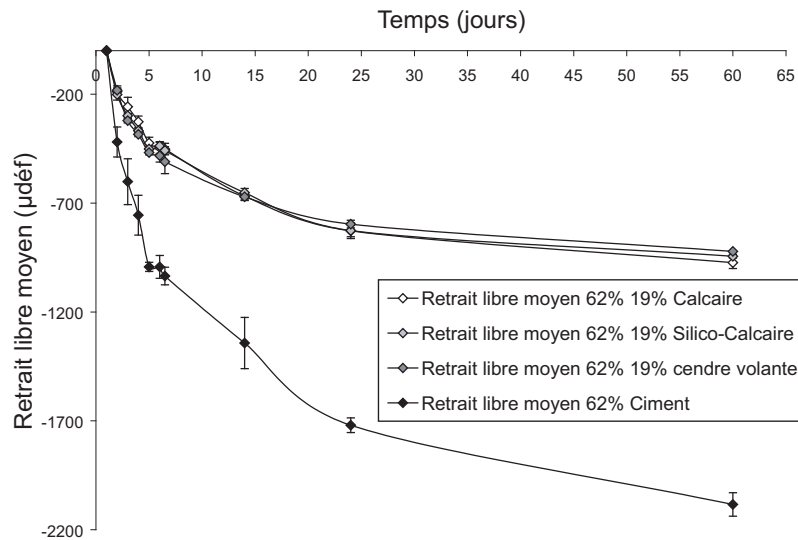


FIGURE 3.11 : Retrait libre en fonction du remplacement du ciment par 19% de fillers calcaires, silicocalcaires et de cendres volantes.

dans le cas d'un E/C élevé. De ce fait, la rigidité et la résistance du matériau apparaissent plus rapidement dans le cas de rapports E/C faibles.

Pour des raisons de maintien de la stabilité rhéologique des bétons dont on a remplacé une partie du ciment par des fillers minéraux, la quantité d'eau a été diminuée. Ceci se traduit en un rapport eau sur poudres plus faible que celui du béton de référence. La demande en eau du ciment provient principalement de la formation de fines couches de cristaux (AFt et C-S-H) à la surface des grains de ciment. L'eau est ainsi consommée par la formation de ces cristaux (Powers, 1937). Contrairement, les fillers ne sont pas aussi réactifs et leur demande en eau est plus faible. Donc, du point de vue de l'évolution de la microstructure, le seuil de percolation du béton avec ciment seul est atteint plus tôt que pour le béton avec fillers.

Dans le cas du retrait de séchage, celui-ci dépend de la perméabilité du béton vis-à-vis du flux hydrique vers l'extérieur. Dans le cas du béton de substitution, le retrait de séchage aurait dû être plus élevé du fait d'une diminution de la quantité d'eau. Cependant, les résultats montrent un retrait plus faible en présence de fillers. Un retrait plus faible peut s'expliquer par le fait que le liant composé de fillers et de ciment présente une porosité plus grossière que celle induite par le ciment seul. Moins d'eau est liée chimiquement. Et c'est l'eau libre dans les grands pores capillaires ($<0,05 \mu\text{m}$) qui commence à s'évaporer, mais cette perte d'eau provoque relativement peu de retrait par rapport aux fines porosités.

Par ailleurs, la diminution du rapport Eau/Liant, peut être à l'origine d'une plus faible perte de masse du béton contenant les fillers.

Rôle de la finesse du réseau poreux dans le cas de la fumée de silice Le cas de la fumée de silice n'a pas été étudié, mais il est intéressant de souligner son rôle non négligeable sur le retrait de séchage. En effet, l'ajout de fumée de silice réduit et raffine la porosité de la matrice cimentaire. C'est pourquoi les BHP contiennent généralement une part importante de pores inférieurs à 100 nm (pores condensables) ce qui augmente

encore de façon linéaire et croissante le retrait endogène des pâtes de ciment en fonction de leur teneur en fumée de silice (Tazawa et Miyazawa, 1997), (Baroghel-Bouny, 2000). (Delage et Aïtcin, 1983) ont montré que l'incorporation de fumée de silice faisait chuter le diamètre moyen des pores d'un facteur 10. La fumée de silice élimine essentiellement les pores dont la taille est entre 500 et 0,5 microns et réduit la taille des pores entre 50 à 500 microns. Cette diminution de la porosité est surtout considérable pour des rapports E/C élevés probablement parce que l'hydratation de ce filler est importante et produit une quantité de C-S-H aussi importante dès le jeune âge.

Plus la porosité sera fine (aussi pour un BHP), plus le retrait d'auto-dessiccation sera élevé car les pressions capillaires seront fortes, et plus le séchage aura du mal à se réaliser car plus le mouvement de l'eau sera empêché, à court terme. Par contre, cette très fine porosité induit à plus long terme un très fort retrait de séchage du fait d'importantes dépressions capillaires qui se développent. La porosité s'affine et de fortes pressions sont exercées par l'eau devenue moins accessible.

Rôle du superplastifiant Tazawa et Miyazawa (1997) ont montré que l'ajout de superplastifiants diminuait l'amplitude du retrait endogène. Ils attribuaient ce phénomène aux propriétés retardatrices de ces composés sur la cinétique d'hydratation. (Khayat *et al.*, 2007) montrent qu'un changement du superplastifiant semble modifier la structure poreuse de la pâte hydratée et diminue le retrait de séchage du béton de façon significative pour un polycarboxylate (PC) par rapport à un polynaphtalène (PNS) (Figure 3.12), car le PC améliore la dispersion des particules de ciment et libère l'eau.

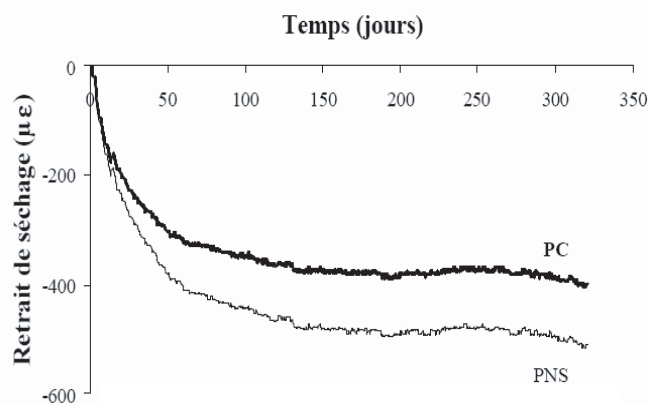


FIGURE 3.12 : Influence du superplastifiant sur le retrait de séchage, d'après (Khayat *et al.*, 2007).

Rôle du malaxage du béton Comme l'action du superplastifiant qui disperse les particules de ciment, un malaxage vigoureux du béton joue le même rôle de dispersant. En libérant les surfaces des particules de ciment, le malaxage améliore la formation d'hydrates et raffine la structure poreuse des bétons. Ainsi pour de forts malaxages, la structure poreuse est plus fine du fait d'une meilleure hydratation et les retraits sont donc plus faibles.

3.4.2 Comportement hygroscopique

En représentant le comportement hygroscopique des bétons (retrait libre en fonction de la perte de masse) à la Figure 3.13, il est plus évident de vérifier les hypothèses émises précédemment.

A perte de masse identique, le retrait est plus grand pour le béton avec substitution. Le passage du régime de séchage en peau au régime de séchage par dépression capillaire est plus rapide, car le rapport Eau/Liant est plus faible que celui du béton avec ciment seul.

Toutefois, la pente dans le régime de séchage par dépression capillaire, est quasi-identique pour tous les bétons. Ceci montre la faible incidence non seulement de la variation de la fraction volumique granulaire mais encore de la substitution des fillers alternatifs au ciment sur les résistances mécaniques. En effet, la structure poreuse est identique dans les trois bétons car le rapport E/C est le même. Par ailleurs, en termes de porosité grossière, les fillers jouent un effet de remplissage identique à celui du ciment car la taille des particules est comparative à celle du ciment.

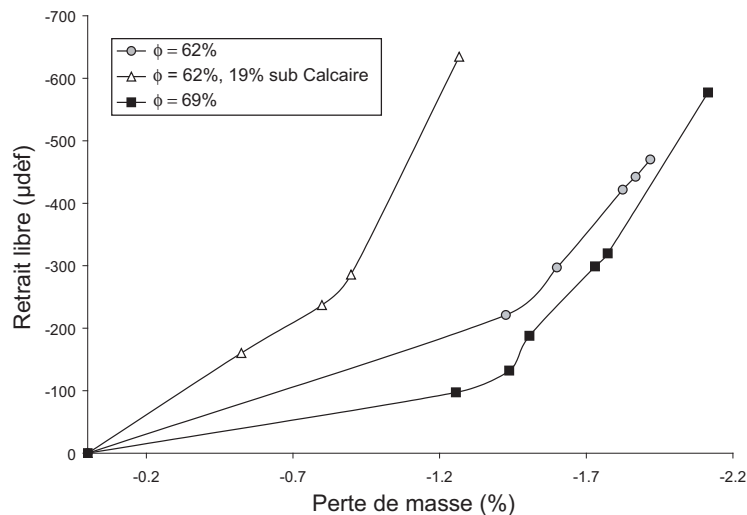


FIGURE 3.13 : Comportement hygroscopique des éprouvettes linéiques en fonction de la substitution des fillers minéraux au ciment.

3.4.3 En résumé

L'étude des retraits et de la perte de masse en conditions de séchage affirme que :

- l'augmentation du volume de pâte engendre une fissuration de l'anneau en béton et des retraits libres et empêchés importants. Les retraits diminuent lorsque le volume de pâte dans le béton diminue et que le ciment est remplacé par des fillers minéraux moins réactifs ;
- la perte de masse est plus faible pour un béton de substitution fillers-ciment que pour un béton sans substitution car la quantité d'eau a été diminuée pour des raisons de maintien rhéologique ;
- le comportement hygroscopique montre un séchage en peau plus rapide pour les bétons de substitution car la formation d'hydrates raffinant la structure est moins

élevée par rapport à celle du ciment.

En conclusion, une alternative intéressante pour pallier les problèmes liés aux déformations du béton est de remplacer le ciment par des fillers minéraux tels que le filler calcaire, la cendre volante ou le filler silico-calcaire. L'utilisation d'autres types de fillers reste bien sûr envisageable. La fumée de silice a été écartée car elle peut présenter de forts retraits endogènes.

4 Conclusions

Il a été vu dans le chapitre précédent, qu'en diminuant la fraction volumique granulaire ou le rapport gravillons sur sables, il est possible d'améliorer grandement la rhéologie du BHP et de le rendre autoplaçant. D'un point de vue mécanique, les principaux résultats de ce chapitre montrent qu'une diminution du rapport G/S de 1,5 à 1 ou qu'une diminution de 7% de la fraction volumique granulaire, n'entraîne qu'une perte de 10% sur les résistances mécaniques. Le passage d'un BHP à un BHP-AP est donc possible. En effet, le problème est plus simple qu'il n'y paraît de prime abord puisque les pâtes de ciment contenues dans les BHP répondent déjà en partie à la problématique d'une forte maniabilité associée à des performances mécaniques élevées. Les ciments utilisés dans les bétons présentent en effet généralement des résistances mécaniques élevées et sont fortement adjuvés.

Toutefois, une telle réactivité du ciment peut induire des conséquences considérables sur le comportement à long terme du béton, surtout si le volume de pâte est élevé. Des mesures au calorimètre indiquent que d'un point de vue physico-chimique, la diminution de la fraction volumique des granulats, qui est une augmentation du volume de pâte, engendre des chaleurs d'hydratation très élevées liées aux phénomènes d'hydratation du ciment réactif utilisé (CEM I 52,5). La température dans l'éprouvette atteint en effet 42°C. Des mesures de retrait en conditions de séchage dans une enceinte climatique à température et humidité relative contrôlées ($T = 21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $HR = 60 \pm 5\%$) mettent en évidence l'impact d'une telle modification de la formulation. Les mesures de retrait gêné effectuées sur un anneau passif affirment les conséquences d'une telle augmentation de la température et du volume de pâte par une fissuration du béton. Des mesures de retraits libres sur éprouvettes linéiques $7 \times 7 \times 28 \text{ cm}^3$ indiquent des retraits importants lorsque le volume de pâte augmente et des pertes de masse dues au séchage plus importantes pour des volumes de pâtes importants.

Une solution alternative, qui est celle imposée par le cahier des charges ne retient que la substitution de fillers minéraux, moins réactifs, à une partie du ciment, du moins celle excédentaire par rapport à la référence. Il a été vu que ces bétons de substitution fillers-ciment n'engendraient que peu de diminution des résistances mécaniques. Les mesures sur éprouvettes linéiques en conditions de séchage montrent que le retrait total et la perte de masse d'un béton avec substitution de filler calcaire diminuent par rapport à un béton sans substitution. Finalement, la substitution du filler au ciment permet de réduire les fortes déformations dues à la forte hydratation du ciment, et cela non pas aux dépens des résistances mécaniques.

Deux questions restent posées alors : quelles incidences rhéologiques de telles substi-

tutions peuvent-elles induire et pourquoi une substitution des fillers au ciment n'entraîne que peu de diminution de la résistance. D'une part, en se basant sur une approche multi-échelle, une étude rhéologique sur pâtes et micromortiers est effectuée au chapitre suivant. Et d'autre part, par suivi de la teneur en portlandite et du degré d'hydratation dans le temps, sur des suspensions de pâtes et de micromortiers, des mesures d'ATG-DSC au Chapitre 5 apporteront des éléments explicatifs quand au maintien des résistances dans le cas des bétons avec substitutions.

Troisième partie

ÉTUDE À L'ÉCHELLE DE LA PHASE SUSPENDANTE

Chapitre 4

Optimisation rhéologique des phases suspendantes

Après l'optimisation des différentes propriétés à l'échelle millimétrique du béton apportant l'origine physique du passage d'un béton à hautes performances à un béton autoplaçant à hautes performances, nous tentons d'apporter dans les deux chapitres suivants une meilleure compréhension des phénomènes tant dans la rhéologie que dans la physico-chimie et ce à l'échelle micrométrique du fluide porteur dans le béton. Dans ce chapitre une étude complète a été réalisée sur la rhéologie du fluide porteur contenant le complexe ciment, eau, fillers, superplastifiants et sables. Nous abordons tant la recherche de la fluidité par des essais de caractérisation au rhéomètre et à l'étalement, que la recherche de la stabilité par des essais de compression simple sur fluide. L'aspect colloïdale des ces suspensions est aussi traité par une étude de caractérisation de la thixotropie de ces milieux granulaires micrométriques.

Sommaire

1	Introduction	117
1.1	Approche multi-échelle	117
1.2	Cahier des charges des pâtes de ciment	118
2	Différentes approches de détermination des paramètres rhéologiques .	119
2.1	Dispositifs expérimentaux et protocoles de mesures	119

2.2	Identification des paramètres rhéologiques	121
2.3	Identification des paramètres rhéologiques au rhéomètre à cylindres coaxiaux	123
2.4	Identification des paramètres rhéologiques par l'essai au cône de Heagemann	126
2.5	Identification du seuil d'écoulement par l'essai d'étalement au béccher	128
2.6	Identification du seuil de contrainte par cisaillement en géométrie de type Vane	128
3	Description des fillers et des superplastifiants utilisés	129
4	Influence de la teneur en superplastifiant	129
4.1	Résultats expérimentaux	129
4.2	Analyses et discussions	130
5	Influence de la nature des polymères	132
5.1	Résultats expérimentaux	132
5.2	Analyses et discussions	133
6	Effet de la répartition granulométrique et de l'optimum granulaire	135
6.1	Résultats expérimentaux	135
6.2	Analyses et discussions	136
6.3	En conclusion	140
7	Mesure de la thixotropie des suspensions	142
7.1	Introduction	142
7.2	Influence de la fraction volumique granulaire	146
8	Stabilité multi-échelle des suspensions du béton lors d'un écoulement forcé	151
8.1	Dispositif de l'essai et procédure expérimentale	151
8.2	Comportement type d'un fluide en loi de puissance : la silicone	152
8.3	Comportement type d'un fluide à seuil en loi de puissance : la pâte de ciment	153
8.4	Critère de détermination des paramètres de blocages inter granulaires	156
8.5	Influence de la teneur des ajouts minéraux sur la stabilité des pâtes de ciment	156
8.6	Comportement multi-échelle, influence de la teneur en superplasti- fiant	158
8.7	Comportement des mortiers 0/1 mm, influence des fines des granulats	160
8.8	Comportements multi-échelles en géométrie d'écrasement	160
8.9	En conclusion	162
9	Conclusions	162

1 Introduction

Le chapitre précédent a montré par les mesures de retraits que l'augmentation du volume de pâte du béton optimisé, devenu autoplaçant à hautes performances, engendre des retraits très importants susceptibles de provoquer la fissuration du béton. Le remplacement d'une partie du ciment par des fillers minéraux alternatifs moins réactifs, permet de réduire les déformations différées qui sont la cause de la dégradation du béton et du maintien de sa durabilité. Cependant, la physico-chimie des particules solides constituant la phase suspendante du béton peut entraîner des modifications de la fluidité et de la stabilité du fluide porteur comme la rhéologie du béton lui-même dépend de celle du fluide porteur (*cf.* paragraphe 5 du Chapitre 2). La thixotropie dépendante de la nature physico-chimique des particules fines peut aussi être modifiée. L'intérêt de ce chapitre est alors de mettre en évidence l'impact de telles substitutions sur la rhéologie et la thixotropie au niveau de la phase suspendante du béton et sur deux échelles, la pâte de ciment et le micromortier. L'impact d'autres éléments constitutifs des phases suspendantes tels que les superplastifiants et les fines des granulats est aussi étudié.

1.1 Approche multi-échelle

Le béton est un ensemble de particules dont la taille est de l'ordre du micromètre jusqu'au centimètre. Des interactions particulières spécifiques à chaque taille de particules interviennent. Ce n'est alors pas simple de corrélérer les propriétés rhéologiques du fluide porteur à celles du béton, sans faire certaines hypothèses simplificatrices. Dans la littérature, plusieurs types d'approches multi-échelles existent pour modéliser le comportement du béton. Une approche très rigoureuse est celle qui considère que l'eau est le fluide suspendant et que toutes les autres particules solides du mélange sont des inclusions. La difficulté d'une telle approche est qu'il faut considérer tous les types d'interactions particulières, depuis les interactions frictionnelles qui ont lieu entre les plus gros grains millimétriques jusqu'aux interactions colloïdales complexes intervenant au niveau de la pâte de ciment. La connaissance de la proportion totale en solides n'est pas suffisante pour savoir quel type d'interaction inter-particulaire domine. Comme chaque type d'interaction est plus ou moins associé à la taille de la particule, les prédictions quantitatives peuvent seulement venir de la distinction entre les différentes espèces du mélange (Flatt, 2004).

Pour simplifier le problème, on considère que la phase fluide est la suspension de pâte de ciment et que la phase solide est constituée par les sables et les gravillons. Ainsi, les espèces considérées dans la pâte peuvent être des particules colloïdales et non colloïdales. De plus, si l'on prend une taille moyenne des particules de ciment de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$ et une taille moyenne de 10 mm pour les gravillons, les rapports maximaux de tailles des particules n'excèdent pas 1. La pâte de ciment peut être considérée comme la phase suspendante des sables et des gravillons. Cependant, ne prendre en considération que les fines du ciment serait négliger celles provenant des granulats, dont la taille moyenne est celle du ciment, et négliger le chevauchement entre les tailles de particules. De plus, il a été montré récemment que les granulats, probablement les plus petits de taille, peuvent adsorber une partie non négligeable du superplastifiant (Maruya *et al.* 2006). Ceci veut dire que le seuil d'une pâte de ciment mesuré indépendamment des fines des granulats est

systématiquement plus faible que celle présente dans le béton.

La dernière approximation trouvée en littérature considère que les inclusions granulaires sont des particules de diamètres supérieurs à une taille donnée. La question est de savoir quelle taille prendre. Quelques valeurs publiées se situent entre 0,125 mm et 1 mm (Toutou et Roussel 2006, Pedersen et Smeplass 2003). Cette approche est bien sûr plus rigoureuse d'un point de vue théorique puisque toutes les particules colloïdales peuvent être étudiées ensemble.

Divers travaux ont montré la possibilité de corrélérer le seuil du béton à celui du fluide porteur comme la pâte de ciment ((Su et Miao, 2003), (Yen *et al.* 1999)), le micromortier (Petit, 2005) et le mortier (Ouchi *et al.*, 1999). Lorsque le béton se déforme, le mortier se déforme également sous l'effet du rapprochement des granulats. Il en résulte que le seuil d'un béton est une fonction croissante du seuil du fluide porteur et qu'il dépend fortement des interactions entre inclusions granulaires (de Larrard, 2000).

Pour caractériser au mieux le comportement rhéologique de la phase suspendante, différentes échelles sont considérées. Les tranches granulaires sont choisies arbitrairement. La distinction entre les phases suspendantes est effectuée sur des considérations granulométriques. La séparation s'établit généralement aux alentours de 80 μm , 315 μm et 1mm (de Larrard, 2000). Les échelles d'études sont représentées dans notre approche expérimentale par :

- la pâte de ciment : pour les particules de tailles inférieures à 80 μm représentant la partie fine composée de ciment, d'eau et de superplastifiant, suspension qui véhicule les sablons, sables et gravillons ;
- le micromortier : pour les particules de tailles inférieures à 315 μm représentant la partie fine des granulats plus grossière que la première qui véhiculent les sablons, sables et gravillons ;
- le mortier : pour les particules de tailles inférieures à 1mm représentant la tranche granulaire jusqu'aux sablons du mortier qui véhiculent les granulats de tailles supérieures à 1mm.

Cette étude multi-échelle portant sur le fluide porteur s'articule sur l'identification des paramètres intrinsèques à partir de divers essais (cisaillement en géométrie de Couette, Vane test et essais d'étalement), l'évaluation de la thixotropie (cisaillement en géométrie de Couette) et la caractérisation de la stabilité (essais d'écrasement). Les variations de la formulation entreprises sur les pâtes de ciment, les micromortiers et les mortiers portent sur :

- la nature des polymères et la teneur en superplastifiant,
- la nature des fillers minéraux, leur ajout et leur substitution au ciment.

1.2 Cahier des charges des pâtes de ciment

D'un point de vue rhéologique, le béton autoplaçant à haute performance recherché doit répondre à la meilleure fluidité mais encore à la meilleure stabilité vis-à-vis de la ségrégation. Pour limiter le risque de sédimentation des granulats les plus lourds à l'état statique et de ségrégation en écoulement dynamique, les pâtes de ciment doivent présenter un seuil et une viscosité suffisants.

Pour des raisons de maintien de la durabilité du béton, les pâtes cimentaires doivent

aussi répondre en termes de physico-chimie, à une faible réactivité de l'ensemble des éléments constitutifs de la pâte. L'utilisation de fillers minéraux en substitution du ciment dans la formulation du béton est de ce fait privilégiée.

Toutefois, la substitution fillers minéraux-ciment pourrait modifier la thixotropie des pâtes du fait de la nature physico-chimique différente de celle du ciment. L'intérêt d'une pâte thixotrope est qu'après un fort cisaillement qui déstructure les agglomérats de ciment et où la pâte est dans un régime rhéo-fluidifiant, la consistance du matériau revient à son état initial au repos. Si le seuil de contrainte ne suffit pas, une thixotropie suffisante est nécessaire pour maintenir les granulats en suspension, du moins en conditions statiques. La thixotropie qui est un phénomène réversible, est toutefois principalement contrecarée par l'hydratation du ciment et se traduit dès les premières heures par des évolutions irréversibles dépendant de la chimie des particules en suspension.

2 Différentes approches de détermination des paramètres rhéologiques

Différentes méthodes expérimentales permettant d'étudier le comportement rhéologique des suspensions de phases suspendantes sont utilisées afin d'identifier les paramètres intrinsèques en fonction des variations de la formulation. Parallèlement à la comparaison de ces méthodes d'identifications, l'effet de l'ajout du superplastifiant et des fillers minéraux (en nature et en dosage) ainsi que l'effet d'échelle sur la rhéologie des phases suspendantes sont caractérisés en s'appuyant sur les différentes interactions qui agissent aux différentes échelles granulaires. Ces méthodes d'essais qui permettent d'identifier le seuil et la viscosité apparente de ces suspensions sont :

- le rhéomètre à cylindres coaxiaux pour le seuil et la viscosité à l'état fluidifié à partir de cycles de cisaillements,
- le cône de Heagemann pour le seuil et la viscosité apparente à partir de l'étalement dans le temps,
- l'étalement au bécher pour le seuil,
- le cisaillement en contrainte imposée en géométrie de type Vane pour le seuil.

Les différentes méthodes de mesure sont comparées ci-après.

2.1 Dispositifs expérimentaux et protocoles de mesures

2.1.1 Le rhéomètre à cylindres coaxiaux

Les mesures à l'état stationnaire sont des mesures classiques en rhéologie. Elles déterminent les paramètres intrinsèques d'une suspension quelconque. Les mesures sont effectuées avec un rhéomètre commercial (Rheologica Stresstech) (Figure 4.1) à contraintes imposées. Il est équipé d'une cellule de mesure à cylindres coaxiaux. Le cylindre extérieur reste fixe (diamètre de 29 mm) tandis que le cylindre intérieur mobile (diamètre de 25 mm) cisaille la suspension. Les essais effectués à l'aide de ce rhéomètre concernent les suspensions de pâte de ciment (particules de tailles inférieures à 80 μm) et de micromortiers (particules de tailles inférieures à 315 μm). L'entrefer du rhéomètre utilisé pour les

essais étant de 2 mm, il faut garder une taille de particule 10 à 100 fois inférieure à la taille de l'entrefer (Shaughnessy et Clark, 1988) pour assurer un écoulement uniforme dans la géométrie Couette et éviter l'encombrement granulaire et les effets de blocage. Si la taille des particules est plus grande que la taille critique, la validité des mesures est limitée. Le protocole de mesure est le suivant : la suspension est placée dans le rhéomètre juste après le malaxage ; elle est ensuite soumise à une rampe de vitesses de cisaillement allant de $0,015 \text{ s}^{-1}$ à 300 s^{-1} avec plusieurs cycles de montée / descente. L'erreur commise sur les mesures prises au rhéomètre est de 0,04 Pa.



FIGURE 4.1 : a- Géométrie de cylindres coaxiaux, b- Géométrie du Vane test.

2.1.2 L'étalement au cône de Heagemann

La détermination du seuil d'une suspension à partir du diamètre final d'une galette étalée sous l'effet de son poids propre, en milieu non confiné, après soulèvement d'un cône sur une plaque de verre, est une méthode répandue et simple d'utilisation. Pour obtenir des informations supplémentaires sur la fluidité des suspensions, nous mesurons le temps pour que la suspension atteigne un étalement donné. Le protocole de mesure est le suivant : après remplissage total du cône, dès le soulèvement du cône, le minuteur est enclenché, et pour chaque diamètre atteint, le temps écoulé depuis le début de l'essai est relevé jusqu'à arrêt de l'écoulement. Le volume que peut contenir le cône est d'environ 200 cm^3 .

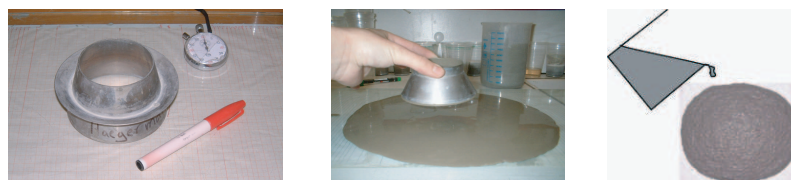


FIGURE 4.2 : a- Dispositif expérimental du cône de Heagemann, b- Essais d'étalement au cône, c- Étalement au bécher.

2.1.3 L'étalement au bécher

La mesure du seuil d'écoulement des suspensions peut aussi être effectuée dès le gâchage par des essais d'étalement au bécher. Elle consiste à verser lentement, sur une plaque de verre, et à une faible hauteur, environ 600 dm^3 du mélange (Figure 4.2 c).

Roussel (2006 a) montre par un calcul analytique que l'affaissement ou l'étalement dépend du volume testé et de la hauteur initiale. D'une part, pour restreindre l'énergie

cinétique due à la pesanteur, les suspensions sont versées lentement et à faible hauteur. D'autre part, pour que l'essai d'étalement reste représentatif du comportement rhéologique de ces suspensions cimentaires, l'échantillon doit être représentatif du matériau. Ceci impose, que le volume de l'échantillon soit grand devant le volume élémentaire des plus grosses particules et que l'épaisseur de la galette reste largement supérieure à la taille maximale des particules de la suspension (Roussel et Coussot, 2006). De plus, le volume de pâte testé est un paramètre important à prendre en considération vis-à-vis des effets de tensions superficielles qui peuvent exister entre la pâte et la plaque de verre (Roussel et Coussot, 2005). Les efforts exercés par le support sur la pâte peuvent affecter l'arrêt de l'écoulement et la forme finale de la galette. Roussel et Coussot (2005) ont pu quantifier d'après un calcul analytique le volume minimum nécessaire pour limiter les effets de tensions de surface lors d'un essai d'étalement pour une suspension contenant une taille de particules donnée. Ceci correspond au critère suivant en termes de seuil de contrainte :

$$\tau_0 \gg \frac{3(1 - \cos\theta)\gamma}{R} \quad (4.1)$$

avec τ_0 le seuil de contrainte, γ la tension superficielle, R le rayon d'étalement et θ l'angle polaire.

Ainsi, pour une pâte de ciment (taille de particules inférieures à $40 \mu\text{m}$), il faut un volume de pâte supérieur à 600 dm^3 (Figure 4.3). Contrairement aux cônes traditionnels, l'essai au bécher n'impose pas de limitation de volume, ce qui rend les mesures d'étalement plus fiables.

L'erreur commise sur les mesures d'étalement au cône de Heagemann est de 0,5 cm pour le diamètre et de 1 seconde pour le temps.

2.1.4 Cisaillement en géométrie de type Vane

Le Vane test (Figure 4.1 b) a été largement utilisé pour identifier le seuil de contrainte d'une suspension (Haimoni et Hannant, 1988), (Saak *et al.*, 2001), (Papo et Piani, 2004), (Roussel, 2005). L'appareil utilisé est le TA Instruments AR2000.

Le protocole de mesure est le suivant : après un pré-cisaillement de 100 s^{-1} qui déstructure la suspension, l'échantillon est laissé au repos pendant une minute, puis un cisaillement permanent est maintenu à une faible vitesse de $0,01 \text{ s}^{-1}$. C'est la vitesse à laquelle la suspension se trouve dans le domaine visco-élastique et ne subit pas de déstructuration jusqu'à ce que le seuil d'écoulement soit atteint au niveau du pic de contrainte. La géométrie en croisillon a pour intérêt de réduire la tendance à la sédimentation des particules de ciment.

2.2 Identification des paramètres rhéologiques

2.2.1 Critère de stabilité

Pour toute suspension, la stabilité dépend de l'organisation entre particules de différentes tailles, c'est-à-dire de la continuité de la distribution de taille du squelette granulaire et de la compacité (de Larrard 2000, Pouliquen 2001). Les stabilités des pâtes et des bétons sont liées mais l'une est le résultat macroscopique de l'autre. La stabilité des pâtes

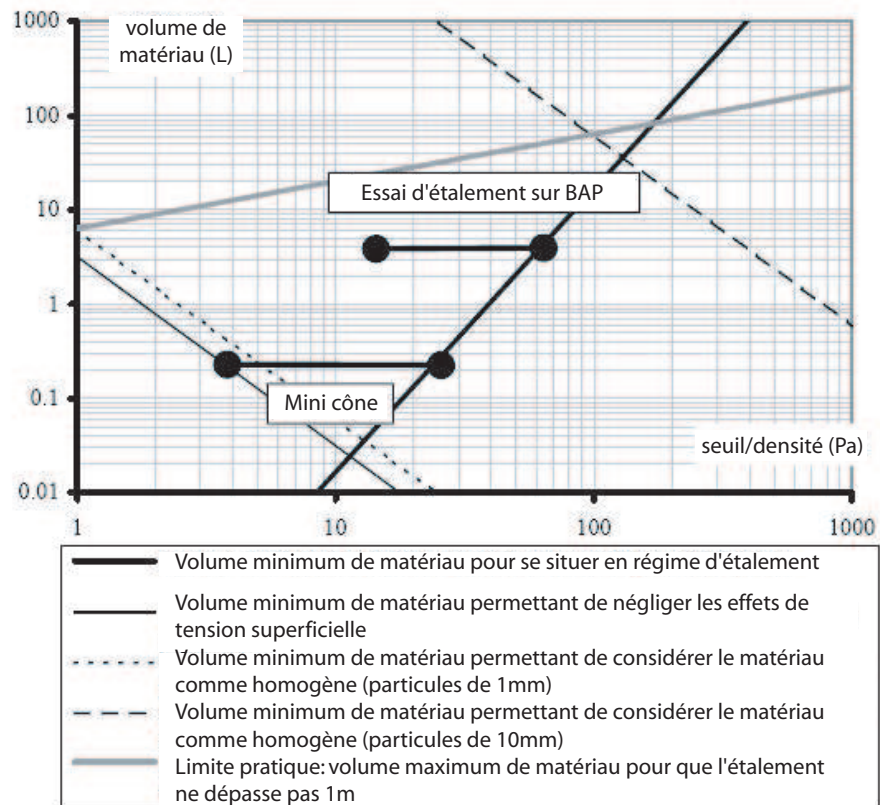


FIGURE 4.3 : Abaque de choix du volume minimum à tester pour garantir une corrélation entre le seuil du matériau et l'étalement mesuré (Roussel et Coussot, 2006).

cimentaires dépend des phénomènes de filtration (faible perméabilité) qui sont à l'origine des blocages inter-granulaires et du ressuage des pâtes. Corollairement, l'instabilité des bétons est le résultat de la sédimentation des granulats à l'état statique ou de leur ségrégation lors de la mise en écoulement dynamique.

Plusieurs critères de stabilité d'une sphère dans un fluide à seuil (Chhabra 1993, Saak *et al.* 2001) existent et prévoient la stabilité par un calcul statique. L'équilibre entre les forces gravitationnelles, les forces de résistances à la chute (force de traînée) et la poussée d'Archimède est appliqué sur une sphère de masse volumique ρ_g dans un fluide à seuil de masse volumique ρ_f . Ces forces sont liées aux caractéristiques rhéologiques du milieu suspendant, principalement au seuil dans le régime statique à l'arrêt et à la viscosité dans le régime dynamique. La plupart des critères peuvent s'écrire en termes de seuil de contrainte de la forme suivante :

$$\tau_0 \geq \frac{dg |\rho_g - \rho_f|}{K} \quad (4.2)$$

Roussel (Roussel, 2006 b) évalue le facteur K . Celui-ci vaut 18 pour les suspensions cimentaires. Le facteur K dépend de la forme géométrique et de l'état de surface du granulat. Ce critère permet d'évaluer le seuil minimal du fluide porteur requis pour limiter la ségrégation des plus grosses particules dans un béton. Dans le cas des granulats utilisés ici, le seuil calculé de la pâte de ciment nécessaire à la stabilisation d'une particule de 14 mm vaut $\tau_0 = 5$ Pa pour une masse volumique moyenne de la pâte ρ_f de 2000 kg/m³. Ce critère ne prend pas en compte l'éventuel effet de réseau lié à la présence de granulats de tailles intermédiaires, tel que le sable, et se met ainsi en sécurité vis-à-vis de la ségrégation des plus grosses particules. Si le seuil minimal est atteint au niveau de la pâte de ciment, il ne sera donc pas nécessaire de considérer l'implication des sables ou d'une autre phase à l'échelle supérieure.

2.3 Identification des paramètres rhéologiques au rhéomètre à cylindres coaxiaux

2.3.1 Loi de comportement des suspensions

Le rhéogramme obtenu pour les pâtes de ciment après plusieurs cycles de montée / descente en vitesse de cisaillement montre à la Figure 4.4 d'une part le caractère thixotrope des pâtes de ciment par la formation de boucles d'hystérésis et d'autre part un comportement de type Herschel-Bulkley qui s'écrit :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \quad (4.3)$$

avec τ la contrainte de cisaillement (Pa), τ_0 la contrainte seuil (Pa), k la consistance (Pa.s ^{n}) et n l'indice de fluidité.

Le seuil de contrainte τ_0 nommé aussi seuil d'écoulement apparaît comme la contribution de la phase solide. C'est la manifestation du frottement solide entre les gros grains et des forces d'origine moléculaire du type Van der Waals entre grains colloïdaux (de quelques micromètres) (Flatt *et al.*, 2001). L'indice n indique l'état de structuration de la pâte. Plus celle-ci est déstructurée, plus elle se comporte comme un fluide Newtonien

avec n qui tend vers 1. Le terme $k\dot{\gamma}$ apparaît comme la contribution de la phase liquide. La consistance k (ou viscosité apparente) est le résultat macroscopique des dissipations visqueuses engendrées par le mouvement de la phase fluide qui intègre l'eau, le superplastifiant et quelques microfines dans la porosité du système granulaire (de Larrard et Sedran, 1999).

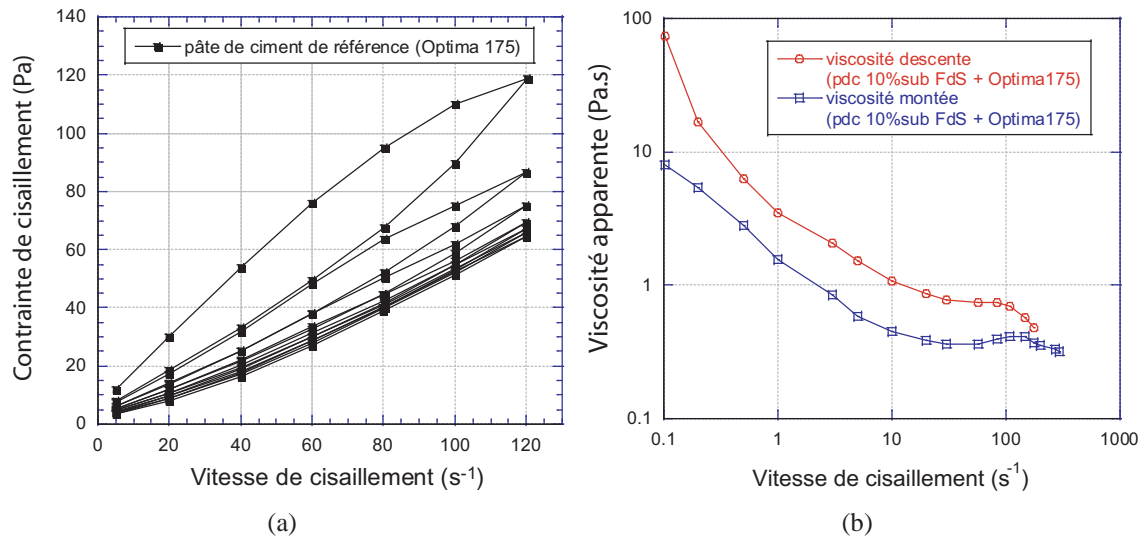


FIGURE 4.4 : a- Boucles d'hystérésis liées au comportement de la pâte de ciment (avec SP1) après plusieurs cycles de montée / descente, b- Rhéogramme de la viscosité apparente.

2.3.2 Modélisation du comportement des suspensions

Une pâte de ciment est souvent cohésive du fait des interactions particulières (forces de Van der Waals, forces électrostatiques, ménisques capillaires, *etc.*). La suspension se comporte comme un gel élastique lorsque la vitesse de cisaillement est nulle ou inférieure à une vitesse critique correspondant à la contrainte critique (seuil) de mise en écoulement de la suspension. Celle-ci est atteinte lorsque les contraintes exercées par le cisaillement dépassent les forces inter-particulaires de cohésion.

Lors de la mise en écoulement, le tracé de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement montre à la Figure 4.4 b que le comportement type des pâtes (ici pâte de référence) peut être décomposé en 4 parties bien distinctes correspondant à un état de structuration (ou floculation) donné, soit à un indice n donné, dépendant de la vitesse de cisaillement :

- Pour des taux de cisaillement relativement faibles, le comportement des pâtes est celui d'un fluide en loi de puissance avec un seuil d'écoulement. La Figure 4.4 montre que, dans cette gamme de taux de cisaillement, le comportement rhéologique est bien décrit par le modèle d'Herschel-Bulkley (4.3) et que les pâtes sont rhéofluidifiantes ($n < 1$). Un tel comportement est attendu et est souvent expliqué par une déstructuration sous cisaillement des plus grosses structures de particules

de ciment agrégées. Cela montre que l'on n'atteint pas une déstructuration complète sous le seul effet du superplastifiant. Il est aussi probable que la rupture des plus petits floccs n'ait pas d'influence mesurable par le rhéomètre sur la viscosité.

- Pour des taux de cisaillement intermédiaires, la formation d'un plateau de viscosité correspond approximativement à un comportement de pâtes du type Newtonien. Dans ce cas, on peut penser que l'on a une défloculation complète de la suspension, une rupture des floccs plus petits peut ne pas être détectable par l'appareil de mesure.
- Pour des taux de cisaillement relativement élevés, les pâtes deviennent rhéo épaisissantes. Il s'agit d'un comportement typique des suspensions granulaires non flocculées. Il est attribué généralement à la dilatance. Nous le verrons plus loin, cette partie du rhéogramme n'est pas visible pour toutes les pâtes. Elle est soit inexistante, ou bien il faudrait aller à des taux de cisaillement plus élevés pour pouvoir l'observer.
- Pour des taux de cisaillement supérieurs à 100 s^{-1} , des artefacts de mesure peuvent être observés menant à une chute de la viscosité. Étant sujettes à d'importants effets inertiels, les particules de ciment s'entrechoquent. Des glissements à la paroi du cylindre sont éventuellement susceptibles d'apparaître (pouvant expliquer les chutes de la viscosité à $\dot{\gamma} > 120 \text{ s}^{-1}$, (Figure 4.4 b)). Des zones de localisations liées à la projection par centrifugation des particules de ciment qui s'éloignent du cylindre intérieur peuvent aussi se produire : proche du cylindre intérieur, le rhéomètre mesure alors la viscosité d'une suspension moins concentrée en particules, expliquant ainsi cette forte baisse de la viscosité.

En d'autres termes, lorsque $\dot{\gamma} = 0$, et que la contrainte est inférieure à la contrainte seuil, les particules de ciment sont liées par des interactions colloïdales (origine du seuil de contrainte) qui dominent le régime visco-élastique. Puis, lorsqu'un cisaillement est appliqué, on distingue 4 régimes :

- À de très faibles vitesses de cisaillement, la viscosité passe d'une viscosité infinie (à $\dot{\gamma} \approx 0$) à une viscosité constante. Pour des contraintes proches de la contrainte seuil, les interactions colloïdales restent prédominantes.
- À des vitesses de cisaillement correspondant à la partie rhéofluidifiante, les dissipations hydrodynamiques apparaissent et se partagent le régime avec les interactions colloïdales.
- À des vitesses plus élevées correspondant au plateau de viscosité, le comportement de la pâte est proche du comportement Newtonien et les interactions hydrodynamiques sont dominantes.
- À de très grandes vitesses, correspondant à la partie rhéoépaississante, les effets d'inertie prédominent le régime.

À chaque pâte lui correspond des gammes de vitesses de cisaillement spécifiques pour chaque régime et cela dépend de l'état de structuration initial de la pâte.

2.3.3 Méthode d'identification des paramètres

Le dernier cycle de rampe représente un état palier d'une suspension très fluidifiée, où l'évolution irréversible (due à la chimie du ciment) du comportement rhéologique intrinsèque n'évolue plus. L'état de palier du comportement rhéologique reste apparent car les

pâtes de ciment sont thixotropes comme le montre la Figure 4.4. Cependant, les boucles d'hystérésis sont plus importantes aux premiers cycles et tendent à s'annuler au dernier cycle. Il n'y a pas dans la procédure utilisée de repos qui puisse laisser la suspension se restructurer. La suspension atteint un état où ni l'évolution de la chimie liée à l'hydratation du ciment, ni l'évolution physique apparente liée à la thixotropie n'ont lieu. La loi

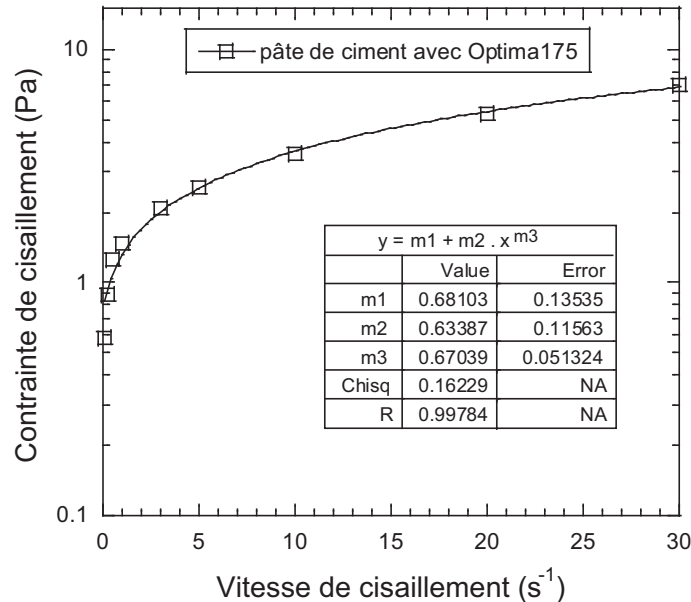


FIGURE 4.5 : Rhéogramme de la pâte de ciment de référence.

d'Herschel-Bulkley (4.3) (*cf.* paragraphe 2.4 du Chapitre 1) souvent associée aux pâtes de ciment (Ferraris, 1999), (Toutou *et al.*, 2003) permet d'identifier trois paramètres rhéologiques (seuil de contrainte τ_0 , consistance k et indice de fluidité n) par ajustement du rhéogramme du dernier cycle de rampe, à l'état irréversible, sur une plage de vitesses de cisaillement qui correspond au comportement rhéofluidifiant des suspensions.

Cette gamme de vitesses est aussi représentative de l'utilisation industrielle entre 0 et 30 s^{-1} . Dans un béton autoplaçant, les vitesses de cisaillements auxquelles sont soumises les pâtes de ciment sont au maximum de 20 s^{-1} . Pour des bétons ordinaires, les vitesses de cisaillement maximales rencontrées sont entre 30 et 40 s^{-1} (Roussel, 2006). Pour l'interprétation de certains résultats expérimentaux, la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente seront prises à des vitesses de cisaillement de 20 s^{-1} se rapprochant de la réalité.

2.4 Identification des paramètres rhéologiques par l'essai au cône de Heagemann

2.4.1 Approche de la loi d'écoulement dans le temps

Les mesures effectuées par étalement au cône de Heagemann donnent le diamètre d'étalement en fonction du temps (Figure 4.6). L'introduction du paramètre temps permet d'accéder à l'information sur la consistance des suspensions pouvant être donnée par la

penne à l'origine. Le seuil d'écoulement est fourni par le plateau au temps infini t_∞ qui représente le diamètre final à l'arrêt de l'écoulement. L'évolution du diamètre d'étalement D en fonction du temps t est ajustée par une loi d'évolution exponentielle empirique du type :

$$D(t) = D(t_0) + a(1 - \exp(-t/\tau_{\text{établi}})) \quad (4.4)$$

avec $a = D(t_\infty) - D(t_0)$, $\tau_{\text{établi}}$ le temps caractéristique lié à l'établissement du diamètre final (en s) et $D(t_0)$, le diamètre initial égal au diamètre inférieur du cône.

L'ajustement des points expérimentaux par cette loi d'évolution permet alors d'identifier le diamètre final et le temps caractéristique d'établissement de l'écoulement.

La cinétique de l'écoulement est donnée par la dérivée de $D(t)$ représentée sur la Figure 4.6 et s'écrit :

$$\dot{D}(t) = \frac{a}{\tau_{\text{établi}}} \exp(-t/\tau_{\text{établi}}) \quad (4.5)$$

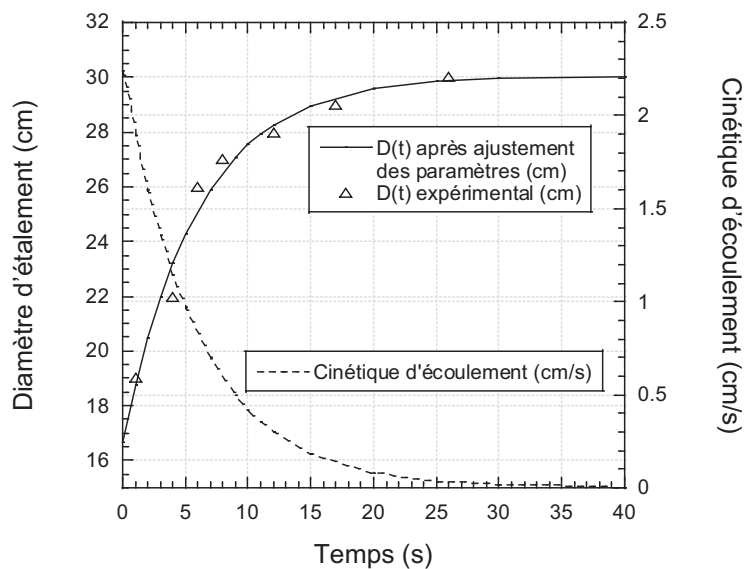


FIGURE 4.6 : Approche de l'évolution de l'écoulement dans le temps $D(t)$ et de la cinétique d'étalement $\dot{\gamma}(t)$ - exemple pour la pâte de ciment de référence.

2.4.2 Identification du seuil d'écoulement à t_∞

Le diamètre d'étalement final $D(t_\infty)$ est corrélé au seuil d'écoulement τ_0 des suspensions par la relation de Roussel (Roussel *et al.*, 2005), obtenue d'après un calcul analytique :

$$\tau_0 = \frac{225\rho g V^2}{128\pi^2 R^5} \quad (4.6)$$

Avec g l'accélération de la pesanteur, ρ la masse volumique des suspensions, V le volume étalé et R le rayon d'étalement final.

2.5 Identification du seuil d'écoulement par l'essai d'étalement au bécher

L'essai d'étalement au bécher fournit aussi une mesure du seuil à partir du diamètre final de la galette étalée qui est relié au seuil d'écoulement τ_0 de la suspension à partir de la même relation établie par Roussel (4.6).

2.6 Identification du seuil de contrainte par cisaillement en géométrie de type Vane

Le seuil d'écoulement est la valeur de la contrainte au pic de transition illustré à la Figure 4.7 marquant le passage d'un état solide (domaine visco-élastique) à un état fluide (domaine viscoplastique déformable) de la suspension (Dzuy et Boger, 1985). Dans la première partie linéaire, le réseau de particules subit des déformations élastiques à la vitesse maintenue à $0,01 \text{ s}^{-1}$, lorsque la contrainte reste en dessous de la contrainte seuil. Ensuite, la limite d'élasticité est atteinte et des ruptures du réseau de particules se produisent progressivement jusqu'à l'apparition du pic de contrainte. La valeur de la contrainte au pic correspond au seuil d'écoulement de la suspension, appelé aussi seuil de contrainte apparent du matériau (Roussel, 2006). Puis, lorsque la contrainte diminue légèrement puis se stabilise, la suspension est mise en écoulement. Un seuil de contrainte dynamique apparaît alors dans le régime permanent. La même procédure expérimentale est répétée à intervalles de 7 minutes jusqu'à obtenir un pic de contrainte suivi d'une diminution puis stabilisation de la contrainte.

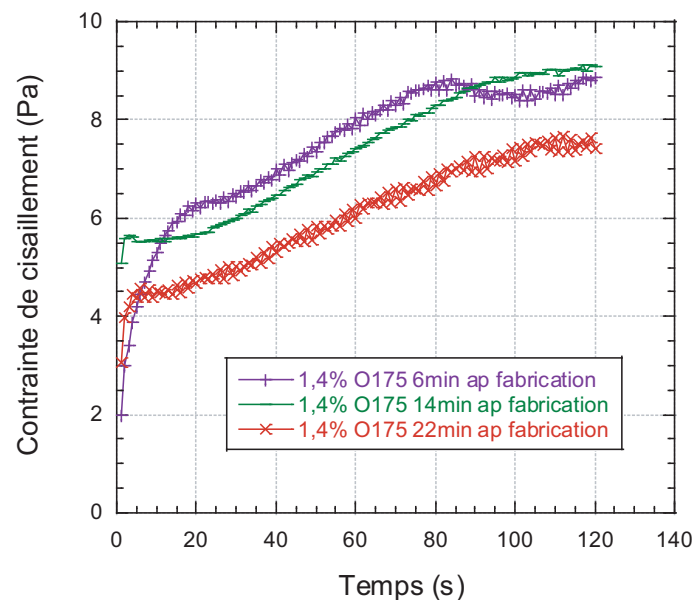


FIGURE 4.7 : Détermination du seuil de contrainte par mesure au Vane test - pour la pâte de référence.

3 Description des fillers et des superplastifiants utilisés

Les spectres granulaires et caractéristiques physico-chimiques des fillers minéraux utilisés sont donnés en Annexe [A]. Quelques caractéristiques sont rappelées ici.

Le filler silico-calcaire 70 μm , le filler calcaire et le ciment ont des distributions de taille très étendues (de 1 μm à quelques centaines de microns) et sont les fines les plus grossières. La craie a aussi une étendue granulaire large mais elle est plus fine. La fumée de silice présente quant à elle une granulométrie très fine et une distribution de taille peu étendue (entre 0,07 et 0,8 μm).

Les images MEB issues de la littérature (*cf.* Annexe [A]) montrent l'état de surface des fillers utilisés, leur morphologie et leur finesse. La craie et le filler calcaire sont des fines broyées, elles présentent donc des surfaces rugueuses et irrégulières. La cendre volante et la fumée de silice quant à elles sont de formes sphériques.

Les superplastifiants utilisés sont nommés de la façon suivante :

- SP1, constitué d'un mélange de polycarboxylates et de phosphonates modifiés,
- SP2, constitué de phosphonates modifiés,
- SP3, constitué d'un éther carboxylique acrylique à longues chaînes latérales,
- SP4, constitué de polycarboxylates.

Les structures moléculaires des polycarboxylates étudiés sont différentes d'un superplastifiant à l'autre car elles proviennent de différents producteurs.

4 Influence de la teneur en superplastifiant

Nous évaluons l'effet du dosage en superplastifiant sur la fluidité et la stabilité des pâtes de ciment en comparant différents essais et méthodes d'identification du seuil. Pour rappel, d'après le critère de stabilité, le seuil des pâtes de ciment qui assure la fluidité maximale et la meilleure stabilité du béton doit être de 5 Pa.

4.1 Résultats expérimentaux

La Figure 4.8 représente les résultats sur pâte de ciment seule avec une variation du dosage en superplastifiant entre 0,4 et 2,8% en masse du ciment pour différentes méthodes d'essais. Les mesures d'étalement donnent des diamètres d'étalement qui sont ensuite corrélés aux seuils à partir de l'équation (4.6) et les seuils de contrainte sont identifiés à partir des différents rhéomètres (géométrie Couette et Vane test).

D'une part, les résultats montrent la différence entre les grandeurs mesurées par différentes méthodes de mesures. Les seuils obtenus à partir des étalements au bécher sont supérieurs à ceux déterminés avec les autres essais. Les mesures au Vane test et les étalements au cône de Heagemann sont plus proches de ceux des étalements au bécher alors que les mesures au rhéomètre à cylindres coaxiaux donnent les seuils les plus faibles.

D'autre part, les résultats montrent l'augmentation de la fluidité des pâtes de ciment avec la teneur en superplastifiant. Le seuil de contrainte atteint un palier correspondant au maximum de fluidité des pâtes. Ce palier diffère d'une méthode d'essai à l'autre. Il se

situé à 1% pour les essais de cisaillement en géométrie coaxiale et Vane et à 1,4% pour les essais d'étalement.

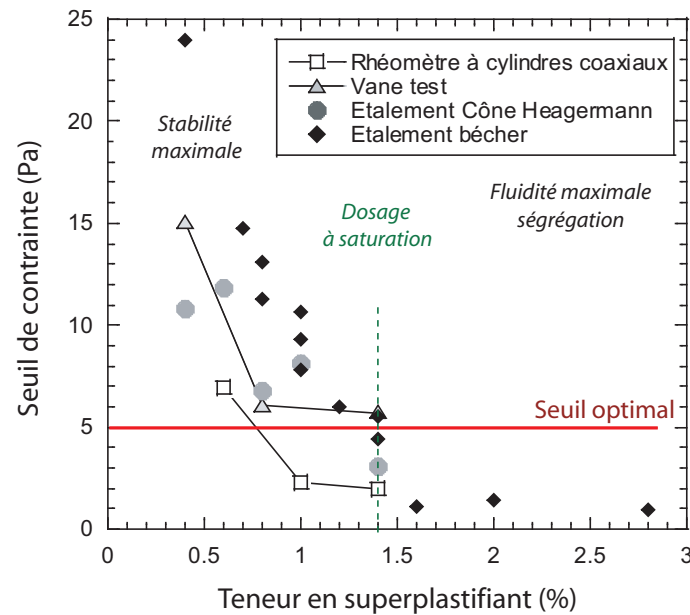


FIGURE 4.8 : Comparaison des seuils de contrainte identifiés par divers essais rhéologiques en fonction d'une variation du dosage de SP1 pour des pâtes de ciment.

4.2 Analyses et discussions

4.2.1 Action du polymère

Tout d'abord, il faut prendre en considération l'action du polymère sur les structures de ciment et donc l'implication sur le seuil. Dans une pâte de ciment, le seuil est le paramètre rhéologique qui est lié aux interactions colloïdales. La présence du superplastifiant déstructure les agrégats formés par les particules de ciment par l'action des forces électrostatiques et stériques des polymères polycarboxylates et phosphonates (*cf.* paragraphe 3.1.3 du Chapitre 1). L'introduction croissante de ces polymères a pour effet de diminuer les forces de cohésion et les frictions inter-granulaires d'origines électrostatiques (Van der Waals) (*cf.* paragraphes 3.1.3 et 3.1.3 du Chapitre 1), ce qui contribue ainsi à la diminution du seuil de contrainte des pâtes. Du fait de l'éloignement relatif des particules de ciment, les dissipations visqueuses sont moins élevées, ce qui a pour conséquence de diminuer aussi la viscosité des pâtes. Le volume effectif des agglomérats et donc le volume effectif de solide dans la suspension s'en trouve diminué, améliorant ainsi la fluidité (Flatt, 1999).

4.2.2 Comparaison des méthodes d'essais

L'histoire du cisaillement Le seuil de cisaillement dépend beaucoup de l'histoire de cisaillement de la pâte. La procédure de malaxage influe sur la défloculation des grains de ciment en suspension lors de la phase dormante comme le montre Lei (Lei et Struble,

1997). Le malaxage ou le cisaillement du béton engendre des forces de cisaillement locales élevées causant la destruction des agglomérats et empêchant le pontage rapide des grains (Powers, 1968). La destruction des agglomérats de particules de ciment qui sont recouvertes par un film d'hydrates est de ce fait irréversible (Tattersall et Banfill, 1983). Les artefacts expérimentaux liés à la préparation des mélanges (malaxage initial) et leur conservation peuvent différer d'une gâchée à l'autre, ce qui suppose un état initial de structuration quelque peu différent pour chaque gâchée.

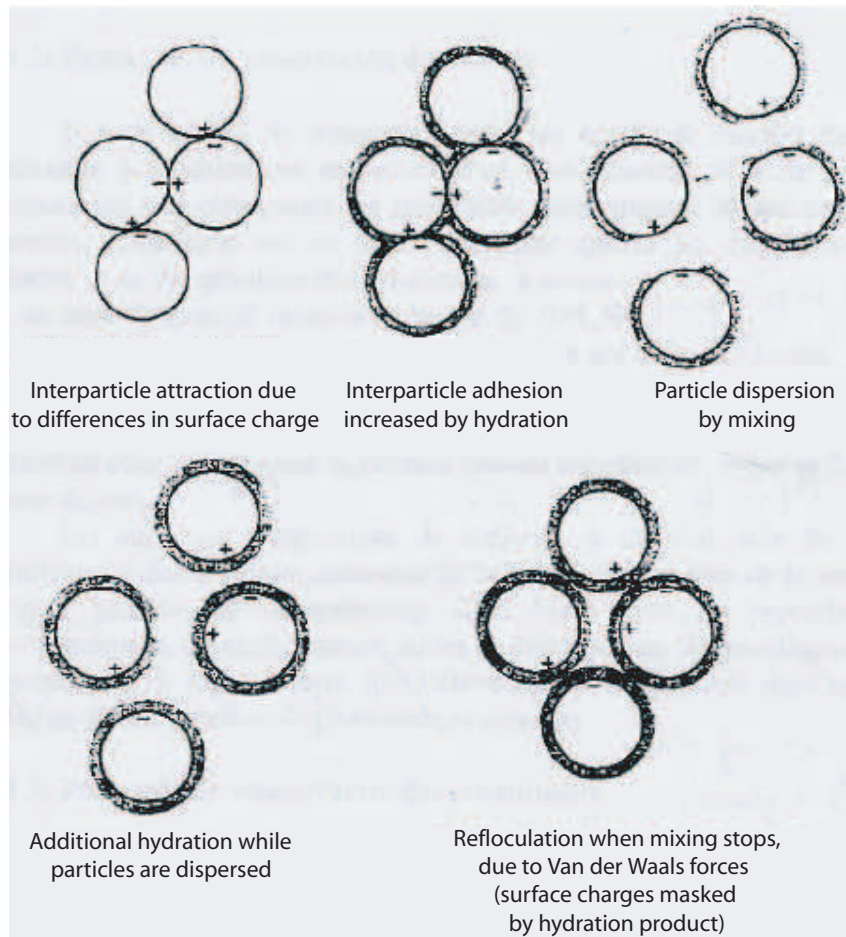


FIGURE 4.9 : Changements structurels causés par le malaxage (Lei et Struble, 1997).

En géométrie de Couette, la pâte atteint un état de fluidification maximal (jusqu'au dernier cycle de cisaillement) alors qu'en géométrie Vane, la pâte ne subit qu'un pré-cisaillement à 50 s^{-1} . Pour les essais au rhéomètre coaxial, les suspensions ont été sujettes à une histoire de cisaillement assez destructrice. Et les procédures expérimentales des essais d'étalements n'incluent pas de pré-cisaillement comme dans les rhéomètres.

Prise en compte des effets inertiels et superficiels En comparant les étalements, les valeurs de seuils obtenus au cône de Heagemann sont plus faibles que celles obtenues au bécber. Il faut préciser que le cône de Heagemann suscite de travailler avec un volume de matériau et une hauteur initiale fixes. Cependant, le volume représentatif qui permet de

négliger les tensions superficielles auxquelles est soumise la pâte est de 600 dm^3 (4.1), ce qui reste supérieur au volume utilisé dans les essais au cône. De plus, la hauteur initiale de l'écoulement dans le cône est supérieure à celle utilisée avec le bécher. La hauteur initiale imposée par le cône ($h = 6 \text{ cm}$) pénalise alors les mesures de seuil par rapport à l'essai au bécher où il n'y a pas de contraintes sur le choix de la hauteur de l'écoulement. Les effets de surface ainsi que les effets inertiels ne sont donc pas négligeables lors de l'étalement au cône. Les essais au bécher sont donc plus fiables parce qu'ils répondent aux exigences théoriques et ne pénalisent pas l'écoulement.

4.2.3 Le dosage à saturation, compromis entre stabilité et fluidité

Si l'on se fie aux résultats de mesures effectuées à l'étalement au bécher, et que l'on considère le critère de stabilité établi par Roussel (4.2) qui ne considère que les plus gros grains du mélange de diamètre 14 mm, le seuil donnant la stabilité de ces granulats dans le béton ainsi qu'une fluidité maximale est atteint à 5 Pa pour une teneur de 1,4% de SP1 par rapport à la masse de ciment. Dans le cas du ciment et du superplastifiant utilisés ici, cette valeur est aussi celle du dosage à saturation et correspond à la teneur en superplastifiant utilisée dans le béton des piles du viaduc de Millau. Pour des dosages inférieurs, le béton sera certes stable mais ne présentera pas la fluidité maximale. Pour des dosages supérieurs, les seuils sont très faibles et n'assurent pas la stabilité du béton (ségrégation), ni même de la pâte de ciment (ressuage). Ce dosage à saturation suppose que les surfaces utiles des particules de ciment sont totalement recouvertes de polymères au-dessus d'éventuelles formations de cristaux créés par l'hydratation tels que les composés organo-minéraux et qu'une partie des polymères se trouve dans le liquide interstitiel et contribue à la fluidité des pâtes (Flatt et Houst, 2001) (cf. paragraphe 3.1.3 du Chapitre 1).

5 Influence de la nature des polymères

Après avoir déterminé le dosage à saturation et la teneur optimale du superplastifiant pour acquérir la fluidité et la stabilité maximales du béton, il peut être intéressant d'étudier l'influence d'autres types de superplastifiants sur la fluidité afin de comparer leur efficacité. Les superplastifiants ont des configurations spatiales et des natures chimiques différentes. Ils sont introduits aux teneurs limites de saturation de chaque produit, les surfaces utiles des particules de ciment sont alors totalement recouvertes de polymères au-dessus d'éventuelles formations d'hydrates organo-minéraux.

5.1 Résultats expérimentaux

Les gâchées testées concernent des formulations de pâte de ciment simple avec différentes natures de superplastifiant. Les dosages en superplastifiant sont ceux de la limite de saturation, soit 1,4% de SP1, 1,4% de SP2, 0,8% de SP3 et 0,2% de SP4. Les extraits secs sont donnés à l'Annexe [A]. Les mesures sont effectuées au rhéomètre à cylindres coaxiaux et les paramètres rhéologiques (seuil et viscosité) sont déterminés par identification à partir de la loi de Herschel-Bulkley. La viscosité apparente des pâtes a été identifiée

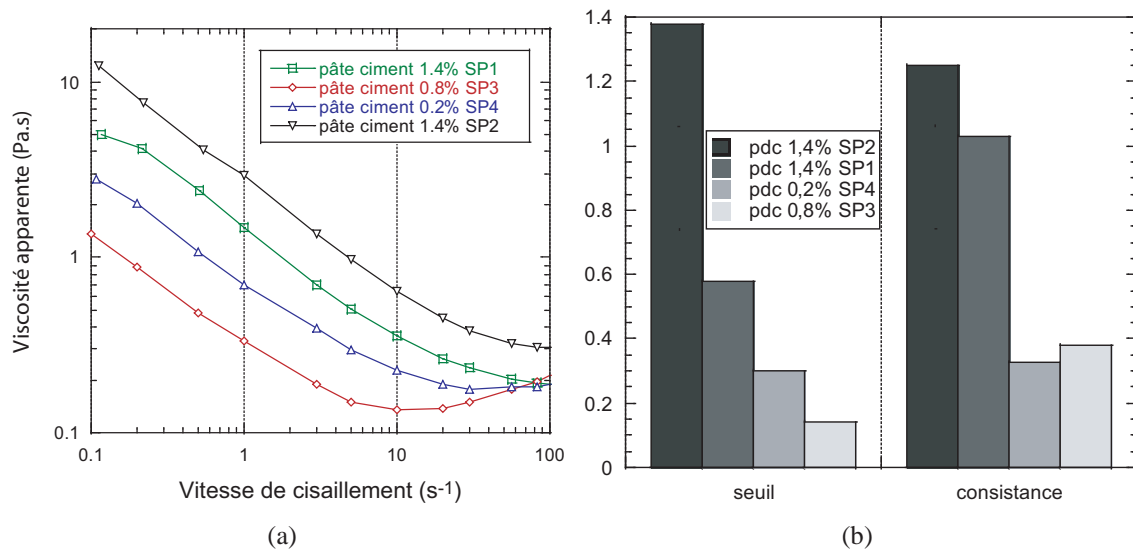


FIGURE 4.10 : Influence de la nature du superplastifiant : a- viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement, b- Identification des paramètres rhéologiques par Herschel-Bulkley.

à partir de la loi d'Herschel-Bulkley et le seuil de contrainte est pris égal à la contrainte pour un cisaillement de $0,15 \text{ s}^{-1}$. Les résultats de la Figure 4.10 (a et b) montrent que les seuils et consistances des pâtes de ciment dépendent fortement de la nature du polymère. Le SP2 est le produit qui donne les grandeurs les plus élevées ensuite viennent le SP1, le SP4 puis le SP3.

5.2 Analyses et discussions

5.2.1 Influence de la configuration structurale et de la chimie des polymères

Les caractéristiques structurales (degrés de polymérisation, poids moléculaire, longueurs et types de chaînes latérales) et chimiques (nature du groupe fonctionnel, affinité du ciment avec le groupement fonctionnel) de ces molécules organiques sont à prendre en considération pour comprendre l'efficacité de chaque type de polymère et son degré de dispersion (Flatt et Houst, 2001). Les superplastifiants utilisés d'origine industrielle différente contiennent des polymères dont les propriétés structurales et chimiques sont différentes. Cependant, les caractéristiques structurales des polymères utilisés restent confidentielles, il est alors difficile de faire une analyse précise des résultats si ce n'est une comparaison qualitative de l'efficacité de ces polymères. Toutefois, la littérature fournit une documentation assez suffisante pour comprendre certains phénomènes.

Tous les polymères étudiés sont composés soit d'une (pour les phosphonates) soit de plusieurs (pour les polycarboxylates) chaînes latérales de polyéthylène oxyde, dont les longueurs et le poids moléculaire ne sont pas connus (*cf.* Annexe [A]). Mais il est trouvé en littérature que les polymères qui ont des longues chaînes latérales de polyéthylène oxyde, de faibles degrés de polymérisation ainsi qu'une grande quantité de groupes fonctionnels donnent un fort pouvoir de dispersion (Yamada *et al.*, 2000, Flatt et Houst

2001). De plus, les groupements fonctionnels sont de deux sortes : soit à bases phosphonates (PO_3^{2-}), soit à bases carboxylates (CO_2^-). La quantité d'ions du groupement fonctionnel n'est pas connue non plus. L'origine chimique du groupement fonctionnel (polynaphtalène sulfonique, polycarboxylate, *etc.*) est l'une des caractéristiques les plus importantes sur la fluidité. Plusieurs auteurs (Golaszewski et Szwabowski 2004, Yamada *et al.* 2000) ont montré que les polycarboxylates ont la meilleure efficacité de dispersion. Peng *et al.* (2005) montrent que l'adsorption de polycarboxylates génère des forces de répulsion stériques importantes au moyen des chaînes latérales du polymère. Cette efficacité de la dispersion provient principalement de la combinaison des forces répulsives stériques et électrostatiques agissant à la surface des particules. Par ailleurs, la répulsion de type stérique est moins influencée par l'hydratation du ciment ce qui permet de garder un meilleur maintien de la fluidité dans le temps par rapport à d'autres types de polymères qui n'agissent que par des répulsions électrostatiques seules. Kauppi *et al.* (2005) ont montré par la technique de mesures du Microscope à Force Atomique (AFM) que ce sont les chaînes greffées d'éthylène oxyde (EO) sur le groupement fonctionnel copolymère qui sont responsables de la répulsion stérique exercée par le superplastifiant dont la gamme de la répulsion se situe entre 1,5 et 5 nm et qui peut être reliée à la longueur des chaînes éthylènes oxydes. Andersen *et al.* (1988) et Bonen et Sarkar (1995) montrent aussi que la capacité d'adsorption des polymères sur les particules de ciment dépend du poids moléculaire des polynaphtalènes sulfonates, des polymères de façon générale, de la finesse du ciment et de la quantité de C_3A (Flatt et Houst, 2001) (*cf.* paragraphe 3.1.3 du Chapitre 1).

De plus, Planck et Hirsch (2007) ont montré par des mesures de potentiel zêta qu'il y a une meilleure adsorption d'un polymère, chargé négativement, sur des surfaces de particules à potentiel zêta positif alors qu'un potentiel zêta négatif ne permet pas l'adsorption du superplastifiant. Ainsi l'ettringite (AFt) qui montre un potentiel zêta fortement positif adsorbe la plus grande partie des polymères. Le monosulfoaluminate de calcium (AFm) et les C-S-H ont des potentiels négatifs plus faibles, donc une plus faible quantité de superplastifiant est adsorbée à leur surface. La portlandite et le gypse ont des potentiels négatifs ou proches de zéro, ils n'adsorbent pas du tout de superplastifiant (Figure 4.11). Ainsi un ciment contenant une forte teneur en C_3A et qui produit une grande quantité d'ettringite lors de son hydratation, aura tendance à consommer inutilement les polymères qui vont s'insérer dans les hydrates du C_3A (Feron *et al.*, 1997, Flatt et Houst, 2001). Ces résultats soulignent l'importance du choix du superplastifiant vis-à-vis de la viscosité requise au niveau de la pâte de ciment pour que le béton puisse acquérir la fluidité nécessaire. En particulier, la grande fluidité apportée par les polycarboxylates explique les faibles viscosités et seuils trouvés.

5.2.2 Effet sur le retard de prise

Certes, les superplastifiants dont le poids moléculaire est élevé induisent un potentiel zêta le plus négatif et améliorent ainsi l'adsorption du polymère et l'efficacité de la dispersion (Andersen *et al.*, 1988). Cependant, Yamada *et al.* (2000) montrent qu'une grande concentration du groupe fonctionnel ionique retarde la prise du ciment. Il apparaît que la grande dispersion apportée par les superplastifiants peut avoir des effets néfastes sur

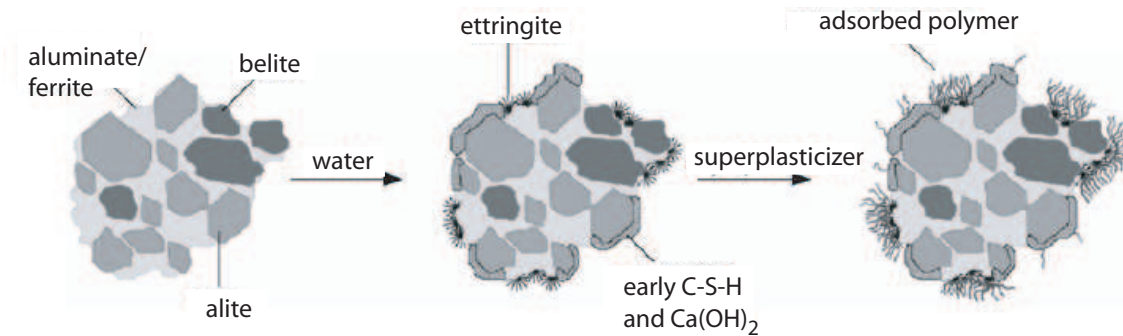


FIGURE 4.11 : Représentation schématique montrant la distribution de l'adsorption du polymère sur les surfaces des phases hydratées du clinker, d'après (Planck et Hirsch, 2007).

l'hydratation et sur le retard de prise du ciment.

6 Effet de la répartition granulométrique et de l'optimum granulaire

6.1 Résultats expérimentaux

L'étude de l'influence du dosage en superplastifiant est effectuée à l'aide du rhéomètre à cylindres coaxiaux. Les variations de la formulation des pâtes concernent la substitution et l'addition de 10% de la masse de ciment par des fillers minéraux de différentes natures par rapport à la pâte de référence constituée de ciment seul. Des substitutions simultanées par 10% de fumée de silice et 20% de filler calcaire ont aussi été effectuées sur pâte de ciment et micromortier dont les formulations sont à l'Annexe [A]. Toutes les suspensions ont été adjuvantées avec un même dosage en superplastifiant, soit 1,4% de SP1.

Des gâchées de micromortier sont aussi étudiées avec diverses substitutions et variations de la nature et du dosage en superplastifiant. Par rapport à la pâte de ciment, le micromortier intègre les particules fines des sables et des gravillons de tailles inférieures à 315 μm .

Les viscosités apparentes sont celles issues de la procédure de montée / descente en cisaillement croissant effectués au rhéomètre à cylindres coaxiaux. Les valeurs sont prises au dernier cycle de montée / descente à la vitesse de cisaillement de 20s^{-1} qui correspond d'après Roussel (2006) à la vitesse que subit une pâte de ciment dans un béton autoplaçant lors de sa mise en place dans les coffrages.

La Figure 4.12 montre que la substitution de 10% au ciment de la fumée de silice, de la craie, de la cendre volante et du filler calcaire entraîne des viscosités apparentes plus faibles que celle de la pâte de référence, alors que dans le cas des substitutions des deux fillers silico-calcaires (tailles approximatives de 70 et 30 μm), la viscosité apparente est comparable à celle du ciment seul. De façon générale, l'addition de fillers et l'introduction des fines des sables, comme dans l'exemple des formulations de micromortiers, développent des viscosités plus élevées que celle de la pâte de référence sauf pour l'addi-

tion de fumée de silice.

Par ailleurs, un nouveau résultat ici est celui des pâtes binaires formulées à partir d'une substitution de 10% en fumée de silice et de 20% en filler calcaire. Pour tous types de superplastifiants, les remplacements de 30% de ciment par de la fumée de silice et d'un filler calcaire donnent des viscosités plus faibles que celle de la pâte de ciment de référence.

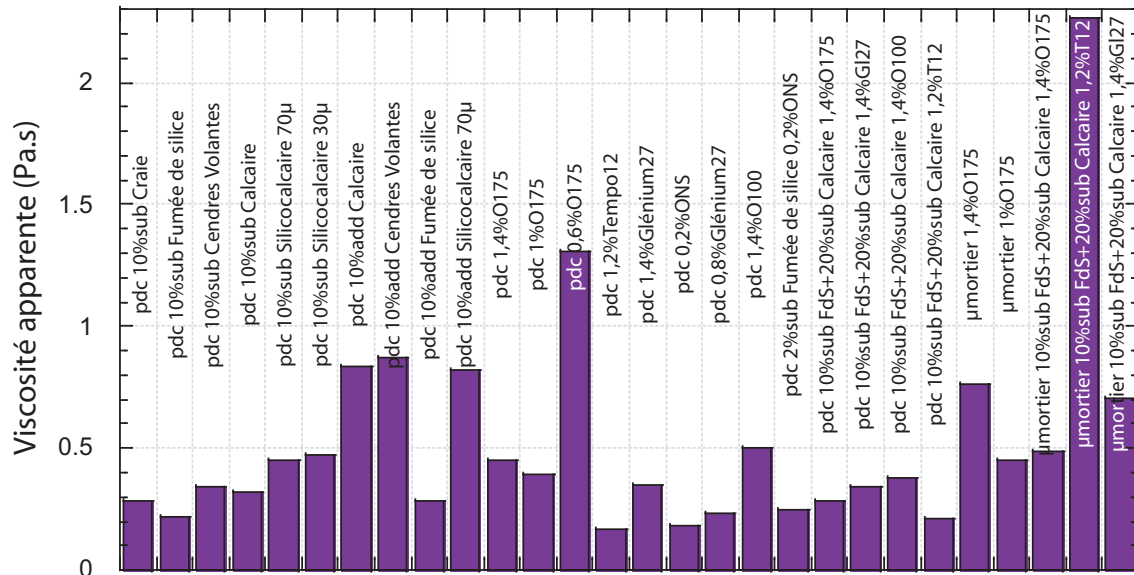


FIGURE 4.12 : Viscosité apparente à 20 s^{-1} pour des pâtes et micromortiers avec substitution et addition de fillers et différentes adjuvantations.

6.2 Analyses et discussions

Plusieurs explications liées aux caractéristiques physico-chimiques des fillers peuvent être la cause d'une modification rhéologique.

6.2.1 Influence des propriétés physico-chimiques des fillers minéraux

Les résultats montrent d'une part un effet rhéo-fluidifiant de la fumée de silice car la viscosité apparente est la plus basse non seulement lorsqu'elle est en substitution et mais encore lorsqu'elle est en addition au ciment. Cet effet a déjà été cité en littérature (Cyr, 1999).

Dans le cas de la substitution des fillers minéraux au ciment la viscosité apparente diminue. Plusieurs explications peuvent être avancées. Les propriétés de surface, la granulométrie, la surface spécifique, le dosage de substitution ou encore la nature chimique des fillers, plus ou moins cohésives et qui font intervenir des forces inter-particulaires électrostatiques, peuvent être impliquées.

La surface spécifique des grains est l'un des facteurs qui conditionne la demande en eau nécessaire à la fluidité. Lorsque la surface spécifique est faible, moins d'eau est nécessaire pour mouiller les grains et obtenir une grande fluidité (Neville, 2000). (Bonen et

Sarkar, 1995) montrent que la finesse des particules de ciment ou de fillers minéraux améliore l'efficacité de l'adsorption du superplastifiant. Les surfaces spécifiques conformes à chaque type de filler sont données à l'Annexe [A]. Le filler silico-calcaire, le filler calcaire et la cendre volante ont des surfaces spécifiques inférieures à celle du ciment alors que la craie et la fumée de silice ont des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées. Lorsque le remplacement du ciment par des fillers de surfaces spécifiques inférieures induit des faibles viscosités de pâtes, cela permet d'envisager une diminution de l'eau dans le mélange ou de la teneur en superplastifiant car la demande est plus faible pour le filler que pour le ciment. Si on considère des pourcentages de substitutions plus élevés, il est possible d'atteindre encore un meilleur gain économique. Il peut apparaître que la grande surface spécifique de la fumée de silice ou de la craie puisse exiger une demande en eau supérieure à celle du ciment. Or, ce n'est pas le cas d'après les résultats de viscosités.

D'autres paramètres physiques sont alors mis en jeu. Par exemple, l'amélioration de la distribution granulaire par l'ajout de fines qui viennent remplir les vides inter-granulaires et contribuer à la continuité du réseau solide ou à l'obtention d'un optimum granulaire. Ferraris *et al.* (2001) ont montré l'effet bénéfique de la taille de particules de cendres volantes sur la diminution de la viscosité et du seuil de contrainte surtout pour les cendres volantes les plus fines ($3 \mu\text{m}$). Plus la finesse de la particule est élevée, plus celle-ci tend à jouer un effet de remplissage des vides inter-granulaires et à contribuer à la continuité du spectre granulaire qui est un facteur favorable à une meilleure distribution de taille granulaire et donc à une meilleure maniabilité de la suspension. Toutefois, pour ces particules micrométriques les forces d'interactions colloïdales sont très élevées. La cohésion inter-particulaire est considérable et peut engendrer un seuil de contrainte conséquent si la quantité de superplastifiant n'est pas suffisante pour défloculer ces particules qui préférentiellement forment des structures agglomérées. Cela peut être le cas de la fumée de silice ($0,1 \mu\text{m}$) qui est encore plus fine.

Par ailleurs, Gallias *et al.* (2000) montrent que la surface spécifique des particules est un paramètre important pour évaluer la demande en eau des suspensions, mais que cela n'est pas suffisant devant la morphologie (forme et texture) des particules. Les particules de formes irrégulières requièrent de deux à quatre fois plus d'eau que les particules sphériques. Donc, l'état de surface et la morphologie du filler (sphérique, concassé, *etc.*) sont aussi des facteurs importants à prendre en considération. Dans le cas de nos matériaux, les fillers calcaires et silico-calcaires ainsi que la craie sont issus du broyage de roches : leur surface anguleuse irrégulière est comparable à celle du ciment provenant du clinker broyé. Par contre, la fumée de silice et la cendre volante issues des fumées des centrales thermiques sont de formes sphériques (*cf.* Annexe [A]). La morphologie de ces deux dernières explique alors le meilleur gain de fluidité qui s'opère en leur présence. Bouzoubaâ et Lachemi (2001) et Chang (2004) ont montré que la viscosité des suspensions contenant de la cendre volante diminuait du fait de la forme sphérique des particules. En effet, les particules de formes arrondies améliorent la compacité du mélange granulaire en diminuant le volume des vides et contribuent ainsi positivement à la fluidité. Par contre, des grains de texture rugueuse et de forme anguleuse ou allongée requièrent une plus grande quantité de pâte pour pouvoir fluidifier le matériau. C'est le cas du filler calcaire, de la craie et des fillers silico-calcaires. La morphologie de ces fillers n'est donc pas la seule caractéristique qui induise une diminution de la viscosité de la suspension. D'autres facteurs

comme la nature chimique des fillers, différente de celle du ciment pourrait intervenir.

La distribution granulaire du filler, plus ou moins étalée, permet de remplir les vides intergranulaires. Elle est un facteur favorable à la maniabilité de la suspension. Gallias *et al.* (2000) montrent qu'accroître la distribution de la taille des particules (distribution plus étalée) entraîne un meilleur compactage (optimum granulaire) et une demande en eau moindre pour une grande fluidité. Sakai *et al.* (1997) ont montré ce même effet en fonction de la taille des particules pour des fillers calcaires : l'optimum de taille a été trouvé à 18 μm . Toutefois, la taille optimale des fillers correspondant à la meilleure fluidité dépendait de la nature et de la physico-chimie de toutes les particules du mélange.

L'ajout de filler permet de diminuer la quantité d'eau. La craie et les fillers calcaires et silico-calcaires utilisées requièrent moins d'eau alors que la fumée de silice de par sa grande surface spécifique et sa nature pouzzolanique requière plus d'eau. La cendre volante est certes pouzzolanique mais elle ne réagit pas dès les premiers instants de l'hydratation. Zhu et Gibbs (2004) ont aussi montré que la demande en superplastifiant de la craie et du filler calcaire était inférieure à celle du ciment, indépendamment de leur finesse ou de leur état de surface. Plusieurs auteurs trouvent un résultat identique mais ce n'est pas général à tous les types de fillers calcaires. En effet, la nature minéralogique du filler calcaire et les impuretés peuvent modifier la rhéologie. Nehdi (2000) par exemple a montré que le filler calcaire peut à l'inverse mener à une perte d'ouvrabilité si ce dernier contient une quantité importante de MgO. Surtout s'il est employé avec un superplastifiant de nature polyacrylate, une quantité élevée de MgO peut inhiber l'action dispersante du superplastifiant et causer une augmentation de la viscosité.

6.2.2 Influence de l'ajout des fines des sables dans la pâte de ciment

Les résultats montrent que l'ajout des fines des sables augmente la viscosité des suspensions de micromortiers. Il faut préciser que l'ajout des inclusions de sables dans la pâte augmente la concentration de la fraction volumique solide, qui passe d'environ 47% à 57%. D'après Toutou *et al.* (2003), l'ajout de sable dans une pâte de ciment augmente les valeurs de seuil à condition que la concentration granulaire soit assez élevée. La taille des particules de sables, leur forme (granulats roulés ou concassés) ainsi que leur étendue granulaire peut modifier les paramètres rhéologiques des suspensions. Si l'on se réfère au modèle de viscosité proposé par Krieger-Dougherty (1972), non seulement la fraction volumique granulaire mais encore la forme des grains peut intervenir, entre autre, sur l'organisation spatiale des grains, et par conséquent, sur la concentration volumique solide maximale, qui est un paramètre du modèle (Toutou *et al.*, 2003).

Une autre explication peut aussi s'ajouter à l'effet de l'augmentation de la viscosité lors du passage d'une pâte de ciment à un micromortier. Une partie du polymère est probablement adsorbée sur la surface des fines des sables. Maruya *et al.* (2006) ont montré que les fines des sables et des gravillons sont aussi consommatrices d'une partie du superplastifiant à leur surface, même si leurs surfaces spécifiques sont globalement plus faibles que celles du ciment. Il est donc possible qu'une partie du superplastifiant ait été adsorbée à la surface des grains très fins ajoutés dans la pâte de ciment et provenant du sable et des gravillons. De plus, l'étendue granulaire de ces fines micrométriques de tailles allant de quelques microns à 315 μm ainsi que leur finesse augmentent l'adsorption du superplasti-

fiant. Ce résultat souligne l'importance pour certains adjuvants organiques de reconsidérer l'adjuvantation d'une suspension lors du passage d'une échelle granulométrique à une autre, pour obtenir la fluidité maximale et aussi l'importance du choix du superplastifiant pour acquérir un béton autoplaçant.

6.2.3 Effet de la fraction volumique granulaire

La fraction volumique granulaire peut être un facteur important conformément à la loi de Krieger-Dougherty. De façon traditionnelle en Génie Civil, lors de la formulation d'un béton, le remplacement du ciment par des ajouts minéraux se fait toujours en masse, c'est ce qui a motivé le choix de faire des substitutions massiques et non volumiques. Cependant, ces substitutions massiques peuvent entraîner des variations de fractions volumiques granulaires puisque les masses volumiques des différents types de minéraux sont légèrement différentes les uns des autres. Conformément à la loi sur la viscosité de Krieger-Dougherty (1972) (cf. paragraphe 2 du Chapitre 1), même pour de faibles variations de la fraction volumique granulaire, les retombées peuvent être importantes sur l'augmentation de la viscosité des suspensions.

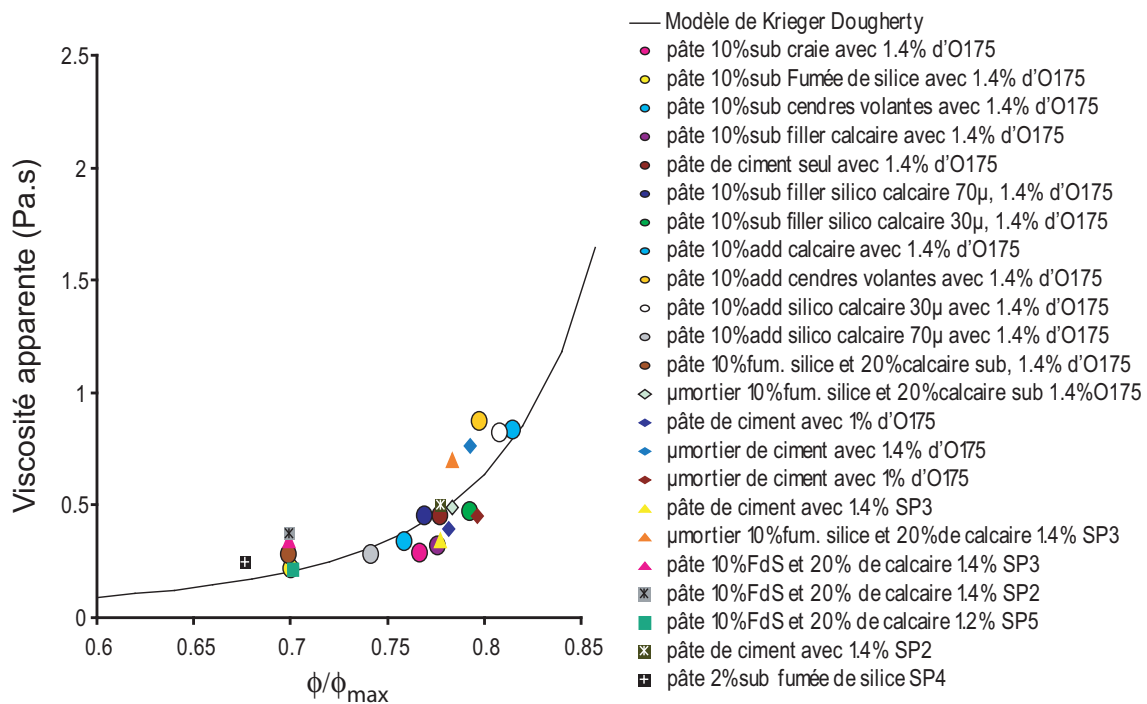


FIGURE 4.13 : Viscosité apparente en fonction de ϕ/ϕ_{\max} pour tous types de formulations de pâtes de ciment et de micromortiers.

Pour se rendre à l'évidence d'une telle influence de la fraction volumique granulaire, nous traçons la viscosité apparente prise à $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ (sur les rhéogrammes obtenus en cisaillement de Couette) de toutes les suspensions testées en fonction du rapport ϕ/ϕ_{\max} (rapport de la fraction volumique granulaire sur la fraction volumique maximale). La fraction volumique solide maximale est déterminée à partir du logiciel René LCPC qui

fournit la porosité du squelette granulaire en fonction des distributions granulaires des éléments solides introduits dans le mélange.

Finalement, toutes les pâtes et tous les micromortiers formulés avec des substitutions et des additions de fillers de différentes natures et adjuvants avec des superplastifiants de différentes natures suivent la courbe d'évolution de Krieger-Dougherty (Figure 4.13). Cela confirme bien la relation générale de Krieger-Dougherty (*cf.* paragraphe 2 du Chapitre 1) qui relie la viscosité apparente de la phase fluide suspendante et la fraction volumique granulaire réduite (ϕ/ϕ_{\max}) à la viscosité de l'ensemble du mélange.

Ce résultat permet de rendre compte de l'importance de la compacité du mélange sur la fluidité des pâtes et des micromortiers et de déterminer quelles sont les formulations intéressantes pour les propriétés rhéologiques du béton recherché. L'obtention de la compacité maximale permet de réduire la quantité d'eau ou la quantité de superplastifiant.

Avec deux conditions réunies sur la fluidité (par la viscosité à 20 s^{-1}) et sur la stabilité des phases suspendantes (par les mesures de seuils effectuées précédemment et d'après le critère de stabilité (*cf.* paragraphe 2.2.1), il est possible d'estimer une formulation du béton où la fluidité maximale et la stabilité suffisante du béton sont optimisées.

Il aurait été intéressant de considérer une fraction volumique d'unité structurelle tenant compte des effets de forme et de surface des grains sur la viscosité et aussi sur le seuil. Un tel travail fait l'objet de recherches au Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (LMSGC).

6.2.4 L'optimum granulaire

À partir du logiciel "René-LCPC" (*cf.* paragraphe 3.1.2 du Chapitre 1), la fraction volumique solide maximale a été déterminée pour des mélanges granulaires composés de ciment et de différents types de fillers en faisant des substitutions du ciment de 0 à 100% par les fillers. La Figure 4.14 représente les optima granulaires des mélanges pour chaque type de filler. La fumée de silice et la cendre volante permettent toutes deux d'améliorer la compacité du mélange (fraction volumique solide croissante). L'optimum atteint pour la fumée de silice se trouve aux environs de 35% de substitution au ciment, mais une faible substitution de 5% permet tout de même d'améliorer grandement la compacité du mélange. Pour la cendre volante et le filler calcaire, la compacité augmente avec le pourcentage de substitution sans atteindre un optimum. Pour la craie, l'optimum se situe à 35% de substitution, et pour le filler silico-calcaire à 15%.

6.3 En conclusion

D'une part, les mesures de seuils de contrainte évalués par plusieurs méthodes d'essais montrent qu'un dosage en superplastifiant supérieur à la limite de saturation permet d'augmenter la fluidité des pâtes (seuils faibles) mais peut aussi engendrer leur instabilité (ressuage) et par là même l'instabilité du béton (ségrégation). Par contre, un faible dosage en superplastifiant inférieur à la limite de saturation permet de gagner en stabilité mais non pas en fluidité maximale du béton.

D'autre part, concernant les différentes méthodes d'essais, il est plus qu'essentiel de tenir compte des conditions et des procédures expérimentales auxquelles sont soumises

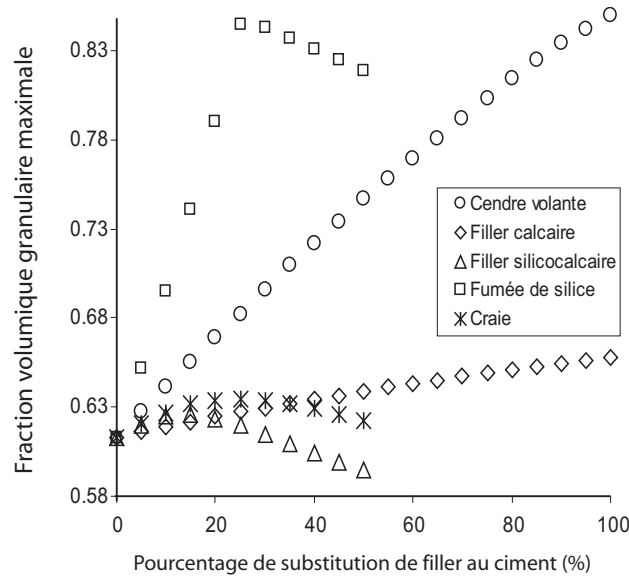


FIGURE 4.14 : Optimum granulaire des fillers minéraux utilisés en fonction du pourcentage de substitution filler-ciment sous “René LCPC”.

les suspensions granulaires, lors de l'évaluation du seuil de contrainte. Le caractère intrinsèque du seuil est certes perdu car sa corrélation avec des grandeurs mesurées dépend de la méthode de mesure : de l'histoire du cisaillement qui influe sur l'état de structuration des particules de ciment, des tensions superficielles qui interviennent aussi entre le dispositif expérimental et la suspension, et des effets d'inertie qui peuvent varier d'un essai à l'autre. Ces méthodes de mesures sont certes celles couramment utilisées mais il faut savoir qu'il existe un moyen de déterminer les paramètres intrinsèques rhéologiques d'une suspension sans que le dispositif, le rhéomètre ou la méthode de mesure interfère (récente étude de Christophe Lanos).

Concernant les pâtes cimentaires dont il a été substitué des fillers minéraux à une partie du ciment, la rhéologie des suspensions dépend principalement de la nature physico-chimique des fillers, à savoir de leur surface spécifique, de leur distribution granulaire sur la continuité du réseau solide, de leur morphologie (état de surface et forme) ainsi que de leur affinité chimique avec le superplastifiant. Il a été montré que :

- les fillers calcaires et silico-calcaires augmentent la fluidité (seuils et viscosités faibles) des suspensions et permettent de diminuer la quantité d'eau. L'amélioration de la rhéologie par ces deux fillers n'est pas due à leur finesse (supérieure à celle du ciment), ni à leur morphologie (différentes formes irrégulières et rugueuses par le broyage) mais pourrait s'expliquer par leur réactivité avec l'eau ou leur affinité chimique vis-à-vis de l'adsorption du superplastifiant ;
- la cendre volante permet de diminuer la quantité d'eau et la fluidité des suspensions, du fait de sa sphéricité ;
- la fumée de silice quant à elle diminue la viscosité du fait de sa sphéricité et de l'effet de remplissage grâce à sa finesse, qui améliore la continuité de la distribution granulaire.

Concernant les fillers calcaires et silico-calcaires, leur taille moyenne est proche de celle du ciment et intermédiaire entre la classe granulaire du ciment et celle des fines du sable (voir distributions granulaires à l'Annexe [A]), ainsi que leur nature inerte permettent de les utiliser en remplacement du ciment pour contribuer à la continuité du spectre granulaire entre la pâte de ciment et les sables et limiter l'exothermie de la réaction d'hydratation (voir la différence des indices d'activation à l'Annexe [A]). Les CEM II qui contiennent entre 6 et 35% de filler calcaire peuvent en effet développer des résistances mécaniques équivalentes au CEM I.

7 Mesure de la thixotropie des suspensions

7.1 Introduction

La thixotropie est un phénomène réversible dépendant du cisaillement et du temps. C'est la propriété de certains matériaux qui se fluidifient lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement constant et se restructurent suite à un temps de repos. Cependant, pour les matériaux cimentaires, des processus physico-chimiques d'hydratation liés à l'hydraulicité du ciment sont à l'origine des phénomènes de gonflement et de retrait au jeune âge, font évoluer la microstructure et participent à son vieillissement (phénomène irréversible). Toutefois, Jarny *et al.* (2005) ont montré par des méthodes rhéométriques par IRM que le processus de floculation-défloculation domine du moins sur une courte période dès les premiers instants (environ 30 minutes après fabrication) de la pâte cimentaire. Ensuite, le processus d'hydratation domine menant à une évolution irréversible du comportement du fluide.

D'un point de vue macroscopique, la thixotropie des matériaux cimentaires concerne particulièrement les bétons autoplaçants à l'état frais (Assaad *et al.*, 2003). Roussel expose les différentes problématiques rencontrées sur chantier et qui sont liées à la thixotropie des bétons autoplaçants (Roussel, 2006). Indépendamment de la vitesse de coulée du béton ou de la quantité d'armatures dans le coffrage, ces bétons très fluides impliquent des pressions hydrostatiques latérales très élevées sur les coffrages de voiles verticaux par exemple lors de la mise en place du béton. Cependant, la thixotropie de ces bétons, chargés en particules fines, du fait d'un volume de pâte élevé est relativement importante pour permettre au béton de se figer à la fin du coulage (au repos) et de supporter la charge du béton qui se trouve au-dessus sans augmenter les pressions latérales sur les parois du coffrage (Ovarlez et Roussel, 2006). La nature des constituants et la formulation du béton constitue donc un facteur déterminant sur l'intensité des pressions. Il apparaît qu'un surdosage en superplastifiant retarde la prise et augmente sensiblement les pressions hydrostatiques sur les coffrages (PN B@P 2004), (Toutou *et al.*, 2005). Une autre application touchant à la thixotropie des bétons autoplaçants sur chantier concerne le problème des multi-couches. Durant la mise en place du béton autoplaçant, lorsqu'une première couche de béton est coulée, celle-ci a le temps de se structurer avant le coulage d'une deuxième couche. Si le béton a eu le temps de bien se structurer et que son seuil de contrainte apparent devient supérieur à une valeur critique, les deux couches de béton ne pourront pas adhérer. Comme les bétons autoplaçants ne sont pas vibrés sur chantier, cela crée une interface peu

résistante entre les deux couches. Des essais de flexion trois points ont montré une perte de 40% des résistances (Coussot et Roussel, 2006 b). Par ailleurs, le caractère thixotrope des bétons autoplaçants permet de limiter la sédimentation des granulats les plus lourds à la fin de la mise en oeuvre, car la pâte de ciment thixotrope se restructure au repos et son seuil de contrainte apparent augmente suffisamment pour empêcher le tassement des granulats (Roussel, 2006 a).

D'un point de vue microscopique, la thixotropie des matériaux cimentaires dépend des interactions colloïdales pouvant intervenir pour des particules micro et nanométriques dépendamment de leur nature et de leur polarité. La polarité des particules se voit modifiée par la présence des polymères des adjuvants qui s'adsorbent à la surface des grains et modifient le potentiel zêta des grains de ciment (Daoud et William, 1995), perturbant ainsi le caractère thixotrope des particules de ciment. Ainsi d'infimes modifications des propriétés physico-chimiques des éléments constitutifs du béton et de leurs teneurs peuvent avoir des conséquences considérables sur les propriétés rhéologiques et les comportements microscopiques et macroscopiques des bétons. Une procédure de caractérisation des propriétés de thixotropie a donc été réalisée pour étudier l'influence des fillers minéraux et du superplastifiant sur la capacité de restructuration des pâtes et des micromortiers, après un cisaillement plus ou moins élevé.

7.1.1 Techniques existantes de caractérisation de la thixotropie

Plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser la thixotropie d'un matériau. Puisque la thixotropie est un comportement dépendant du cisaillement et du temps, il est préférable de maintenir l'un des deux facteurs constants (le cisaillement) et d'observer l'évolution de la structure en fonction du temps. La méthode anciennement répandue est le "loop-test" qui consiste à effectuer des cycles de montée / descente en rampe de cisaillements croissants et à mesurer l'aire comprise entre les courbes d'écoulement. La boucle d'hystérésis obtenue entre les courbes d'écoulement à vitesse de déformation imposée croissante et décroissante caractérise la déstructuration thixotrope et la structuration en phase descendante. Or, selon Wallevik et Nielson (1998) l'énergie nécessaire pour déstructurer le matériau dépend du volume du matériau testé. Cette mesure arbitraire de l'aire ne donne pas une représentativité des propriétés intrinsèques du matériau car elle dépend de l'histoire du cisaillement (la gamme des vitesses de cisaillements balayés et le rhéomètre) (Banfill et Saunders, 1981) et du degré de dispersion (temps mis pour les parcourir) (Bouton *et al.*, 1996). Struble et Huagang (2002) et Winnefeld (2002) utilisent une méthode dynamique pour mesurer la structuration. Le matériau est sujet à des oscillations d'amplitudes de déformations, donc à des oscillations de contraintes de cisaillement dont l'amplitude n'induit pas une déstructuration du matériau et permet ainsi de suivre l'évolution de la structuration dans le domaine viscoélastique. Dans ce domaine viscoélastique, il existe une relation linéaire entre la déformation et la contrainte, ce qui veut dire que le matériau se comporte de façon élastique. Tant que le matériau se trouve dans ce domaine, il est possible de mesurer un degré de structuration sans détruire la structure du matériau.

Suivant les problématiques sur chantier citées plus haut, ce qui importe le plus dans l'évaluation de la thixotropie est la restructuration c'est-à-dire ce qui se passe au repos et comment augmente le seuil de contrainte apparent (Roussel, 2006). Billberg (2006)

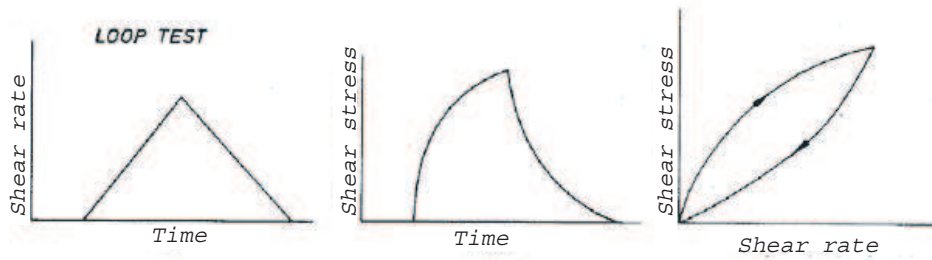


FIGURE 4.15 : Le principe du “loop-test” par Barnes *et al.* (1989).

a développé récemment une méthode de mesure de la vitesse d’augmentation du seuil de contrainte apparent au repos pour les bétons autoplaçants. Les mesures sont effectuées avec un rhéomètre qui tourne lentement. Les contraintes de cisaillement statiques et dynamiques sont mesurées dans le but de pouvoir distinguer la floculation réversible (thixotropie) de l’évolution irréversible (vieillesse). (Ovarlez et Roussel, 2006) utilisent aussi cette méthode et classifient la thixotropie d’un BAP par un taux de floculation A_{thix} . Le béton n’est pas thixotrope si A_{thix} est inférieur à 0,1 Pa/s, est thixotrope entre 0,1 et 0,5 Pa/s, et est très thixotrope pour des taux supérieurs à 0,5 Pa/s (Roussel 2006).

Ghezal et Khayat (2003) ont réalisé le même type de mesures de la thixotropie en examinant le comportement de la contrainte de cisaillement en fonction du temps à un taux de cisaillement constant. Mais on peut constater qu’il y a un inconvénient dans cette

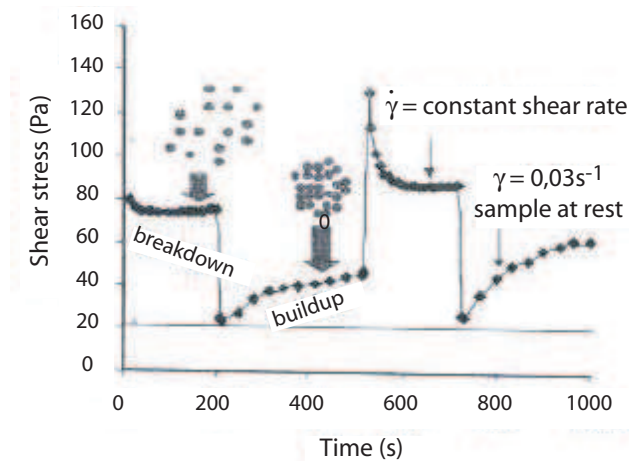


FIGURE 4.16 : Méthode de caractérisation de la thixotropie, d’après (Ghezal et Khayat, 1996).

procédure. Ces auteurs ont mesuré la reprise de thixotropie en utilisant un faible gradient de vitesse constante ($0,03 s^{-1}$), alors que ce cisaillement va s’opposer à la restructuration thixotrope. L’état dans lequel se trouve le matériau n’est pas vraiment l’état de repos.

7.1.2 Procédure expérimentale de mesure de la thixotropie à l'état transitoire

La méthodologie utilisée pour caractériser la thixotropie réside dans le suivi de l'évolution de la viscosité apparente dans le temps suite à des cisaillements constants, suivis d'un temps de repos modélisé par des oscillations de très faibles amplitudes et fréquences d'oscillations, qui sont comprises dans le domaine élastique du matériau. Ainsi au lieu d'imposer un cisaillement permanent, un balayage en fonction sinusoïdale de très faible amplitude est appliqué.

L'appareil utilisé est le Rheologica *STRESSTECH* (système rotatif à cylindres coaxiaux et à contraintes imposées) préalablement présenté (cf. paragraphe 2.1.1). Toutes les mesures sont maintenues à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ grâce au rhéomètre calorifugé. Les suspensions concernées par cette étude sont les pâtes et les micromortiers, échelles du matériau acceptables dans l'entrefer de 2 mm du rhéomètre. La suspension

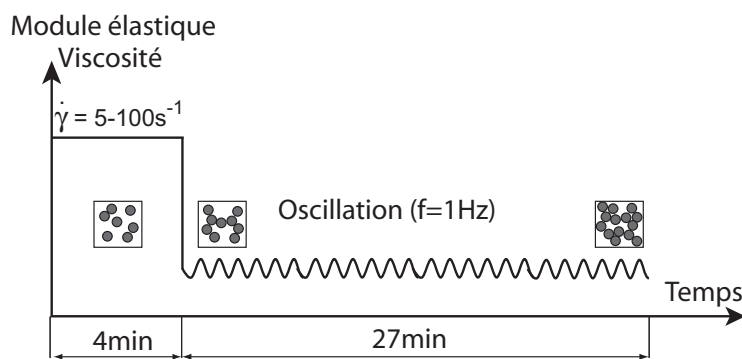


FIGURE 4.17 : Schéma du protocole de mesure de la thixotropie.

est soumise à une sollicitation temporelle, divisée en deux temps, durant laquelle elle suit différents modes de cisaillement et d'oscillation. Pour suivre l'évolution de la restructuration des suspensions cimentaires au repos après avoir subi un cisaillement permanent, nous procédons en 2 étapes successives (Figure 4.17) :

Étape 1 : un pré-cisaillement avec application d'une déstructuration permanente pendant 4 min à une vitesse de cisaillement imposée à $\dot{\gamma} = 5$ ou 100s^{-1} . Dans cette phase, les particules de ciment subissent une faible ou forte déstructuration. Les agrégats de particules de ciment qui sont de tailles importantes sont ainsi déstructurés, permettant d'amener le fluide dans un état de structuration de référence approximativement identique, d'un point de vue mécanique, pour tous les échantillons. L'emploi de cette phase améliore la reproductibilité des essais grâce à un cisaillement identique de l'échantillon après mise en place de la géométrie de mesure.

Étape 2 : oscillations autour d'une déformation imposée à 0,1 et à une fréquence de 1 Hz pendant environ 30 min. Cette étape permet d'obtenir un suivi du module élastique au repos correspondant à l'évolution de la restructuration. La valeur de la déformation de 0,1 a été préétablie en imposant des oscillations de contraintes à la suspension considérée à la fréquence de 1 Hz. L'amplitude de déformation correspond au domaine visco-élastique dans lequel la suspension ne subit pas ou très peu de déstructuration. Ce chargement simule la période de repos. La pente

de la courbe du module élastique représentant l'évolution de l'état de structuration sera discutée.

Le module élastique G' représente la réponse élastique (réversible) du matériau et le module G'' représente la réponse visqueuse (irréversible).

7.2 Influence de la fraction volumique granulaire

La première étude est portée sur l'influence de la fraction volumique solide sur le temps caractéristique de structuration des suspensions.

7.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure 4.18 représente l'évolution du module élastique G' dans l'étape 2 de la procédure après un pré-cisaillement de 5 et 100 s^{-1} pour diverses formulations de pâtes et de micromortiers avec addition et substitution du ciment par des fillers et pour un dosage de 1,4% de SP1 et de 1,4% de SP2. Le module élastique G' dans la phase 2 croît de manière permanente et ne semble pas atteindre un état stationnaire. La vitesse de restructuration des suspensions est visiblement quasi-identique entre les différentes suspensions.

7.2.2 Analyses et discussions

Phénomènes physiques L'absence de l'état stationnaire à faible vitesse de cisaillement dans l'étape 2 est attribuée d'une part à la structuration de la pâte du fait de son caractère thixotrope et d'autre part à la réaction d'hydratation comme souvent reportée en littérature (Banfill, 1992). Toutefois, les mesures se font dès les premiers instants, juste après le malaxage. Lors du contact entre le ciment et l'eau, la dissolution des anhydres est enclenchée mais la réaction d'hydratation n'est pas assez avancée pour pouvoir déceler une forte formation de cristaux d'hydrates au moins après 1h en absence d'adjuvant organique, et après 3h en présence d'adjuvant organique, du fait du retard de prise.

Dans le cas général, le caractère thixotrope d'une suspension augmente avec la finesse du grain, surtout si la taille de celui-ci est de l'ordre du micron. Suite à une déstructuration sous cisaillement, une suspension peut se restructurer si les particules en mouvement retombent dans leur puits de potentiel (DLVO)(3.1.3). Cependant, cela dépend aussi des propriétés physico-chimiques du filler. Si les particules sont colloïdales (taille de l'ordre ou inférieure au μm), le moteur du mouvement relatif peut être aussi bien un cisaillement (structuration d'origine mécanique aux faibles oscillations) que le mouvement Brownien. A l'état stationnaire, il s'établit un équilibre entre les contraintes Browniennes et/ou visqueuses et les forces colloïdales.

Les particules les plus petites sont les plus aptes à se restructurer. On peut noter que les oscillations autour de l'amplitude de 0,1 (étape 2) correspondent en réalité à un faible cisaillement de 0,6 s^{-1} . Le béton subit une forme de structuration sous cisaillement lent.

Action du superplastifiant sur les interactions colloïdales La présence du superplastifiant dans la suspension devrait jouer un rôle non négligeable sur la thixotropie, car si

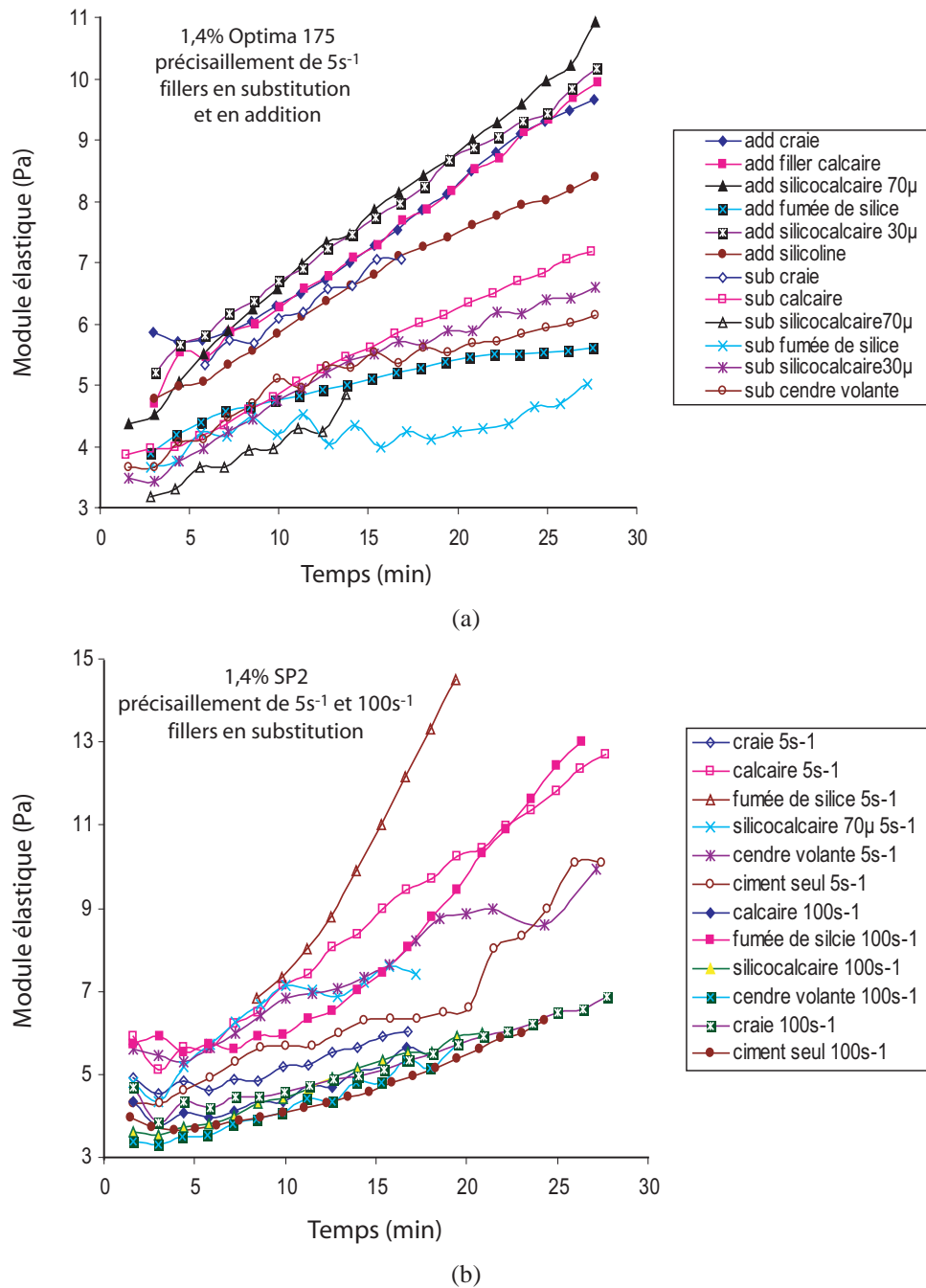


FIGURE 4.18 : Évolution du module élastique des suspensions de pâtes et de micromor-tiers adju-vantées avec 1,4% de SP1 (a) et 1,4% de SP2 (b) (pré-cisaillements de 5 et 100 s⁻¹).

les forces électrostatiques et/ou stériques répulsives entre particules de ciment induites par les polymères adsorbés, sont plus grandes que les forces de re-cohésion de natures colloïdales, la restructuration est empêchée. Plusieurs paramètres physico-chimiques entrent en jeu :

- si l'affinité chimique entre particules et polymères est suffisante et que la quantité de polymère est suffisante pour défloculer les particules, la restructuration semble alors plus difficile. Si la quantité de polymère n'est pas suffisante, la vitesse de restructuration dépendra de l'intensité des interactions colloïdales de l'ensemble des particules. La surface spécifique est alors mise en jeu.
- si la surface spécifique est assez élevée pour attirer les polymères et que la quantité de superplastifiant est suffisante pour défloculer les grains, la vitesse de restructuration est probablement faible. Mais si la surface spécifique est élevée et si la quantité de polymère n'est pas suffisante pour défloculer les grains, les interactions colloïdales de ces particules peuvent être élevées, ce qui peut augmenter la vitesse de restructuration.

Vitesse et temps caractéristique de structuration Le modèle de thixotropie de Roussel (2006) s'écrit :

$$\tau = \tau_{00}(1 + \lambda) + \mu_p \dot{\gamma} \quad (4.7)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{T} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (4.8)$$

avec

$$\lambda = \frac{t}{T} + \lambda_0$$

Au repos, la vitesse de cisaillement est nulle et l'évolution du seuil apparent $\tau_0(t)$ s'écrit comme :

$$\tau_0(t) = \tau_{00} \left(A + \frac{1}{T} \right) = \tau_{00} + A_{thix} t \quad (4.9)$$

Avec λ , un paramètre de structuration, $\alpha \lambda \dot{\gamma}$ un terme de déstructuration, T , le temps caractéristique de restructuration, τ_{00} , le seuil de contrainte dans le régime permanent, A_{thix} , la vitesse de structuration et τ_0 , le seuil de contrainte apparent.

Lorsque le temps de repos est égal au temps caractéristique de structuration T , le seuil de contrainte apparent τ_0 est égal à deux fois le seuil de contrainte dynamique τ_{00} (cf. paragraphe 2.6).

Le temps caractéristique de structuration [48] représente alors le temps nécessaire pour que le module élastique (ou seuil de contrainte dynamique) soit doublé en période de repos.

$$T = \tau_0 / A_{thix} \quad (4.10)$$

En traçant la pente de la courbe d'évolution du module élastique pour différentes suspensions étudiées, on en déduit le module initial ($\tau_0(t=0) = G'_0$) au début de l'étape 2 et la pente de la courbe. Cette dernière représente la vitesse de structuration au repos nommée A_{thix} (Roussel, 2006). Pour des pâtes avec additions et substitutions de fillers au ciment, adjuvantées par différentes natures de superplastifiants, le module élastique

initial G'_0 est identifié et tracé à la Figure 4.19. La pente (A_{thix}) de la courbe d'évolution du module élastique est tracée à la Figure 4.20 pour les pré-cisaillements de 5 et 100 s^{-1} . Les suspensions de pâtes et de micromortiers sont représentées.

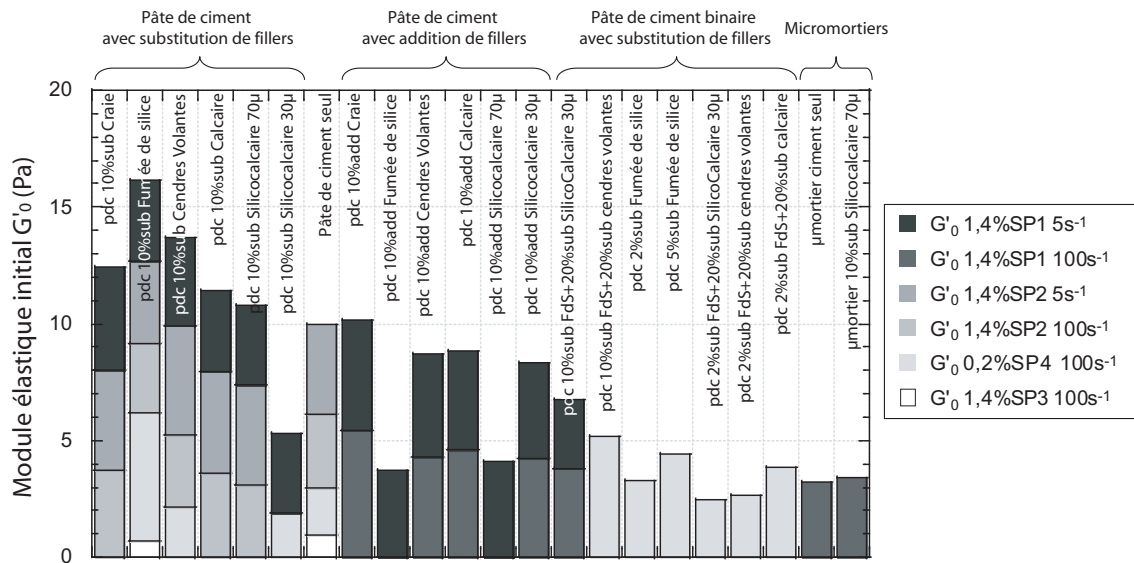


FIGURE 4.19 : Module élastique initial G'_0 (Pa.s) des suspensions avec différents superplastifiants (précisaillements de 5 et 100 s^{-1}).

Il apparaît à la Figure 4.19 et à la Figure 4.20 que l'influence de la nature du filler est moins notable que celle de la nature du superplastifiant. Seule la substitution par de la fumée de silice améliore la vitesse de restructuration pour tous superplastifiants. Les suspensions contenant les adjuvants SP2 et SP1 ont des vitesses de restructuration les moins élevées. En présence de SP3, les substitutions de la fumée de silice ou de la cendre volante n'améliorent pas la vitesse de restructuration. En présence de SP4, les suspensions ont globalement les vitesses de restructuration les plus élevées.

En effet, en traçant le temps caractéristique de structuration des pâtes et des micromortiers, on observe à la 4.21 que toutes les structurations sont linéaires à ϕ/ϕ_{max} de chaque type de suspension indépendamment des amplitudes de pré-cisaillements appliquées (5 ou 100 s^{-1}). On observe aussi d'une part que les suspensions adjuvantées avec SP2, SP1 et SP3 ont des temps caractéristiques de structuration plus élevés que les suspensions adjuvantées avec SP4. D'autre part, la fumée de silice se démarque des autres types de fillers car son temps de structuration est plus faible.

7.2.3 En conclusion

La thixotropie des bétons autoplaçants est souvent liée à des problématiques majeures rencontrées sur les chantiers de construction : perte d'adhérence entre deux couches de bétons, poussées sur les coffrages et résistance à la ségrégation au repos. La thixotropie des BAP, contenant un grand volume de pâte, va dépendre d'une part de la thixotropie des suspensions contenant les éléments fins comme le ciment et/ou les fillers minéraux ajoutés, et d'autre part, des interactions particulières qui sont gouvernées et modifiées

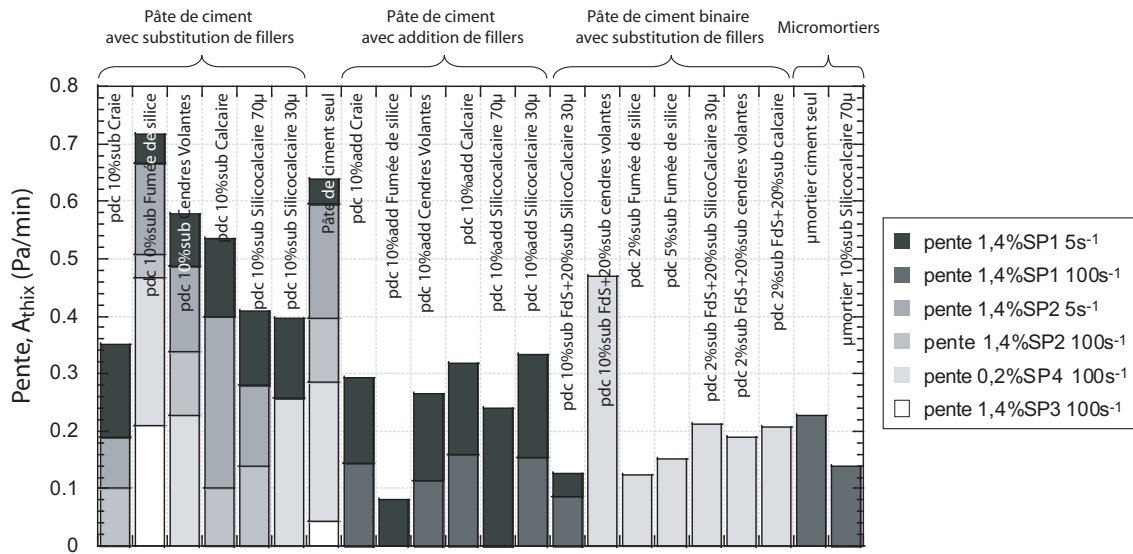


FIGURE 4.20 : A_{thix} ou pente de la courbe d'évolution du module élastique en phase repos (Pa/min) des suspensions avec différents superplastifiants (pré-cisaillements de 5 et 100 s^{-1}).

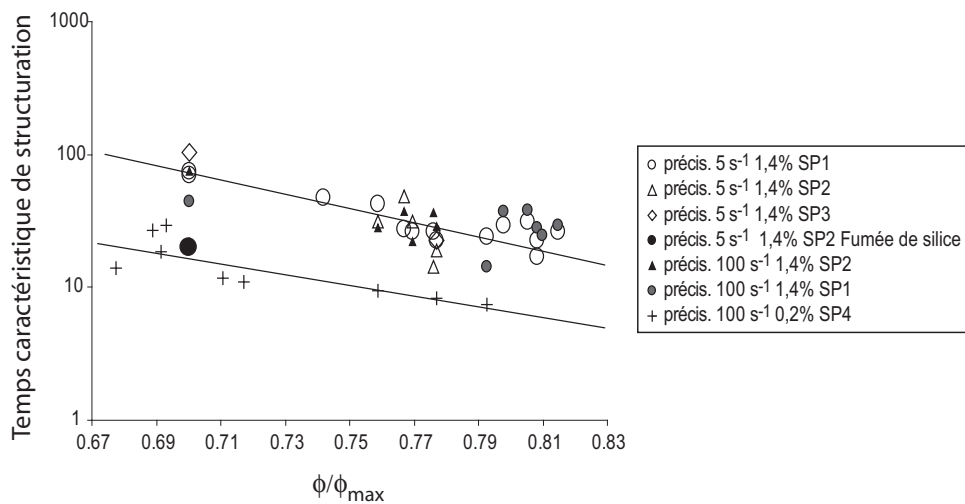


FIGURE 4.21 : Temps caractéristique de restructuration pour des suspensions adjuvantées avec différents superplastifiants et après un pré-cisaillement de 5 ou 100 s^{-1} .

par l'ajout des superplastifiants. La procédure expérimentale utilisée pour déterminer la thixotropie des pâtes et des micromortiers a permis de mettre en évidence l'influence de différents superplastifiants et différents fillers sur la thixotropie des phases suspendantes. Elle montre l'existence de différents temps de restructuration après un cisaillement donné (fort ou faible) en fonction de l'action du superplastifiant et une forte dépendance vis-à-vis de la nature du superplastifiant. La taille des particules de fillers joue le plus grand rôle dans la thixotropie d'une pâte. Par exemple, pour un superplastifiant donné, la fumée de silice qui est la particule la plus fine présente des temps de restructuration très faibles alors que les autres fillers sont comparables au ciment. C'est la taille de la particule, qui se rapproche d'un colloïde faisant intervenir des interactions colloïdales, qui domine la vitesse de restructuration et donc la thixotropie d'une pâte.

Toutefois, la thixotropie visible par l'augmentation du module élastique au repos, à l'étape 2, peut aussi avoir deux origines possibles :

- la thixotropie proprement dite, à savoir une restructuration activée par le mouvement Brownien. Cela concerne les grains de tailles suffisamment petites inférieures à quelques microns. L'étendue granulaire d'un filler minéral donné peut donc avoir une influence sur la thixotropie ;
- l'hydratation : phénomène physico-chimique irréversible lié au vieillissement (évolution des hydrates) qui augmente la concentration des phases solides de la pâte. Ce phénomène est toutefois limité ici du fait de la présence de superplastifiant qui retarde la prise.

8 Stabilité multi-échelle des suspensions du béton lors d'un écoulement forcé

La stabilité des suspensions caractérise l'homogénéité d'un mélange lors d'un écoulement forcé. Elle considère les phénomènes de filtration susceptibles de se produire lors de cet écoulement.

L'étude de la stabilité des suspensions permet d'identifier quels sont les paramètres influant le blocage inter-granulaire. Plusieurs échelles de phases suspendantes du béton ont été analysées, à savoir les pâtes de ciment à l'échelle du 100 μm , les micromortiers à l'échelle du 315 μm et les mortiers à l'échelle du 1 mm.

8.1 Dispositif de l'essai et procédure expérimentale

Les conditions d'écoulement et de blocage sont considérées lors d'un écoulement en géométrie d'écrasement. Elles sont mises en oeuvre sur une machine de compression servo-hydraulique MTS équipée d'un plateau supérieur circulaire de diamètre 5,5 cm et d'un plateau inférieur mobile constitué d'une plaque en verre non déformable sous les sollicitations appliquées. Les essais sont effectués en déplacement imposé et en fixant une vitesse de compression constante. Les vitesses de compression choisies balayent une large gamme de vitesse 0,1 ; 0,3 ; 0,6 ; 1 ; 10 ; 30 ; 40 ; 70 ; 100 et 180 mm/min. Pour assurer l'homogénéité de l'échantillon et éviter la perte de fluide, la suspension est préformée dans un anneau de 3 mm de hauteur et de diamètre assez large (10 cm) par rapport à la

zone en compression de façon à minimiser les effets de bord. Pour éviter les problèmes de glissement à la paroi, nous avons recouvert les plateaux de papiers abrasifs autocollants.

Pour chaque vitesse de compression donnée, un système d'acquisition enregistre les variations de la réponse en force normale F de compression en fonction de la distance h entre les plateaux, au fur et à mesure que le poinçon supérieur vient écraser l'échantillon depuis une hauteur initiale fixée à 3mm jusqu'à atteindre la taille des particules (environ $60 \mu\text{m}$).

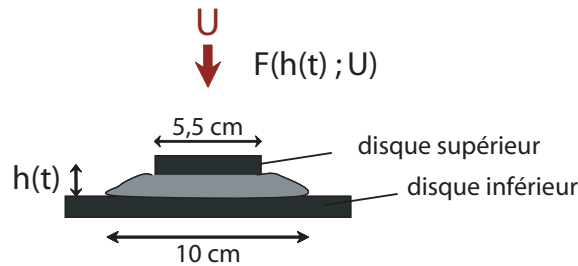


FIGURE 4.22 : Schéma du dispositif de l'essai de compression.

Dans notre étude, nous tentons dans un premier temps de mettre en évidence l'impact du superplastifiant sur la stabilité de la pâte, gouvernée par les phénomènes de filtration entre la phase solide (grains de ciment) et la phase fluide (eau + superplastifiant), en fonction de la perméabilité du milieu. Ensuite, nous étudierons l'effet des différents fillers et tenterons de mettre en évidence le rôle qu'ils peuvent jouer dépendamment de leur distribution granulaire et de leurs caractéristiques physiques.

(Hieu, 2007) a étudié l'influence des adjuvants organiques et des agents de viscosités sur la stabilité des pâtes à partir du test d'écrasement. (Racineux, 1999) a tenté de modéliser l'écoulement en géométrie d'écrasement et donne une méthodologie pour identifier les paramètres rhéologiques du modèle. L'essai de compression simple a été utilisé pour étudier le comportement du matériau en écoulement d'extrusion (Estellé *et al.*, 2003) et sur des mortiers (Toutou *et al.*, 2005). La viscosité apparente ainsi que le seuil d'écoulement peuvent être déterminés (Lanos et Doustens, 1994) pour des matériaux homogènes très visqueux ou concentrés à comportements visco-plastiques, comme des pâtes céramiques ou des polymères à seuils. Durant le processus d'extrusion, des phénomènes de drainage ou de filtration peuvent induire une forte augmentation de la pression d'extrusion, perturber l'extrusion et entraîner une inhomogénéité dans le matériau.

8.2 Comportement type d'un fluide en loi de puissance : la silicone

La Figure 4.23 présente l'évolution de la force normale en fonction de la distance de séparation entre les deux disques, pour différentes vitesses d'écrasement, dans le cas d'un fluide suspendant relativement visqueux de comportement type en loi de puissance telle que la silicone. Sur toute la gamme de vitesses considérée, la pâte se comporte comme un fluide visqueux non-Newtonien dont la rhéologie est assez classique et bien modélisée par une loi de puissance. Par ailleurs, la force est plus élevée pour une vitesse d'écrasement plus élevée. Cela correspond à un écoulement rhéofluidifiant du matériau sans changement de comportement lors de l'écrasement.

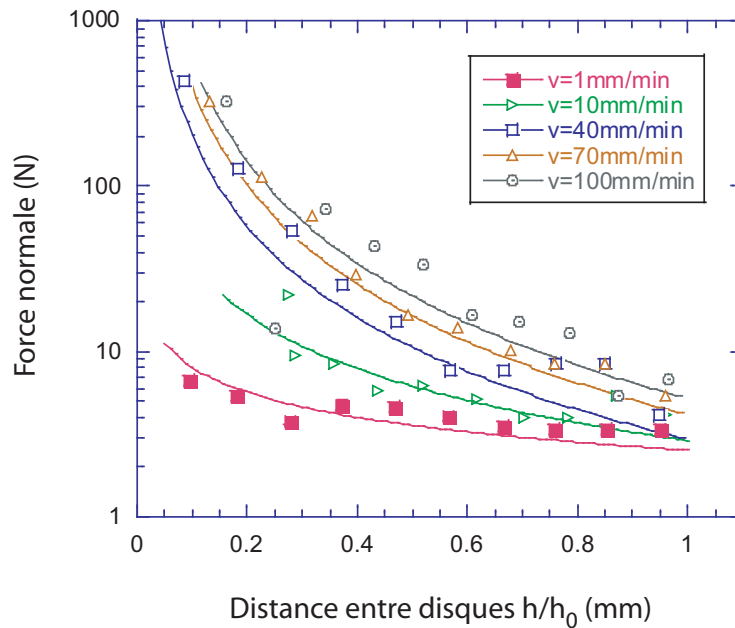


FIGURE 4.23 : Force normale en fonction de la distance entre disques - exemple d'une suspension de silicone à comportement Newtonienne.

8.3 Comportement type d'un fluide à seuil en loi de puissance : la pâte de ciment

Or les suspensions granulaires telles que les pâtes de ciment, les micromortiers et les mortiers considérés dans notre étude sont des fluides à seuil qui ont un seuil d'écoulement. L'évolution de la force normale en fonction de la distance de séparation entre les deux disques montre à la 4.24 que pour une suspension granulaire, le comportement peut être divisé en deux régimes différents selon la vitesse d'écrasement (Collomb *et al.*, 2004) :

- pour des vitesses d'écrasement assez élevées, et en prenant une distance entre disques donnée, la force normale est plus élevée pour une vitesse plus élevée.
- par contre, pour des vitesses d'écrasement assez faibles : la force normale devient plus grande quand la vitesse diminue. Ce changement radical de comportement lors d'un essai d'écrasement est le signe d'une évolution importante de la microstructure de la pâte induite par l'écoulement. Une étude a été entreprise par Chaouche *et al.* (2003) qui montre que pour un matériau modèle constitué de sphères monodisperses, la concentration en particules augmente vers le centre des disques sous l'effet de l'écoulement d'écrasement et pour des vitesses assez faibles.

Les résultats obtenus aux faibles vitesses d'écrasement sont souvent rencontrés en mécanique des sols et s'expliquent par une séparation de phase entre le liquide et le solide (Racineux, 1999). Ces phénomènes restent inhabituels dans le domaine de la rhéologie des suspensions. Par ailleurs, aux faibles vitesses, le temps de l'essai étant plus long, cela peut être favorable au séchage et au ressuage de la suspension. On peut donc distinguer deux régimes d'écoulement régissant le comportement d'une suspension granulaire ou d'un fluide à seuil en géométrie d'écrasement (Collomb *et al.*, 2004).

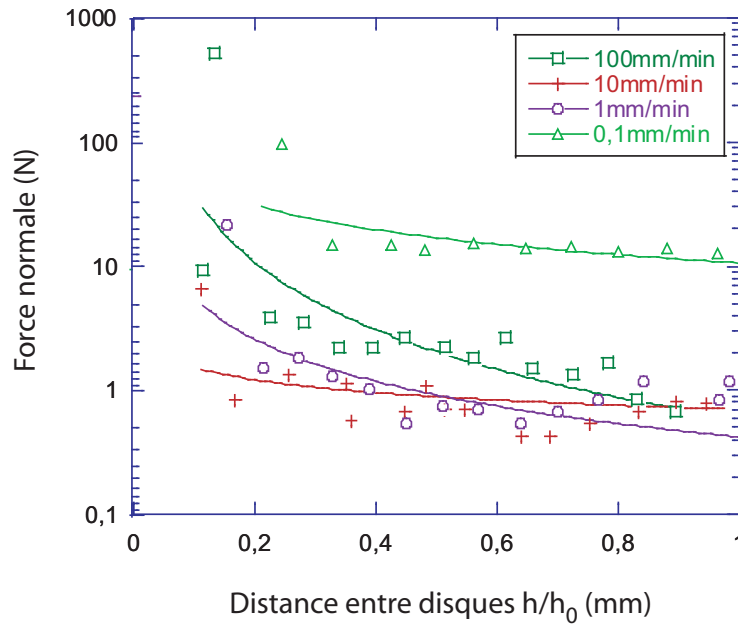


FIGURE 4.24 : Force normale en fonction de la distance entre disques - exemple d'un fluide à seuil de la (pâte de ciment de référence avec SP1).

Sur des suspensions de pâtes étudiées, nous obtenons les faciès suivants à la Figure 4.25. Après écrasement de la pâte à grande vitesse d'écrasement (100 mm/min), celle-ci reste homogène (Figure 4.25 a) alors qu'à de faibles vitesses d'écrasement (0,1 mm/min), une séparation de phase et un phénomène de filtration apparaît (Figure 4.25 b). Les particules de ciment se concentrent au centre de l'éprouvette sous l'effet de l'écoulement au centre, la pression interstitielle étant très élevée à l'endroit où le poinçon vient écraser la pâte.

(Chaouche *et al.*, 2003) montrent à partir d'une étude d'observation du comportement d'une suspension modèle (fluide à seuil) que lors de l'écrasement d'une suspension de sphères dures dans un fluide relativement visqueux, le milieu reste homogène et pour une suspension peu visqueuse, les particules se concentrent au centre du dispositif d'écoulement. Les auteurs attribuent cela à la séparation des phases solides et fluides dans le matériau. Les auteurs montrent aussi qu'il existe deux régimes d'écoulement : le matériau reste homogène dans le cas des grandes vitesses d'écrasement et une séparation de phase apparaît dans le cas des faibles vitesses d'écrasement.

Un régime d'écoulement homogène (Figure 4.26 a) Le régime d'écoulement est celui pour lequel la force normale reste faible. Dans ce cas, les contacts et le frottement entre grains sont négligeables. La résistance à la compression dans ce régime provient essentiellement de la dissipation visqueuse dans le fluide interstitiel. Dans ce cas, il n'y a pas de mouvement relatif entre grains de ciment et liquide, la suspension s'écoule de façon homogène entraînant grains et fluide à la même vitesse relative à la vitesse d'écoulement. Ce régime peut être décrit par une loi de comportement du type Herschel-Bulkley.

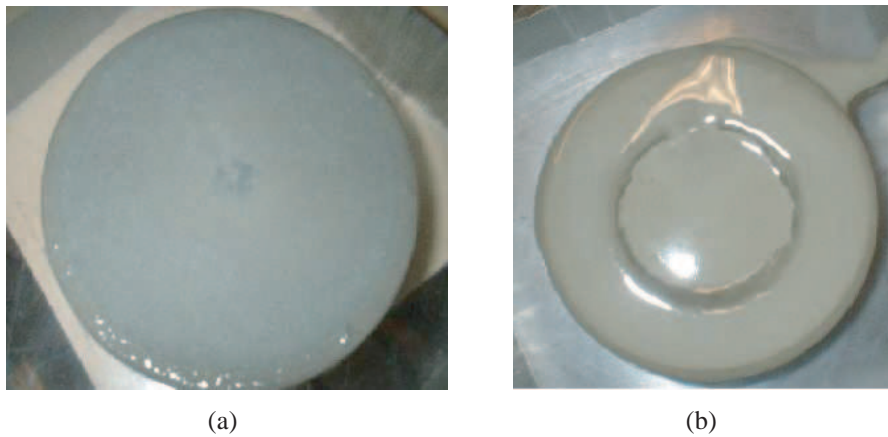


FIGURE 4.25 : Faciès des pâtes de ciment à la fin de l'essai de compression simple : a- pâte restée homogène après écrasement à grandes vitesses (100 mm/min), b- séparation de phase dans la pâte après écrasement à faibles vitesses (0,1 mm/min).

Un régime de blocage (Figure 4.26 b) Le régime de blocage peut être détecté par le moment où la force de compression augmente brutalement. La pâte ne peut plus s'écouler de manière homogène à cause du blocage entre grains. Il y a donc séparation entre la phase fluide et la phase solide, ce qui se traduit par une différence de vitesse entre le fluide et le solide (filtration). La filtration est déterminée par le gradient de pression interstitielle, la perméabilité du squelette granulaire et la viscosité de la phase fluide. L'origine du gradient de pression interstitielle est l'écoulement de la pâte. La filtration peut être décrite par la loi de Darcy :

$$v_f - v_s \propto \frac{k}{\eta_w} \text{grad}(p) \quad (4.11)$$

La différence des vitesses du fluide v_f et du solide v_s dépend de la perméabilité de la suspension k , de la viscosité de la phase fluide η_w et du gradient de pression interstitielle p .

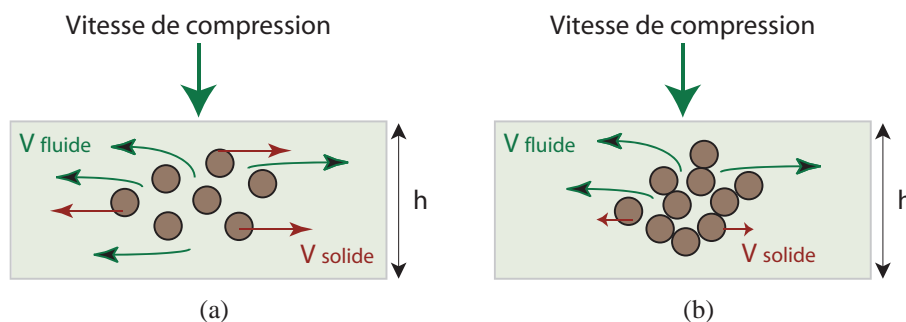


FIGURE 4.26 : Schématisation de l'écoulement lors de l'essai d'écrasement : a- régime d'écoulement, b- régime de blocage.

8.4 Critère de détermination des paramètres de blocages inter granulaires

La force normale F qui s'applique sur un fluide à seuil lors de la compression simple s'écrit comme une addition d'un terme relatif au seuil de contrainte τ_0 et un terme fonction de la vitesse de compression U :

$$F = f(\tau_0) + f(U) \quad (4.12)$$

Si la suspension a un comportement rhéologique en loi de puissance (sans seuil) et que lors de la compression elle restait homogène, la force normale suivrait la loi de Scott (Scott, 1935) (Figure 4.27 a) :

$$F = f(U) = 2\pi \left(\frac{2m+1}{m} \right)^m \frac{1}{m+3} \frac{A}{\sqrt{2}^{m-1}} \frac{U^m}{h^{2m+1}} R^{m+3} \quad (4.13)$$

avec R le rayon du poinçon, h l'épaisseur instantanée de la pâte, A la consistance de la pâte (noté précédemment μ) et m son indice de fluidité.

Lors de la compression, $U \neq 0$ et les contraintes résiduelles qui s'exercent entre les plateaux dépassent le seuil de contrainte des suspensions puisqu'elles sont en écoulement (Racineux, 1999). Ainsi, si l'écoulement reste homogène, la loi de Scott peut s'appliquer car le terme relatif au seuil de contrainte est très faible devant celui de la vitesse et le matériau serait considéré comme un fluide sans seuil. Le critère de détermination du blocage inter-granulaire sera donc le suivant : si l'écoulement restait homogène, la courbe théorique de Scott et celle obtenue de façon expérimentale convergeraient pour toute distance entre disques mais si la courbe théorique de Scott s'écartait des points expérimentaux, on supposerait que le blocage entre grains ait lieu à cette distance inter-disques et qu'il y ait filtration de la solution interstitielle entre les grains du fait de la formation d'une séparation de phase (Figure 4.27 b).

Partant de cette hypothèse, on détermine une courbe de tendance reliant la distance entre disques retenue pour la distance de blocage à une vitesse donnée. On construit ainsi des diagrammes d'ouvrabilité représentant les zones où la pâte s'écoule comme un fluide homogène et celles où la séparation fluide-granulats a lieu. Les paramètres A et m sont les paramètres intrinsèques qui ont été déterminés précédemment au rhéomètre (système de cylindres coaxiaux) à l'état stationnaire (*cf.* paragraphe 2.3.1).

8.5 Influence de la teneur des ajouts minéraux sur la stabilité des pâtes de ciment

Les diagrammes d'ouvrabilité (Figure 4.28 a) des pâtes de ciment auxquelles on a additionné 10, 20 et 30% en masse de craie (avec SP1), à différentes concentrations, montre que l'ajout de ce type de fillers entraîne une amélioration notable de l'ouvrabilité des pâtes. Celles-ci deviennent plus visqueuses, mais s'écoulent de façon stable sans séparation fluide-solide. En effet, pour une concentration de 30% en craie, la zone de blocage est très réduite et les épaisseurs de blocage sont de l'ordre de la taille des grains de ciment. En effet, la distribution granulaire de la craie (*cf.* Annexe [A]) se situe à des niveaux

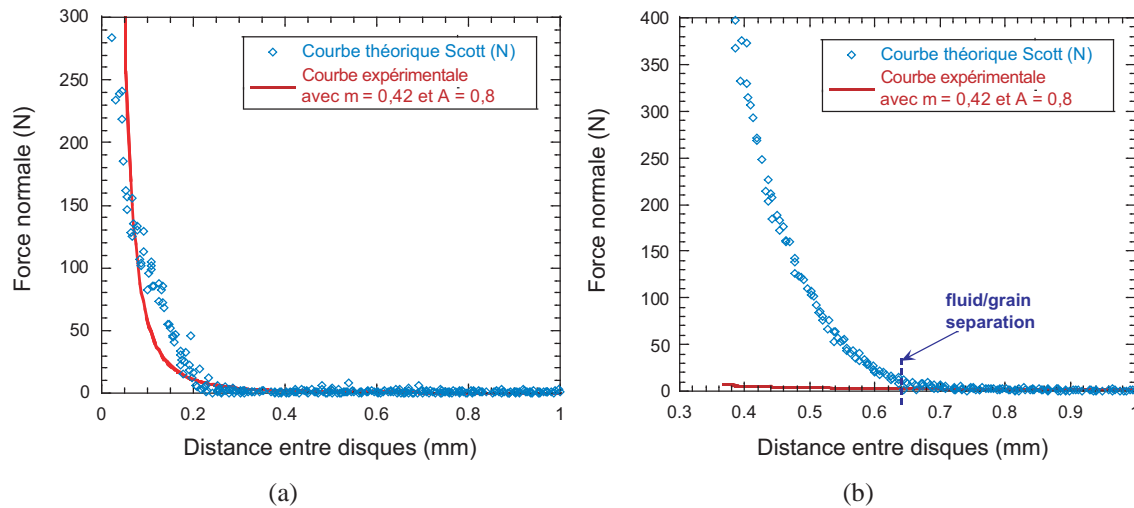


FIGURE 4.27 : Force normale en fonction de la distance entre disques pour 0,1 mm/min avec SP1 : pour (a) 10% de craie additionnée et (b) 30% de craie additionnée.

de classes granulaires plus petites que celles du ciment. La craie peut alors jouer un rôle physique de remplissage des vides inter-granulaires de ciment. Plus la proportion ajoutée à la pâte est élevée, plus il y aura un meilleur remplissage des vides, et augmentation de la perméabilité de la pâte. Une relation bien connue entre la perméabilité et les propriétés géométriques des pores a été proposée par Kozeny et modifiée par Carman (1937). Elle relie la porosité d'un milieu granulaire ϕ à la perméabilité k :

$$k = \frac{\phi^3}{8\tau(1-\phi)^2 a_v^2} \quad (4.14)$$

avec τ , la tortuosité dans le milieu granulaire et a_v , la surface spécifique des particules.

D'après la loi de Darcy [4.12], si la perméabilité augmente, la différence de vitesse entre la phase fluide et la phase solide tend à s'annuler et la pâte sera plus stable vis-à-vis des phénomènes de filtration, empêchant ainsi toute circulation de la phase interstitielle entre les grains.

Par contre, en substituant de façon croissante le ciment par de la fumée de silice (2, 5 et 10% en masse de ciment) avec un autre type de superplastifiant tel que le SP4, la Figure 4.28 b montre une diminution de l'ouvrabilité de la pâte. Cette perte d'ouvrabilité pourrait résulter soit d'une incompatibilité chimique entre la fumée de silice et l'adjuvant organique, développant ainsi des pressions osmotiques importantes, ou bien d'une insuffisance de la teneur en polymère résultant en l'augmentation de la viscosité de la pâte. En effet, la fumée de silice ayant une surface spécifique plus élevée que celle du ciment, la demande en polymère est accrue du fait d'une plus forte adsorption à la surface de ces fines.

Hanehara et Yamada (1999) ont montré que les polycarboxylates peuvent aussi avoir des incompatibilités avec des ciments même si moindre par rapport aux autres types de superplastifiants (polynaphtalène, lignosulfonates) si la quantité de sulfates alcalins contenus dans le ciment est élevée. Cependant, le ciment du Teil contient relativement très peu de sulfates alcalins soit de l'ordre de 3%.

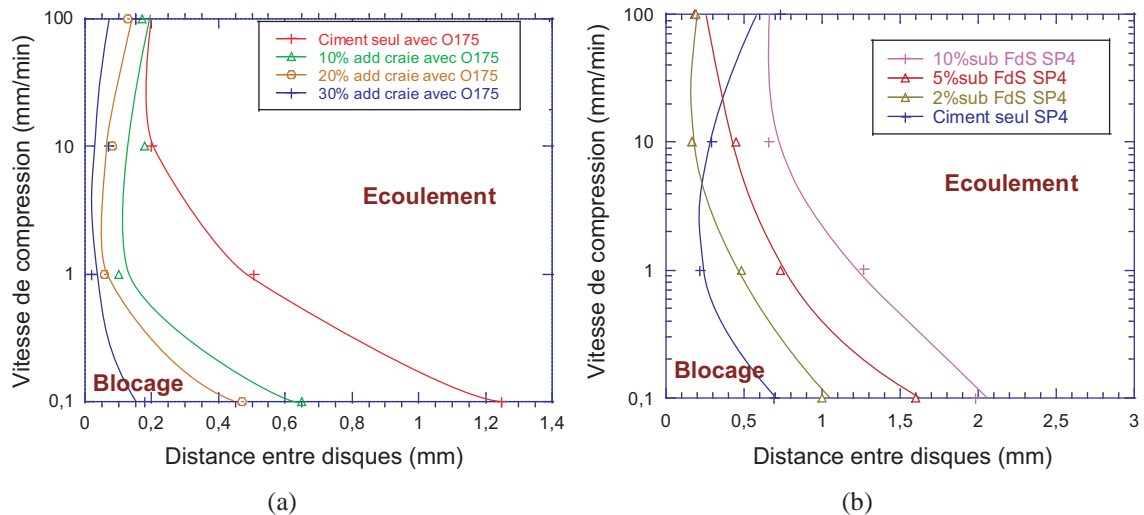


FIGURE 4.28 : Diagrammes d'ouvrabilité : (a) effet de remplissage de la craie, (b) incompatibilité fillers/superplastifiant.

L'efficacité d'un superplastifiant peut être réduite par adsorption compétitive des sulfates ou par réaction chimique avec les aluminates du clinker (Flatt et Houst, 2001).

8.6 Comportement multi-échelle, influence de la teneur en superplastifiant

Les Figures 4.29 (a et b) montrent pour une suspension de pâte de ciment et de micro-mortier, l'influence de la teneur de SP1 sur la stabilité et le comportement rhéologique en géométrie d'écrasement des suspensions.

Le micromortier intègre en plus de la pâte de ciment, les fines des sables et des graviers dans les mêmes proportions que celles de la formulation du BHP du viaduc de Millau. Le mortier 0/1mm, intègre les fines jusqu'à la taille de 1mm introduits dans les mêmes proportions que dans le béton de référence. Et le mortier 1mm sans fines, retranche par rapport au mortier 0/1mm toutes les fines apportées par les granulats dont la taille est inférieure à 315 μm .

Il faut préciser que la taille des grains de 1mm reste inférieure à la limite acceptable vis-à-vis de la validité de l'essai en géométrie d'écrasement.

Au niveau de la pâte de ciment (Figure 4.29 a), en augmentant la teneur en polymère de 0,6 à 1%, la zone d'ouvrabilité devient plus importante. L'usage du superplastifiant est donc essentiel à l'amélioration de l'ouvrabilité des pâtes de ciment et des micromortiers. Le superplastifiant libère les forces attractives entre grains de ciment de type Van der Waals ainsi que les forces capillaires ; diminue ainsi la porosité induite par les structures agglomérées et rend la suspension de grains plus compacte. La concentration en grains de ciment tendrait ainsi vers la compacité maximale (Flatt *et al.*, 2004). De ce fait, la perméabilité de la suspension granulaire diminue, et tend à améliorer la stabilité du mélange granulaire.

L'ajout d'une quantité supplémentaire d'adjuvant organique au niveau de la pâte de

ciment (passage de 1 à 1,4% à la Figure 4.29 a) n'améliore pas davantage la zone d'ouvrabilité. L'excès d'adjuvant et d'eau apportée par le produit industriel va contribuer à l'instabilité de la suspension granulaire engendrant des phénomènes de filtration. À 1,4% de teneur en superplastifiant, la pâte de ciment est saturée en adjuvant organique qui n'a plus d'action sur les grains de ciment. Lorsque le dosage à saturation est atteint, les polymères en excès ne s'adsorbent plus sur les grains, au moins à court terme, mais restent dans la phase interstitielle (Flatt et Houst, 2001).

Au niveau du micromortier (Figure 4.29 b), on retrouve le même résultat, à savoir que le superplastifiant tend, en déstructurant les grains de ciment, à diminuer la perméabilité et à améliorer ainsi la stabilité du micromortier. Par contre, dans le cas du micromortier qui contient plus de fines par rapport à la pâte de ciment, un dosage de 1,4% de superplastifiant ne perturbe pas la stabilité de la suspension car une partie de ce dernier est adsorbée à la surface des fines des granulats. Cela explique pourquoi, au niveau du micromortier, il est nécessaire d'avoir plus de superplastifiant (passage de 1 à 1,4%) pour améliorer la zone d'ouvrabilité.

Au niveau du mortier de 1 mm (Figure 4.30), l'adjuvantation semble ne plus avoir d'effet sur la stabilité rhéologique car les courbes de tendance sont plus resserrées. Il aurait été correct de penser comme pour le cas du micromortier, que la présence des fines des sables aurait nécessité plus de superplastifiant du fait de l'ajout de surfaces d'adsorption. Or, pour tout dosage en superplastifiant, la suspension se comporte de façon identique. De plus, les mortiers dont on a retranché les fines de tailles inférieures à 315 μm présentent des zones d'ouvrabilité réduites par rapport au mortier 0/1 mm, pour tout dosage en superplastifiant. En retranchant les fines de tailles inférieures à 315 μm , la suspension de mortier perd donc de sa stabilité. Cette perte serait due à l'instabilité du mélange granulaire causé par une distribution de granulats non stable. Il peut donc être admis que la taille des granulats, leur concentration volumique granulaire ainsi que leur distribution de taille jouent un rôle plus important que le dosage en superplastifiant, sur la stabilité et la rhéologie des mortiers.

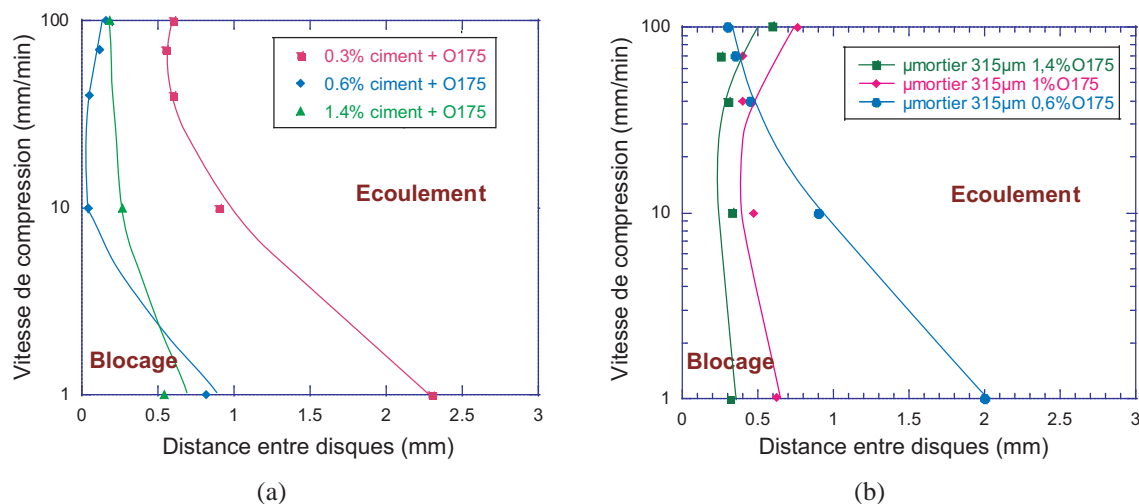


FIGURE 4.29 : Diagramme d'ouvrabilité : (a) influence du dosage en superplastifiant à l'échelle de la pâte de ciment, (b) du micromortier avec du ciment seul.

8.7 Comportement des mortiers 0/1 mm, influence des fines des granulats

Nous étudions ici le comportement des mortiers de 1 mm en faisant varier le dosage en superplastifiant (0,6 et 1,4%) et la substitution par 10% de fumée de silice en masse.

Pour mettre en évidence l'influence des fines des sables et des graviers sur la stabilité des mortiers de 1 mm, on soustrait les fines de $315 \mu\text{m}$ issus des granulats uniquement et on garde un rapport S/C = 0,4. Ensuite, pour mettre en évidence l'effet du rapport S/C, nous faisons une gâchée supplémentaire en augmentant la quantité de sable par rapport au ciment, soit S/C = 1,12. Les constatations pouvant être faites sur le diagramme de la 4.30 sont les suivantes :

- le dosage en superplastifiant ainsi que la substitution de 10% de ciment par de la fumée de silice semble très peu modifier la stabilité du mortier 0/1mm. Les diagrammes d'ouvrabilité sont très proches ;
- à taille de grains maximales égales, les mortiers 0/1mm (avec fines $< 315\mu\text{m}$) présentent une zone d'ouvrabilité plus grande que les mortiers sans fines $< 315\mu\text{m}$. Il peut être admis qu'il s'agit dans ce cas (mortier sans fines) d'une instabilité de la suspension liée à un réseau granulaire discontinu. La poly-dispersité apportée par les fines des granulats donnent une certaine stabilité au squelette granulaire
- l'augmentation de la concentration volumique en sables par rapport au ciment (mortier 0/1 mm sans fines et avec S/C=1,12), donne des zones d'ouvrabilités beaucoup plus réduites par rapport au mortier 0/1mm avec ou sans fines. La suspension n'est pas forcément moins stable, mais le blocage granulaire apparaît pour des distances entre disques plus grandes car la concentration en grains est plus élevée, les contacts directs et frictionnels ainsi que l'encombrement granulaire sont plus susceptibles d'apparaître (Chevalier, 2006).

Il est vraisemblable que l'apport des sables de tailles même inférieures à 1mm joue un rôle prédominant sur la stabilité des suspensions et le blocage granulaire, par rapport à l'effet que peut apporter l'adjuvantation ou le dosage et la nature des fillers. La taille, la distribution granulaire ainsi que la concentration volumique semblent prédominer l'écoulement de l'ensemble.

8.8 Comportements multi-échelles en géométrie d'écrasement

Pour mieux comparer le comportement de plusieurs échelles de phases suspendantes, nous représentons les diagrammes d'ouvrabilité (4.31) de la pâte de ciment, du micromortier de $315 \mu\text{m}$ et du mortier 0/1mm (avec et sans fines des granulats $< 315\mu\text{m}$) ensemble avec des adjuvantations de 0,6 et 1,4% de SP1 par rapport au poids du ciment.

D'une part, la différence des comportements rhéologiques entre la pâte de ciment, le micromortier et le mortier pour un faible dosage de 0,6% de superplastifiant, indique l'insuffisance de la teneur en superplastifiant et confirme l'hypothèse de l'adsorption des polymères à la surface des fines des granulats.

Pour une adjuvantation de 1,4% de SP1 de façon générale, le blocage intergranulaire (distances entre disques) augmente en fonction de la taille maximale des particules de la suspension. À savoir que le blocage a lieu aux alentours de $100 \mu\text{m}$ pour la pâte de ciment,

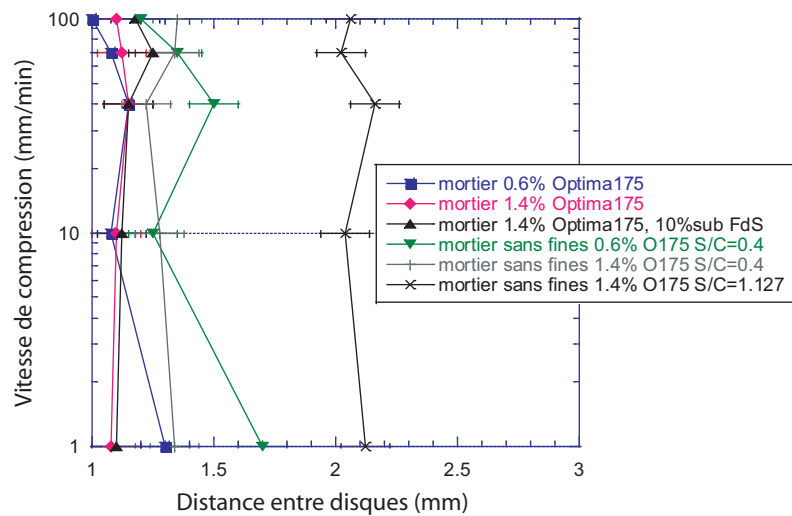


FIGURE 4.30 : Diagramme d'ouvrabilité des mortiers à 1mm avec substitution de 10% par la fumée de silice et variation du dosage de SP1.

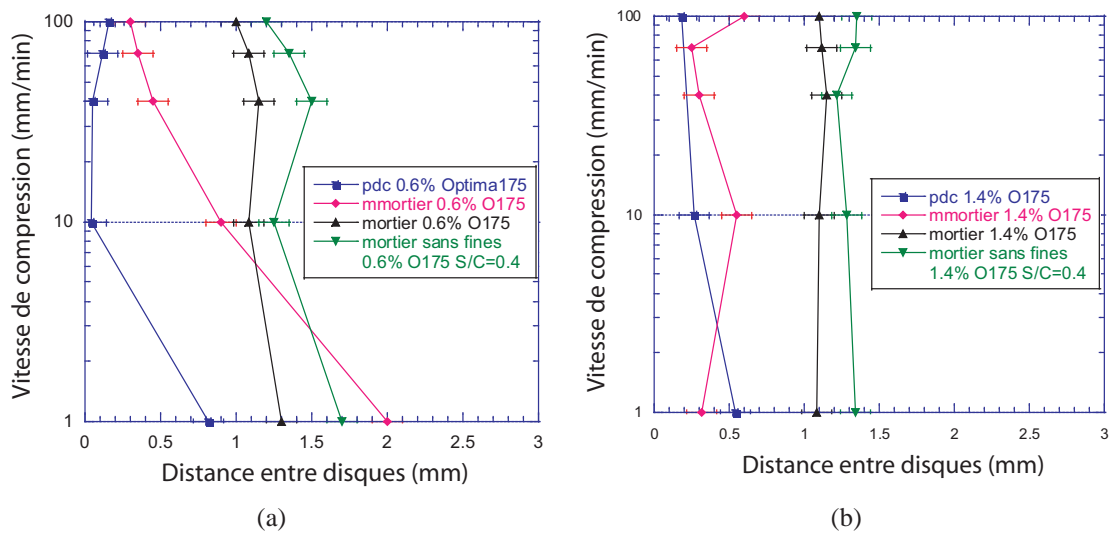


FIGURE 4.31 : Diagramme d'ouvrabilité multi-échelle pour un dosage de SP1 de 0,6% (a) et 1,4% (b).

315 μm pour le micromortier et 1 mm pour le mortier. Les suspensions de micromortier et de mortier semblent développer peu de blocage car les courbes de tendance, pour la suspension contenant le ciment seul et celle contenant une substitution de 10% en fumée de silice, sont très resserrée, contrairement à ce qui a été observé pour la pâte. En effet, pour toutes vitesses d'écrasement, la distance entre disques correspondant au blocage est celle de la taille maximale des grains dans la suspension. Pour des distances plus faibles, les disques écraseraient les grains.

8.9 En conclusion

Les essais de compression simple ont mis en évidence l'intérêt des fillers dans leur rôle de remplissage, du superplastifiant dans la diminution de la fraction volumique solide maximale ϕ_{max} et des fines des granulats dans leur contribution à la continuité du réseau granulaire. Une amélioration de la compacité apportée par le superplastifiant et une distribution granulaire continue apportée par les fillers et les fines des granulats permet de gagner en compacité du mélange. Cette dernière a un impact non seulement sur une meilleure maniabilité mais aussi sur une meilleure stabilité des suspensions.

9 Conclusions

La viscosité des suspensions étudiées, prise à une vitesse de cisaillement de 20 s^{-1} , qui est celle que subit une pâte de ciment entre deux granulats dans un béton autoplaçant, suit la loi de Krieger-Dougherty. Liée à ϕ/ϕ_{max} et aux dissipations visqueuses, une faible viscosité permet, en termes du Génie Civil, de diminuer la quantité d'eau dans certaines suspensions, notamment dans les suspensions contenant du filler.

Concernant la thixotropie des pâtes et des micromortiers, le temps de restructuration des particules dépend des fillers minéraux, du superplastifiant et des fines des mortiers, mais de façon générale du rapport ϕ/ϕ_{max} . Des essais de compression simple sur suspensions à l'état frais, ont montré :

- l'intérêt des fillers dans leur rôle de remplissage sur la stabilité des suspensions,
- le rôle du superplastifiant dans la diminution de la fraction volumique solide maximale, ϕ_{max} qui permet de gagner en compacité du mélange,
- le rôle des fines des granulats qui contribuent à la continuité du réseau granulaire et donc à la meilleure stabilité de la suspension.

Chapitre 5

Physico-chimie de l'hydratation

Après avoir mis en évidence l'impact des fillers minéraux sur les résistances mécaniques et les propriétés de déformations différées, un approfondissement quant à la compréhension des phénomènes macroscopiques est présentée dans ce chapitre grâce à l'étude fine par ATG-DSC de la physico-chimie de l'hydratation dans la microstructure.

Sommaire

1	Introduction	164
1.1	Composition minéralogique du ciment étudié	164
1.2	Principales réactions d'hydratation des minéraux du clinker	164
2	Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermique Différentielle (ATG / DSC)	165
2.1	Principe des méthodes d'analyses thermiques	165
2.2	Exploitation des résultats d'ATG-DSC	166
2.3	Influence de la nature des fillers minéraux sur l'hydratation du ciment	171
2.4	Influence du superplastifiant sur l'hydratation du ciment	178
2.5	Influence des fines des micromortiers sur l'hydratation	182
3	Conclusions	186

1 Introduction

Les mesures de résistances mécaniques des bétons de substitutions fillers-ciment ont montré de faibles variations quelle que soit la nature du filler. Le but de ce chapitre est de mettre en évidence l'impact des substitutions de fillers et des superplastifiants dans l'évolution physico-chimique des pâtes, ainsi que le rôle des fines des granulats dans l'hydratation du ciment. Des mesures d'analyse thermique sont effectuées par analyse thermogravimétrique (ATG) au moyen des pertes de masse et thermique différentielle par Differential Scanning Calorimetry (DSC) au moyen des pics de chaleur permettant de suivre les évolutions physico-chimiques de l'hydratation de ces suspensions dans le temps. Le suivi de la teneur en portlandite qui fournit la cinétique d'hydratation du ciment et la détermination de la quantité de carbonate de calcium dans les suspensions sont exploités. Des suspensions dont on a remplacé une partie du ciment par des fillers minéraux, des suspensions adjuvantées par différentes natures de superplastifiants et des suspensions de micromortiers qui intègrent les fines des granulats sont étudiées.

Par ailleurs, l'hydratation du C_3S , qui forme des C-S-H et des cristaux de portlandite au jeune âge, est en partie responsable des résistances mécaniques. Le suivi à des âges de maturations données de la teneur en chaux constitue un facteur révélateur des performances des bétons dont le remplacement du ciment par des fillers inertes et pouzzoloniques n'est pas sans conséquence sur le plan mécanique et sur la durabilité.

1.1 Composition minéralogique du ciment étudié

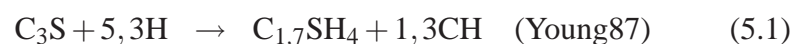
La composition minéralogique du ciment portland CEM I 52.5 que nous avons étudiée a été analysée par Diffraction des Rayons X (DRX) par Bonneau (1996). La composition minéralogique du ciment utilisé dans l'étude varie peu par rapport au CEM I analysé, nous pouvons donc prendre la composition obtenue par (Bonneau, 1996) donnée dans le Tableau 5.1.

Analyse chimique (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
	23,4	3,05	2,15	67,4	0,70	2,1	0,15	0,1
Analyse minéralogique par DRX (%)	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Filler calcaire		
	71±2	13	4	8	3,5	2,5		

TABLE 5.1 : Composition minéralogique du ciment CEM I HTS 52.5 (Bonneau, 1997).

1.2 Principales réactions d'hydratation des minéraux du clinker

Les premières réactions chimiques d'hydratation des deux principaux minéraux contenus dans le ciment sont schématisées par les équations d'équilibre suivantes (notations des cimentiers : C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃, H=H₂O, \bar{S} = SO₃, anhydride sulfurique) :



Le mécanisme d'hydratation a été schématisé par (Scrivener, 1984). Dès le contact avec l'eau, le C_3S et le C_3A passent en solution avec le gypse et un gel de silicates amorphe (C-S-H) et de fines aiguilles d'AFt recouvre la surface des grains de ciment (Figure 5.1). L'hydratation du C_3A et du C_3S de très grandes réactivités sont les premiers minéraux à s'hydrater (Gartner *et al.*, 2002), (Bensted, 2002). Le C_2S donne les mêmes hydrates que le C_3S , et le C_4AF les mêmes hydrates que le C_3A à plus long terme. Les principaux hydrates formés sont le C-S-H, le $Ca(OH)_2$, le trisulfoaluminate de calcium ou ettringite (AFt) et le monosulfoaluminate de calcium (AFm). L'évolution dans le temps de la com-

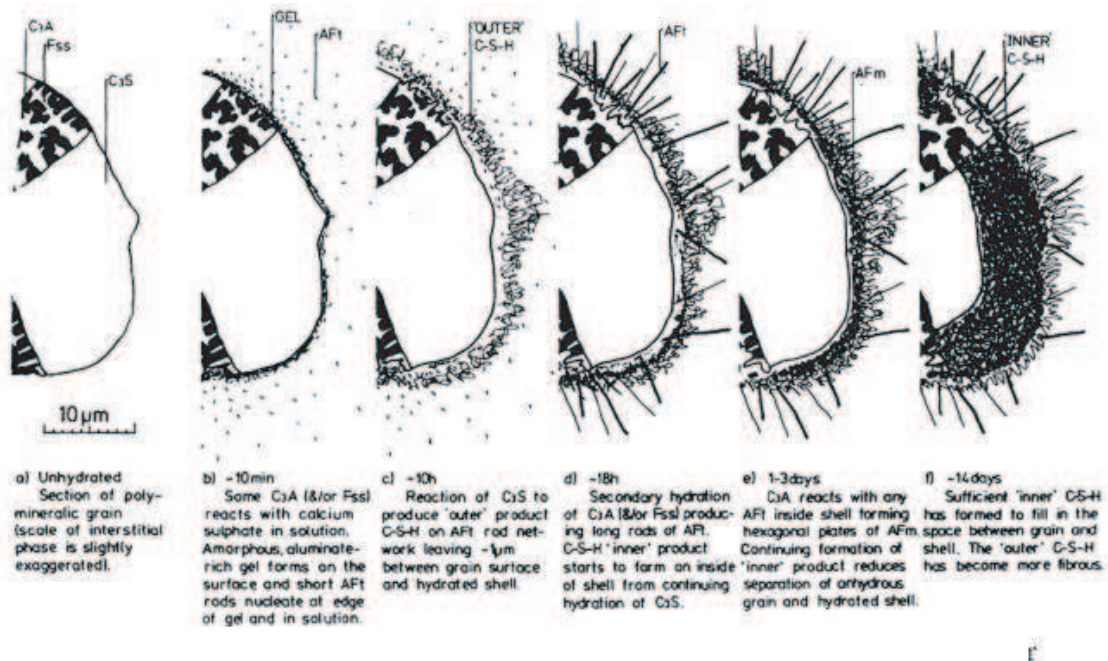


FIGURE 5.1 : Développement de la microstructure durant l'hydratation du ciment d'après (Scrivener, 1984).

position interstitielle d'un béton illustrée par Longuet *et al.* (1974) montre une diminution importante du CaO jusqu'à 7 jours, indiquant la consommation rapide de C_3S et de C_3A . La concentration en sulfates SO_3 diminue aussi dans la solution. Lorsque la source de sulfate (provenant du gypse) s'épuise, l'ettringite se dissout et se combine avec le C_3A et la chaux pour former le monosulfoaluminate de calcium (Figure 5.2).

2 Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermique Différentielle (ATG / DSC)

2.1 Principe des méthodes d'analyses thermiques

L'analyse thermique est une des premières méthodes calorimétriques qui permet de détecter les changements des phases cristallines, après interprétation des phénomènes en-

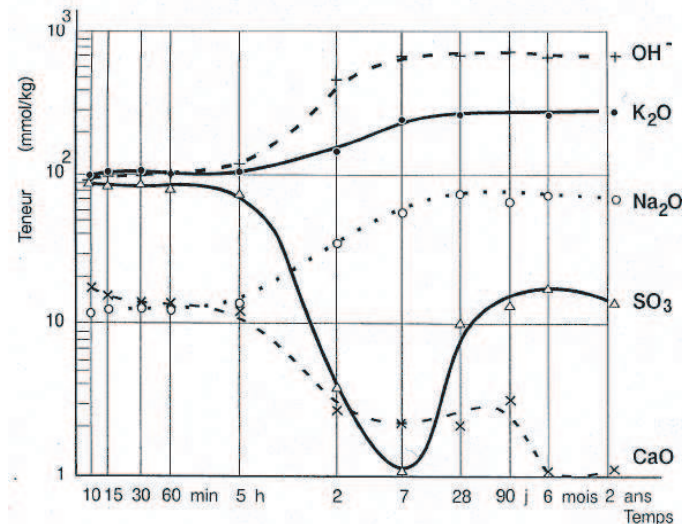


FIGURE 5.2 : Évolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton entre 0 et 200 jours (Longuet *et al.*, 1974).

dothériques et exothermiques enregistrés suite au chauffage du matériau. Lors du chauffage d'un ciment hydraté, les hydrates comme le C-S-H, l'AFt, l'AFm et le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se décomposent et libèrent de l'eau sous forme vapeur. Les carbonates quant à eux libèrent du dioxyde de carbone. Toute transformation minérale s'accompagne d'un échange de chaleur. La mesure des différentes pertes de masse par analyse thermogravimétrique (ATG) de l'hydratation du ciment (Smother, 1966) permet de quantifier, moyennant quelques hypothèses, la part d'eau ayant réagi avec le ciment (eau liée non-évaporable), la teneur en portlandite du matériau et son niveau de carbonatation (Mounanga *et al.*, 2004). Une corrélation quasi-linéaire a été observée entre le degré d'hydratation du ciment (mesuré par diffraction des rayons X) et la quantité d'eau liée (Copeland *et al.*, 1960), (Gutteridge et Dalziel, 1990). Utilisées simultanément dans un même système de mesure, l'ATG et la DSC permettent de quantifier les constituants cimentaires et d'identifier les phénomènes accompagnant l'évolution chimique du processus d'hydratation. Elles peuvent être appliquées aux pâtes contenant des fillers minéraux et du superplastifiant.

La formulation des pâtes de ciment et des micromortiers sont les mêmes que celles des études précédentes (*cf.* Annexe [A]).

2.2 Exploitation des résultats d'ATG-DSC

2.2.1 Identification de la décomposition des produits de l'hydratation du ciment

Un résultat typique d'un essai d'ATG-DSC sur une pâte cimentaire est représenté sur la Figure 5.3. Les résultats permettent de distinguer trois principales phases de décomposition de l'échantillon grâce à des pics endothermiques, visibles sur la courbe des flux thermiques, et caractéristiques de la décomposition des hydrates du ciment qui s'opère au cours de la montée en température (Sha *et al.*, 1999). Les pics de la courbe de flux thermique (par DSC) correspondent correctement aux pertes de masses enregistrées par

l'ATG. Une séparation des phénomènes de décomposition des hydrates dans des gammes de températures données peuvent être les suivantes (Mounanga, 2003) :

Entre 20 et 250°C : correspond au départ de l'eau des pores, à la décomposition du gypse s'il n'a pas réagi complètement et à celle des hydrates de C-S-H, d'ettringite, puis d'AFm. Dans cette gamme de température, le premier pic correspond à l'évaporation de l'eau issue d'une part de l'humidité relative de l'air ambiant et d'autre part de l'eau intrinsèque au matériau telle que l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée plus ou moins liée aux particules solides. La distribution de taille des pores capillaires peut modifier les températures de départs de l'eau. Concernant les températures de décomposition des hydrates, celles-ci diffèrent les unes des autres. Ainsi, le pic enregistré entre 20 et 400°C est, la résultante du chevauchement de plusieurs pics de départ d'eau, la contribution individuelle de ces derniers est difficilement quantifiable.

Toutefois, en raison du chevauchement des pics de flux thermique lors du départ de l'eau libre et celui de l'eau liée aux hydrates entre 30 et 200°C, les pertes de masse engendrées sont très faiblement perceptibles et l'exploitation quantitative de ces résultats ne sera pas effectuée.

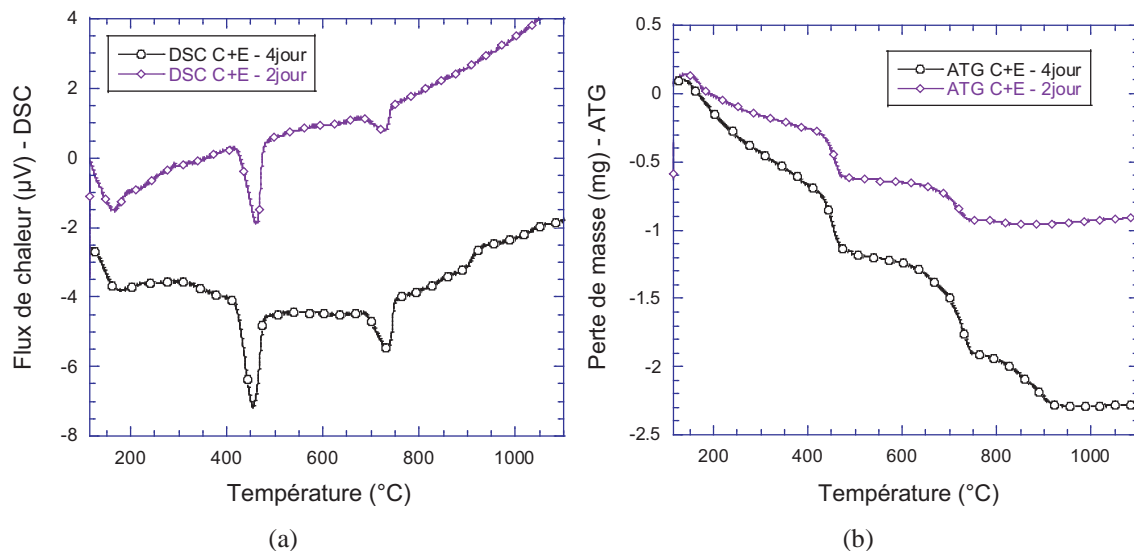


FIGURE 5.3 : Exemple type d'une courbe de DSC (a) et d'ATG (b), cas de la pâte de ciment simple.

Entre 400 et 600°C : correspond à la déshydroxylation de la portlandite Ca(OH)_2 . Le processus de déshydratation du Ca(OH)_2 dépend fortement de la vitesse de montée en température (Chloup-Bondant, 1996), cependant la plupart des chercheurs associent ce phénomène à des températures comprises entre 400 et 600°C. Le bilan réactionnel de cette réaction est le suivant :



Entre 600 et 800°C : correspond à la décarbonatation de la calcite CaCO_3 . La perte de masse correspondant à la décomposition de la calcite est liée au départ du CO_2 , l'équation de la réaction est la suivante :



La présence de calcite dans les pâtes cimentaires a deux origines :

- la présence d'un filler calcaire introduit dans le CEM I étudié comme constituant secondaire lors du broyage du clinker. Déjà à l'état anhydre, le ciment contient un certain pourcentage de calcite (2,5% d'après le Tableau 5.1).
- la carbonatation de la chaux libre présente dans le ciment. Le processus de la carbonatation intervient à partir d'un âge avancé de la maturation et sous certaines conditions environnementales (Deloye, 1982). Or, les échantillons sont conservés dans un dessiccateur, ce phénomène sera donc négligé dans les résultats évoqués.

Les températures de déshydroxylation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de décarbonatation du CaCO_3 diffèrent d'un auteur à l'autre. (Xu, 1992) prennent la température de 465°C pour la chaux et supérieure à 850°C pour le CaCO_3 . (Helsing, 1993) prend une plage de température pour la décomposition de la chaux entre 380 et 600°C et pour le CaCO_3 , entre 600 et 750°C. Ces différences observées sont dues à la différence des méthodes utilisées : les uns prennent la température au pic de chaleur, les autres la température au début de l'apparition du flux endothermique.

Polymorphisme des phases pures anhydres du clinker : entre 980 et 1015°C, il s'agit du changement de phase cristalline du C_3S de faible enthalpie (5 J/mole). A 675°C c'est le changement de phase cristalline du C_2S de 4 J/mole d'enthalpie. Le C_3A ne se transforme pas car sa structure est cubique.

Les calculs de la teneur en chaux, en calcite et du degré d'hydratation sont exposés en Annexe 'Analyses thermogravimétriques'.

2.2.2 Exemple de calcul du bilan volumique de la réaction d'hydratation du C_3S et du C_3A

Un exemple de calcul de la production de chaux par l'hydratation du C_3S et du bilan volumique de l'hydratation du C_3S et du C_3A (à court terme) est donné dans le Tableau 5.2 et le Tableau 5.3. Pour l'hydratation de 1g de C_3S , le bilan réactionnel permettant de calculer la quantité de portlandite produite et de déterminer le retrait chimique suite à cette réaction d'hydratation se fait de cette façon :

La teneur en chaux est de 0,19 g suite à l'hydratation de C_3S et le retrait volumique de $-0,05 \text{ cm}^3$ alors qu'il est de $-0,24 \text{ cm}^3$ lors de l'hydratation du C_3A .

De façon identique, la teneur en chaux et le retrait volumique pour l'hydratation du C_2S et du C_4AF sont déterminés. La détermination analytique de la teneur en chaux ne tient compte que de l'hydratation des phases du clinker (proportions affectées des degrés d'hydratation). Par manque d'informations sur la cinétique de dissolution du CaCO_3 dans la solution interstitielle, la quantité de carbonates n'est pas considérée dans l'éventuelle augmentation de l'hydratation du C_3S . Seules les proportions de C_3S et de C_2S affectées de leurs degrés d'hydratations sont prises en compte dans la production de la chaux. Les

	C ₂ S	+	5,3H	→	C _{1,7} SH ₄	+	1,3CH
Masse molaire (g/mol)	228,32		18,02		227,48		74,09
Masse (g)	1,00		0,42		1,00		0,42
Masse volumique (g/ml)	3,15		1,00		2,01		2,24
Volume (cm ³)	0,32		0,42		0,50		0,19
Retrait chimique (cm ³)	$\Delta V = 0,19 + 0,50 - 0,42 - 0,32 = -0,05 \text{ cm}^3$						

TABLE 5.2 : Calcul de la teneur en chaux et du retrait volumique pour l'hydratation du C₃S.

	C ₃ S	+	3(CaSO ₄ , 2H ₂ O)	→	26H ₂ O	+	C ₃ A, 3CaSO ₄ , 32H ₂ O (AFt)
Masse molaire (g/mol)	270,20		200,26		18,02		1338,69
Masse (g)	1,00		2,22		1,73		4,95
Masse volumique (g/ml)	3,03		2,32		1,00		1,78
Volume (cm ³)	0,33		0,96		1,73		2,78
Retrait chimique (cm ³)	$\Delta V = 2,78 + 1,73 - 0,33 - 0,96 = -0,24 \text{ cm}^3$						

TABLE 5.3 : Calcul du retrait volumique pour l'hydratation du C₃A.

proportions de C₃A et C₄AF sont aussi prises en compte pour la consommation de la chaux par la formation d'hydrates intermédiaires de monosulfoaluminates (AFm) et de trisulfoaluminates (AFt).

La détermination analytique de la teneur en CaCO₃ d'une pâte de ciment dont on a remplacé une partie par un filler calcaire, se fait en tenant compte des 3% de carbonates de calcium introduits dans le clinker du ciment et de la quantité de carbonates contenues dans le filler calcaire (95%).

Les calculs de CaCO₃, de Ca(OH)₂ et du degré d'hydratation pour les différentes suspensions étudiées sont reportés dans le Tableau 5.4. La masse de l'échantillon est celle mesurée sur la balance de précision (à 10⁻² mg près) avant le lancement de la procédure expérimentale.

Le Tableau 5.4 donne le calcul de la teneur en chaux, en carbonates et le degré d'hydratation pour les suspensions étudiées sans tenir compte d'un effet quelconque induit par le superplastifiant, le filler ou les fines des sables. Par comparaison avec les mesures ATG-DSC, nous pouvons déterminer l'influence de la présence des fillers et du superplastifiant dans l'hydratation du ciment :

- si la teneur en chaux mesurée à l'ATG-DSC est plus faible que la teneur en chaux calculée au Tableau 5.4 pour une suspension donnée, il peut s'agir d'un effet de retard induit par le superplastifiant ;
- si la teneur en chaux est supérieure, il peut s'agir d'un effet accélérateur provenant soit du superplastifiant soit de l'hydratation accélérée du C₃S induite par le filler ;
- si la teneur en carbonates mesurée à l'ATG-DSC, pour une suspension donnée, est inférieure à la valeur donnée au Tableau 5.4, il peut s'agir d'une dissolution du carbonate dans la solution interstitielle qui agit comme un électrolyte dans les pores capillaires ;
- si la teneur en carbonates est supérieure, il peut s'agir soit de la carbonatation de la chaux qui peut se produire malgré les précautions prises, soit de la laitance qui a pu

Estimation par le calcul		C+E					C+E+S1S2		
		Sans substitution	30% calcaire	10% fumée de silice	20% calcaire	20% silico-calcaire	Sans substitution	10% calcaire	10% fumée de silice
3 jours	Ca(OH) ₂	10,3	9,6	10,0	9,8	9,8	7,8	7,3	7,3
	CaCO ₃	3,1	33,0	3,1	22,7	19,6	19,1	25,6	17,9
	α	24,6	22,6	23,7	23,2	23,2	18,3	16,9	16,9
7 jours	Ca(OH) ₂	11,1	10,4	10,9	10,7	10,7	8,5	8,0	8,0
	CaCO ₃	3,1	33,0	3,1	22,7	19,6	19,1	25,6	17,9
	α	27,7	25,4	26,7	26,0	26,0	20,6	18,9	18,9
14 jours	Ca(OH) ₂	11,7	10,8	11,3	11,1	11,1	8,8	8,3	8,3
	CaCO ₃	3,1	33,0	3,1	22,7	19,6	19,1	25,6	17,9
	α	29,2	26,8	28,2	27,5	27,5	21,8	20,0	20,0
28 jours	Ca(OH) ₂	12,2	11,3	11,8	11,5	11,5	9,2	8,6	8,6
	CaCO ₃	3,1	33,0	3,1	22,7	19,6	19,1	25,6	17,9
	α	31,0	28,4	29,8	29,1	29,1	23,0	21,2	21,2

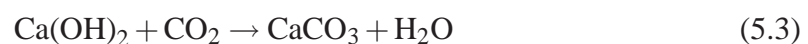
TABLE 5.4 : Calcul de la teneur en CaCO₃, Ca(OH)₂ et du degré d'hydratation (en %).

se former à la surface de l'éprouvette où l'échantillon est prélevé.

Compte tenu de la balance utilisée dans l'appareil d'ATG-DSC, les mesures de masse sont données avec une précision absolue de l'appareil de $\pm 0,4 \mu\text{g}$. Compte tenu de la masse des échantillons utilisés, entre 25 et 40 mg, ces erreurs de précision restent négligeables même au très jeune âge du matériau (de l'ordre de $10^{-4}\%$ pour les teneurs en chaux et en carbonate de calcium et de $\pm 1,6 \mu\text{g}$ pour le degré d'hydratation).

2.2.3 La carbonatation de la portlandite

Des études récentes par (Thiéry *et al.*, 2003) ont aussi montré l'influence de la carbonatation de la portlandite et du C-S-H de la pâte de ciment sur le développement microstructural (structure et distribution poreuse par la formation de nouveaux hydrates). L'équation de la réaction de carbonatation est la suivante :



En cas de carbonatation de la portlandite des pâtes dans le dessiccateur du fait de la présence de CO₂ même faible, une augmentation du volume de phase solide se produit. Cet effet bénéfique de "colmatage" des pores et de raffinement de la structure poreuse, a été montré par plusieurs chercheurs à partir de mesures par intrusions de mercure.

Pour des pâtes de ciment avec CEM I et $E/C = 0,3$ la porosité chutait de 31,6 à 25,6% après 32 mois de carbonatation naturelle (Pihlajavaara, 1968) et pour des pâtes avec des rapports E/C allant de 0,3 à 0,8 la porosité chutait de 10 à 15% (Houst et Wittmann, 1994). En réduisant ainsi la porosité, la carbonatation améliore par là même les performances mécaniques et limite l'accès aux agents extérieurs agressifs.

Thiéry *et al.* (2003) constatent aussi que la baisse de la porosité liée à la carbonatation des hydrates est aussi possible pour les C-S-H pour des bétons à base de CEM I. Les C-S-H se densifient et se rigidifient (Scrivener, 1992), (Mouret, 1999). Le rapport Ca/Si des C-S-H carbonatés est inférieur à celui du C-S-H du ciment portland (d'après des analyses

X en dispersion d'énergie). Ainsi "carbonatés", les C-S-H sont microtexturés, présentent une microstructure plus granuleuse et des fibres plus courtes et serrées, différentes de celle des fibres de C-S-H. La texture ainsi que le raffinement accru de la porosité (micropores), pourrait expliquer les gains de résistances du béton.

2.3 Influence de la nature des fillers minéraux sur l'hydratation du ciment

2.3.1 Résultats expérimentaux

Pâte de ciment sans superplastifiant La variable étudiée ici est le pourcentage massique de substitution du filler calcaire au ciment, du filler silico-calcaire et de la fumée de silice. Les rapports massiques *Eau/Liant* sont égaux à 0,33. La Figure 5.4 montre les courbes d'ATG-DSC à 28 jours de 10, 20 et 30% de remplacement du ciment en masse en absence d'adjuvant organique. Les observations sont les suivantes :

- les pertes de masse et les pics endothermiques correspondant à la décomposition de CaCO_3 sont maximaux pour les pâtes contenant 20 et 30% de filler calcaire, puis pour 20% de filler silico-calcaire. Ceci est dû à la minéralogie de ces fillers qui contiennent une part non négligeable de carbonates, et donc ajoute une part additionnelle à la teneur en CaCO_3 . Les teneurs en carbonates de calcium dépendent de la composition minéralogique des fillers et du ciment. Ces teneurs sont indépendantes de l'hydratation du ciment.
- les pâtes contenant 10% de fumée de silice présentent des teneurs en portlandite inférieures aux autres pâtes.

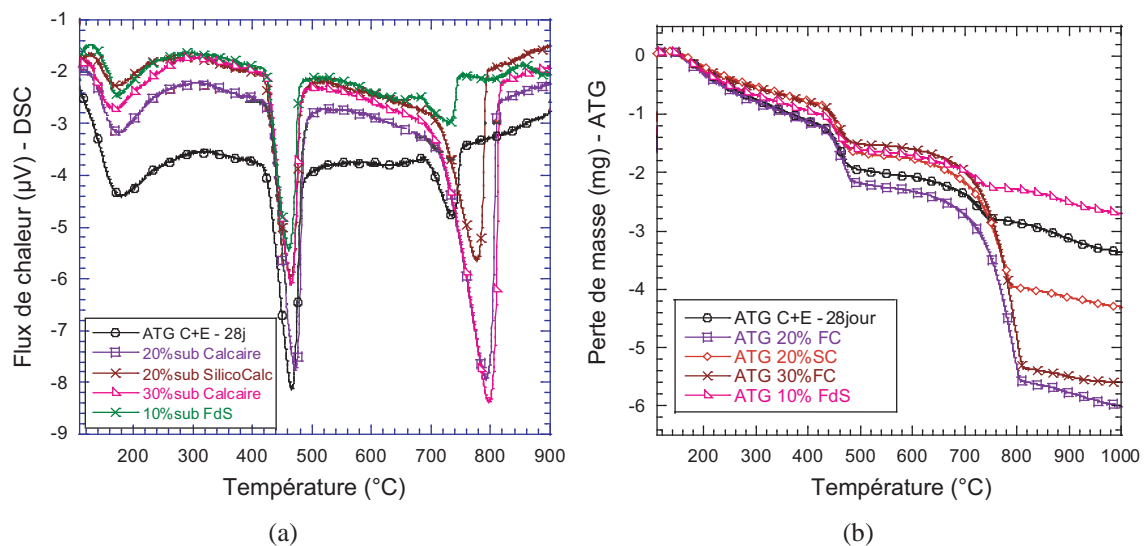


FIGURE 5.4 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaires, silico-calcaires, fumée de silice) sur l'hydratation du ciment, sans superplastifiant - creuset en platine.

Pâte de ciment avec superplastifiant La Figure 5.5 montre les courbes d'ATG-DSC à 28 jours de 30% de remplacement du ciment par le filler calcaire et 10% par la fumée de silice en masse en présence de SP1. Les pics endothermiques correspondant à la déshydroxylation de la portlandite montrent qu'en remplaçant le ciment par du filler calcaire ou du filler silico-calcaire, la quantité de chaux produite est plus élevée. Par contre, le pic de décomposition de la chaux est moins prononcé avec seulement 10% de remplacement du ciment par de la fumée de silice (Figure 5.5).

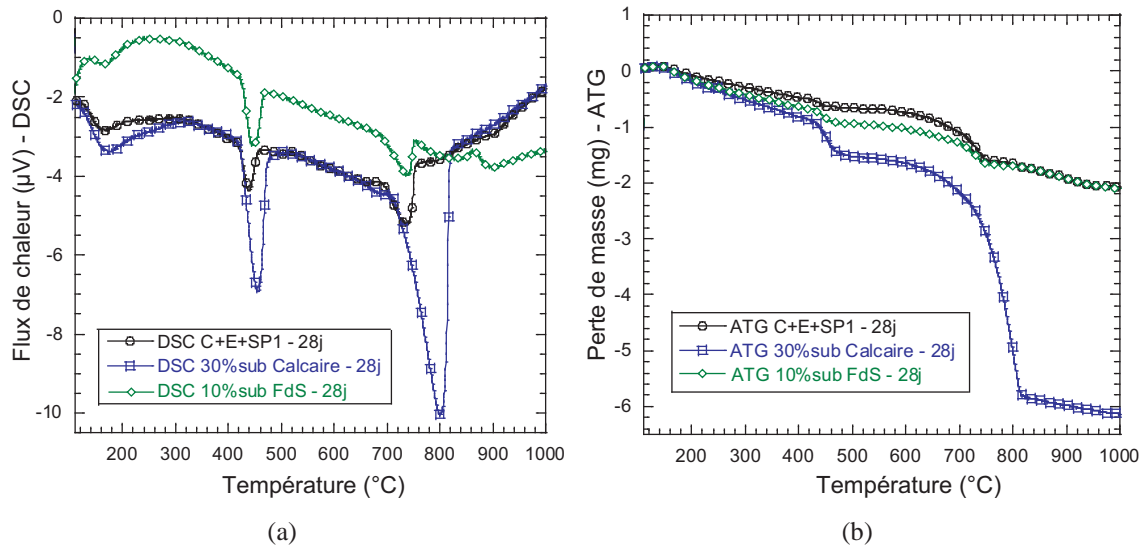


FIGURE 5.5 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaires FC, silico-calcaires SC et fumée de silice FdS) sur l'hydratation des pâtes de ciment avec SP1 - creuset en platine.

2.3.2 Analyses et discussions

L'exploitation des résultats d'ATG-DSC et le calcul des teneurs en CaCO_3 et en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du degré d'hydratation des pâtes de ciment étudiés avec substitutions de fillers au ciment et pour des rapports $E/C = 0,33$ sont présentés dans le Tableau 5.5. En présence ou en absence de superplastifiants, on peut remarquer que les pâtes contenant des fillers calcaires et silico-calcaires ont des teneurs en chaux élevées, supérieures à celles calculées dans le Tableau 5.4 de référence et aussi supérieures aux teneurs de la pâte de ciment seule (C+E). La présence de CaCO_3 a un effet accélérateur sur l'hydratation du C_3S et serait donc à l'origine de l'accélération de la prise et de l'augmentation du taux de réactivité de la pâte de ciment (Monteiro et Mehta, 1986) sans augmentation de la chaleur d'hydratation (Montanaro *et al.* 1988). D'après une étude calorimétrique et par diffraction des rayons X, Montanaro *et al.* (1988) montrent par des courbes de flux thermique et de chaleur d'hydratation que le gypse et le calcaire affectent la localisation du pic maximum de chaleur correspondant à la précipitation des hydrates $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et C-S-H sans modifier d'une manière significative la longueur de la période dormante. Un avancement d'1h en présence de 10% de gypse et de 2h30 en présence de 10% de calcaire a été enregistré. De

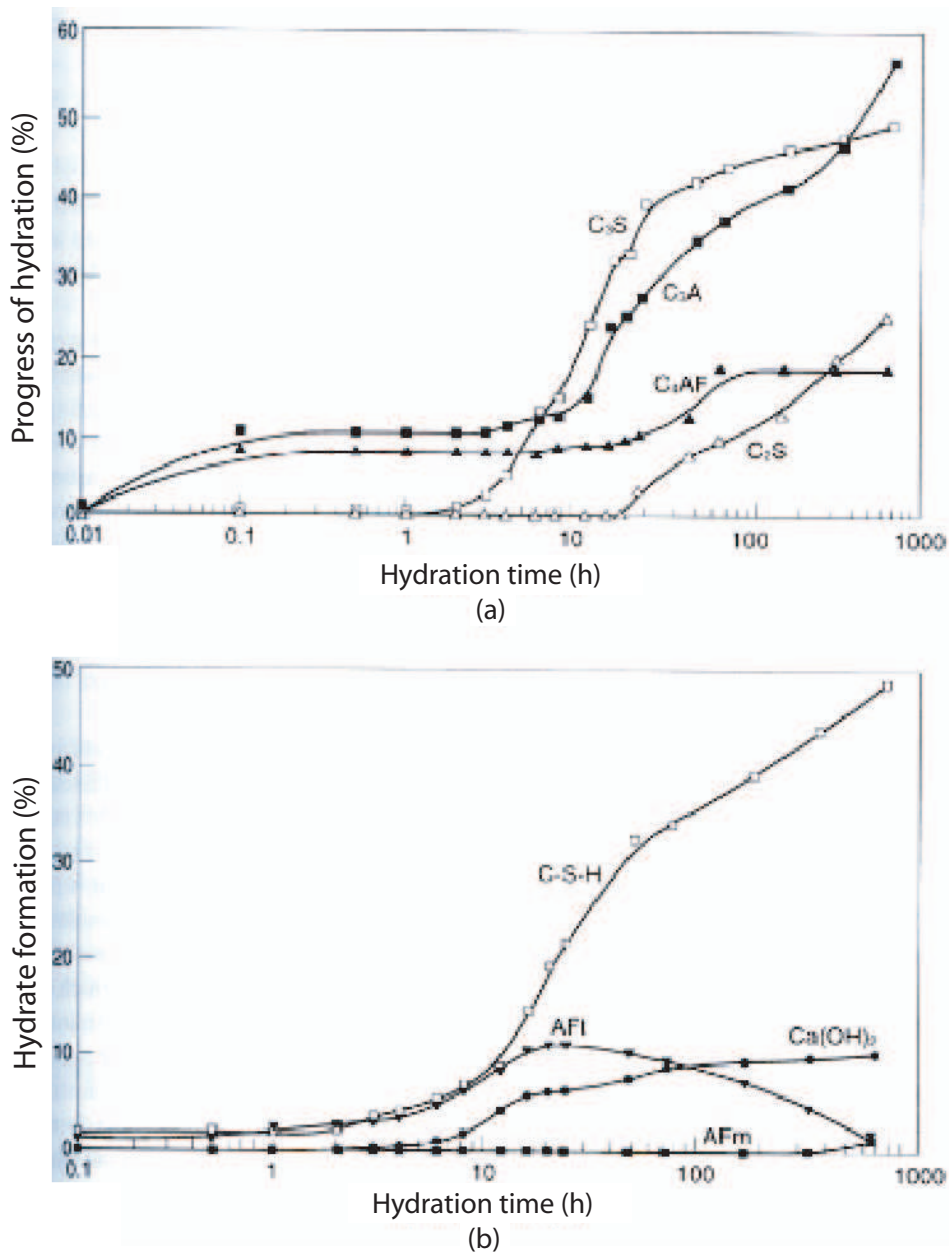


FIGURE 5.6 : Cinétique d'hydratation d'une pâte de ciment Portland à température ambiante : (a) consommation des phases du clinker, (b) formation des hydrates du ciment (Odler, 1998).

Mesures ATG-DSC		C+E+SP1		C+E			
		30% calcaire	10% fumée de silice	30% calcaire	20% calcaire	20% silico- calcaire	10% fumée de silice
3 jours	Ca(OH) ₂	14,1	4,3	15,6	16,4	17,2	15,4
	CaCO ₃	47,1	7,5	35,2	29,8	23,2	7,1
	α	29,6	11,8	35,9	34,6	36,6	36,5
7 jours	Ca(OH) ₂	15,2	5,9	16,0	17,6	17,9	16,5
	CaCO ₃	48,1	7,4	38,9	29,9	24,8	8,8
	α	31,8	15,3	40,9	37,3	37,6	38,4
14 jours	Ca(OH) ₂	16,5	–	16,3	18,6	19,1	16,5
	CaCO ₃	46,5	–	38,8	29,0	25,2	7,4
	α	36,1	–	44,9	40,1	39,6	39,6
21 jours	Ca(OH) ₂	17,0	8,2	20,3	20,0	–	16,8
	CaCO ₃	47,8	6,7	32,1	28,2	–	7,1
	α	36,7	21,7	45,5	40,5	–	39,7
28 jours	Ca(OH) ₂	18,2	8,9	18,2	21,5	22,4	18,1
	CaCO ₃	45,9	8,5	36,9	28,7	25,5	7,3
	α	36,8	22,9	46,3	47,7	42,6	40,6

TABLE 5.5 : Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence de la nature des fillers minéraux sur l'hydratation du ciment (en %).

plus, le mélange C₃S+10%(CaSO₄,2H₂O) donne des chaleurs d'hydratations supérieures au mélange C₃S+10%CaCO₃ à 25 h.

La cinétique d'hydratation du ciment Portland pour un rapport $E/C = 0,6$ est représentée par (Odler, 1998) à la Figure 5.6. Le tracé des cinétiques d'hydratation des différentes pâtes de ciment contenant différents fillers minéraux montre les mêmes profils d'avancements que ceux d'Odler à partir de 3 jours. Le taux d'hydratation du CEM I de notre étude semble comparable à celui du C₃S d'Odler. De façon générale, la Figure 5.7 montre bien l'hydratation accélérée du C₃S, composé anhydre de forte quantité dans le ciment étudié, lors du remplacement de ce dernier par des fillers calcaires, silico-calcaires et de la fumée de silice. Le SP1 agit comme un fort retardateur de l'hydratation du ciment. Malgré cela, le remplacement de 20 et 30% de filler calcaire et silico-calcaire dans des pâtes adjuvantées au SP1 atténue cet effet retard du polymère. Pourtant, les pâtes composées ne contiennent plus que respectivement 80 et 70% de CEM I. Les fillers calcaires et silico-calcaires auraient donc réagi à brève échéance et accéléré l'hydratation du ciment. Le même phénomène apparaît pour la pâte incorporant 10% de fumée de silice.

Le **filler calcaire** contient 95,6% de CaCO₃ et le **filler silico-calcaire** 80% de carbonates de calcium. La présence de carbonates dans la pâte de ciment, conduit à une augmentation de la teneur en Ca²⁺ dans la solution interstitielle ionique du fait de la dissolution du CaCO₃ dans cet électrolyte (Montanaro *et al.* 1988). L'ajout de filler calcaire favorise la formation d'une plus grande quantité de Ca(OH)₂. La précipitation des ions Ca²⁺ sous forme de Ca(OH)₂ peut cristalliser en fines plaquettes qui s'orientent sur le grain de CaCO₃. Ces fillers agissent comme des sites de nucléation des hydrates du ciment (C-S-H et chaux), zone enrichie en silice, et par ce biais accélèrent l'hydratation (Montanero *et al.*, 1988), (Kadri et Duval, 2002). Cette nucléation hétérogène pourrait

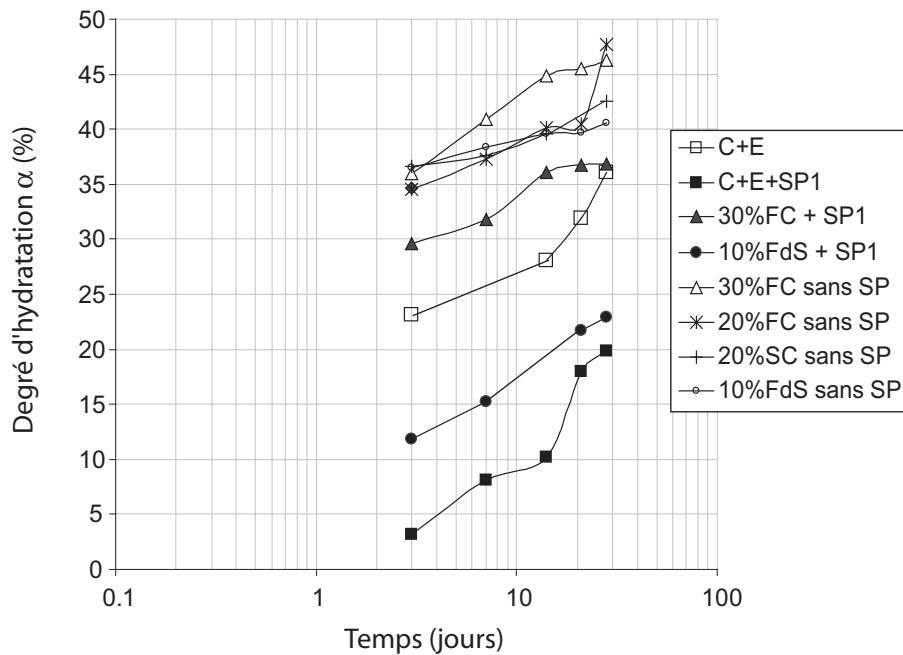
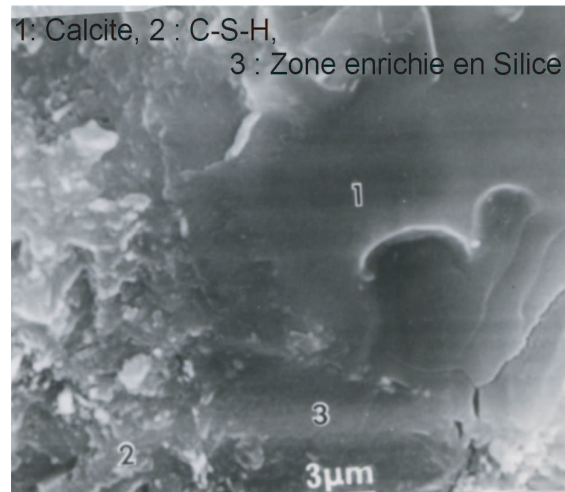


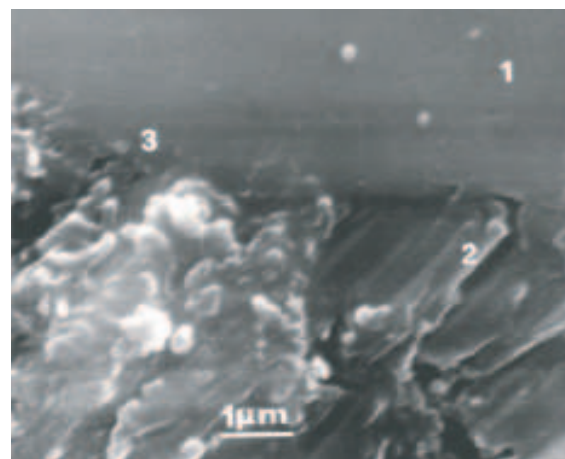
FIGURE 5.7 : Degré d'hydratation en fonction du temps des pâtes de ciment incorporant des fillers minéraux (calcaires FC, silico-calcaires SC et fumées de silice FdS) avec et sans SP1 - creuset en platine.

favoriser la formation d'un carbo-aluminate si la teneur en C_3A est relativement importante (Regourd *et al.*, 1986), (Monteiro et Mehta, 1986), (Pera *et al.*, 1999) (Poppe et de Schutter, 2005). Cette valeur n'est que de 3 à 4% dans le CEM I étudié. L'effet de dilution augmente avec le pourcentage de minéraux cristallins qui agissent comme des sites d'activation ou de stimulation de la chaleur (Rahhal et Talero (2005). Par ailleurs, le **filler silicocalcaire** contient 20% de quartz. Lawrence *et al.* (2003) et Cyr *et al.* (2006) montrent dans une étude effectuée sur des mortiers contenant du quartz (filler chimiquement inerte), jusqu'à un remplacement de 75% du ciment, que les degrés d'hydratation à court terme, sont toujours plus élevés que dans un mortier ne contenant que du ciment. Si la finesse du quartz devient très grande, ce dernier peut en effet devenir très réactif et le phénomène être amplifié.

Il est bien montré à la Figure 5.8a, vue au MEB d'après Regourd *et al.*, 1982, la présence de la calcite à proximité des hydrates de C-S-H qui forme une zone de réaction riche en silice provenant des C-S-H. La vue au MEB de la Figure 5.8b montre aussi l'effet accélérateur du calcaire sur l'hydratation du C_3S par la formation de C-S-H carbonatés granuleux. Ces carbo-silicates et C-S-H carbonatés formés expliquent les pics endothermiques plus élevés de la pâte contenant le filler calcaire par rapport à la pâte de ciment seul, respectivement entre 20 et 250°C ainsi qu'entre 400 et 600°C obtenus à la DSC (Figure 5.4a). Le filler n'agit pas seulement sur les silicates mais encore sur les aluminates du clinker. La vue au MEB de la Figure 5.9 montre, en effet, l'accélération de l'hydratation du C_3A par la formation de carbo-aluminates, hydrates issus de la réaction d'hydratation entre le C_3A et la calcite, et qui coexistent avec l'ettringite et empêchent la formation de mono-sulfoaluminates (AFm).



(a)



(b)

FIGURE 5.8 : Vue au MEB (d'après Regourd *et al.*, 1982) : a- Zone de réaction entre la calcite et le C-S-H, (1) calcite, (2) C-S-H du ciment, (3) Zone de réaction du filler, riche en silice. b- Action du filler calcaire sur l'hydratation du C_3S , (1) filler calcaire, (2) cristaux de portlandite, (3) C-S-H carbonatés granuleux.

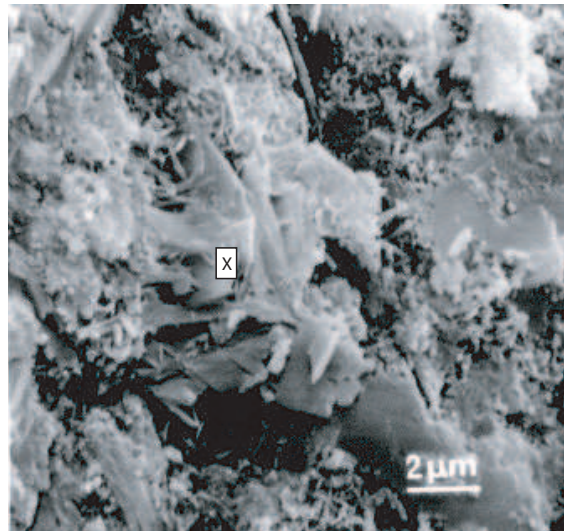
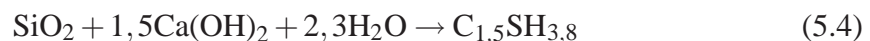


FIGURE 5.9 : Vue au MEB (d'après Regourd *et al.*, 1982) : Action du filler calcaire sur l'hydratation du C₃A. (X) Cristaux hexagonaux de mono-carboaluminates.

En présence de seulement 10% de fumée de silice, en substitution du ciment, la teneur en chaux est plus élevée que celle de la pâte de ciment seule (pour les cas avec et sans SP1) dès le 3^{ème} jour. De plus, la cinétique d'hydratation est supérieure pour les pâtes en présence de fumée de silice que pour celles avec ciment seul (pour les cas avec et sans SP1). Ceci met en évidence l'effet accélérateur de l'hydratation du ciment par la fumée de silice.

La **fumée de silice** est de nature siliceuse et contient 95% de SiO₂. En effet, connue pour sa très grande réactivité, la fumée de silice favorise et accélère dès les premiers instants les réactions d'hydratation des silicates de calcium. Une étude effectuée par Ollivier *et al.* (1988) montre pour des pâtes pures contenant 10% de fumée de silice condensée que ce minéral provoque deux effets antagonistes. Un premier effet, accélérateur de l'hydratation des silicates de calcium, qui tend à accroître la quantité de portlandite formée. Une rapide adsorption des ions calcium à la surface de la fumée de silice, suite à la dissolution des silicates du ciment, sert de sites de nucléation. Ainsi le taux de dissolution des grains de ciment est accéléré, et une formation lente et simultanée de portlandite sur les sites de nucléation et dans la solution interstitielle est alors produite. Puis, vient un second effet lié à la réaction pouzzolanique qui entraîne la consommation de la portlandite produite par formation de cristaux autour de la phase vitreuse de silice. Celle-ci vient transformer la chaux en C_{1,5}SH_{3,8} ou en C_{1,7}SH₄ dépendamment de la quantité de Ca par rapport au Si présente dans la solution interstitielle (Larbi et Bijen, 1990). Cette réaction pouzzolanique, consommatrice de chaux, permettrait alors d'augmenter la résistance à l'interface pâte de ciment-granulat (Larbi et Bijen, 1990).

D'après une étude menée sur 18 fumées de silice, Ollivier *et al.* (1988) montrent que la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique est totale après 20 jours. L'équation de la réaction pouzzolanique s'écrit comme :



D'après certains auteurs, la réaction pouzzolanique consommatrice de chaux, démarre très tôt, avant 1 jour, et elle est d'autant plus importante lorsque la teneur en eau diminue ou que la quantité de fumée de silice augmente. Zelic *et al.* (2000) ont étudié par la DSC le rôle de la fumée de silice dans les cinétiques de réaction et les mécanismes des premiers instants de l'hydratation du ciment Portland ($E/C = 0,5$ à 20°C). Les teneurs en portlandite formée durant l'hydratation sont déterminées en fonction de la quantité de fumée de silice introduite. Les résultats ont montré que la réaction pouzzolanique entre la fumée de silice et la portlandite apparaît après 3 jours d'hydratation et qu'aucune modification de la teneur en portlandite, qui serait due à la réaction pouzzolanique, n'est enregistrée entre 8 et 10 heures d'hydratation. Cependant, les auteurs montrent aussi que la présence de fumée de silice augmente le taux d'hydratation du ciment durant les premières heures de l'hydratation. Dans le cas de la fumée de silice utilisée dans notre étude, il apparaît que celle-ci est accélératrice de l'hydratation du ciment car la teneur en chaux dans le ciment composé est supérieure à celle de la pâte de ciment seul. Toutefois, la consommation de la portlandite par effet pouzzolanique est peu visible.

D'après (Ollivier *et al.*, 1988), l'action de la fumée de silice se développe jusqu'à un dosage d'environ 25%. Au-delà, la fumée de silice ne réagit plus et l'excédent ne remplit qu'un rôle physique de remplissage des vides. Les auteurs montrent encore qu'en présence de superplastifiant, la réaction pouzzolanique semble être relativement plus rapide du fait d'une meilleure dispersion des grains de fumée de silice et donc du contact sur une plus grande surface de la silice vitreuse. Il est toutefois probable que ce résultat dépende de la nature du superplastifiant et qu'il ne soit pas général.

En comparant les pâtes adjuvantées et non adjuvantées, l'effet de retard à l'hydratation avec le SP1 reste encore visible. Les teneurs en chaux et les degrés d'hydratation sont, en effet, plus faibles en présence de superplastifiant.

Par ailleurs, il est possible que la teneur en chaux mesurée par l'ATG soit supérieure à la valeur de chaux estimée par le calcul du fait de la formation de laitance possible par un excédent d'eau dans les suspensions de substitution ciment-*filler* (demande en eau moindre des *fillers* par rapport au ciment).

Concernant les teneurs en carbonates, la contribution des *fillers* calcaires et silico-calcaires expliquent les fortes teneurs en CaCO_3 dans les suspensions. Par contre, les teneurs mesurées par ATG-DSC sont supérieures à celles estimées par le calcul. Ceci signifierait la possibilité de carbonatation de la chaux malgré les précautions prises pour la conservation des échantillons.

2.4 Influence du superplastifiant sur l'hydratation du ciment

2.4.1 Résultats expérimentaux

Toutes les pâtes de ciment ont un rapport $E/C=0,33$ et sont adjuvantées au dosage optimal pour chacun des superplastifiants. Ces dosages trouvés lors de l'étude rhéologique effectuée sur les pâtes, correspondent aux dosages de saturation, pour lesquels la maniabilité est suffisante et la sédimentation des particules de ciment est limitée.

Comparaison entre pâtes de ciment simples avec et sans superplastifiant La comparaison entre une pâte de ciment contenant de l'eau et du ciment seul, et une pâte de ciment adjuvantée montre à la Figure 5.10 qu'il y a une perte de masse moindre au niveau du pic de déshydroxylation de la portlandite lors de l'ajout de 1,4% de SP1 dosé par rapport à la masse de ciment. Les résultats de la Figure 5.10 montrent que les pics correspondant à la

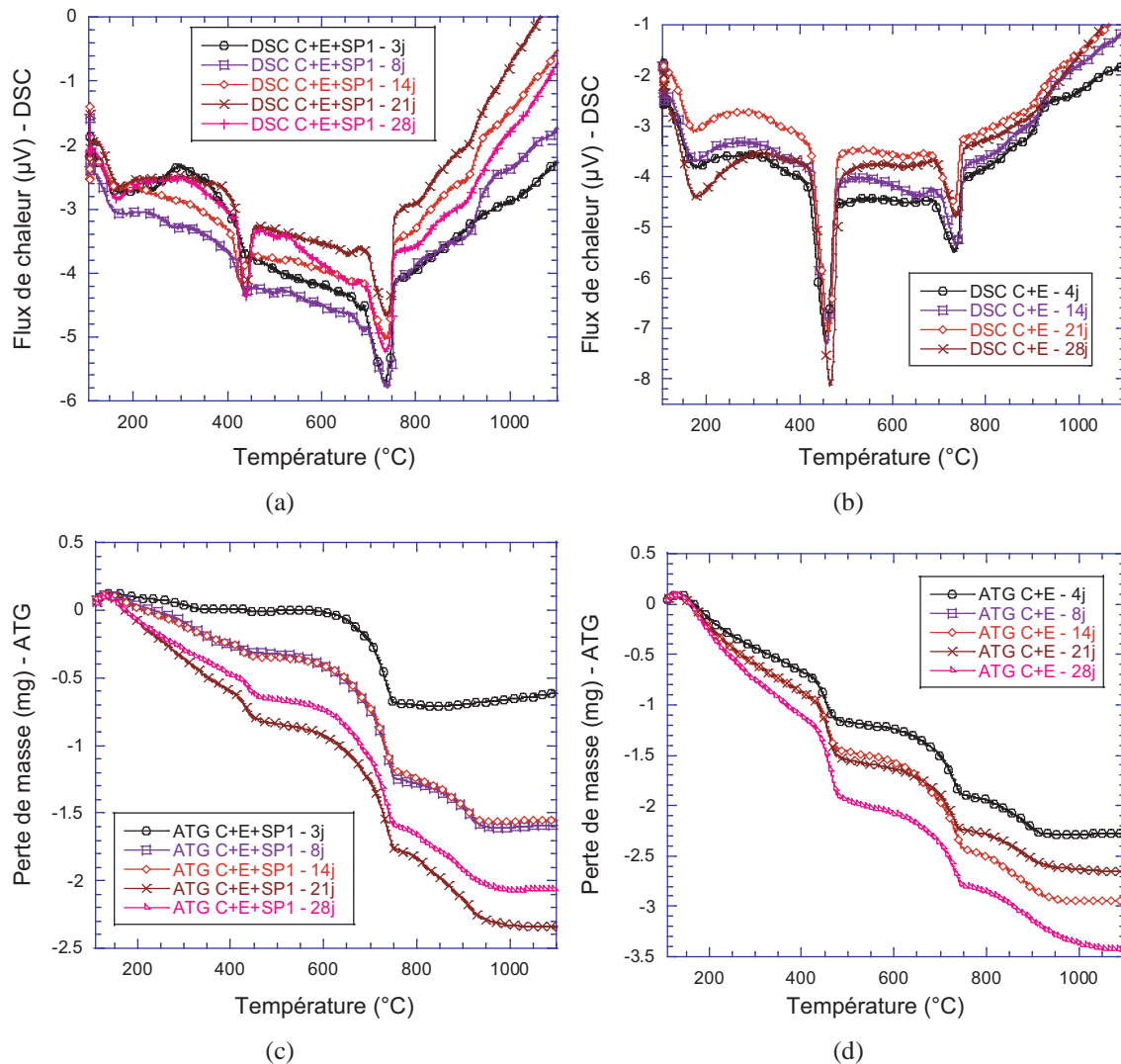


FIGURE 5.10 : Mesures ATG-DSC à 3, 7, 14, 21 et 28 jours pour des pâtes de ciment avec 1,4% SP1 (a et c) et sans superplastifiant (b et d) - creuset en platine.

déshydroxylation de la chaux sont inférieurs lors de l'ajout de superplastifiant, signifiant un effet de retard dû à la présence du superplastifiant.

Comparaison entre différents types de superplastifiants Le paramètre variable est ici le type de superplastifiant. Ce dernier est dosé en fonction de l'optimum de saturation, soit 1,4% par rapport à la masse de ciment pour SP1, 0,8% pour SP3 et 0,2% pour SP4.

Les courbes d'ATG-DSC montrent à la Figure 5.11 différentes amplitudes de pics

(gauche) et de pertes de masses (droite) correspondant à la décomposition des C-S-H, AFt, AFm et de la portlandite en fonction de différents types d'adjuvants organiques à 28 jours.

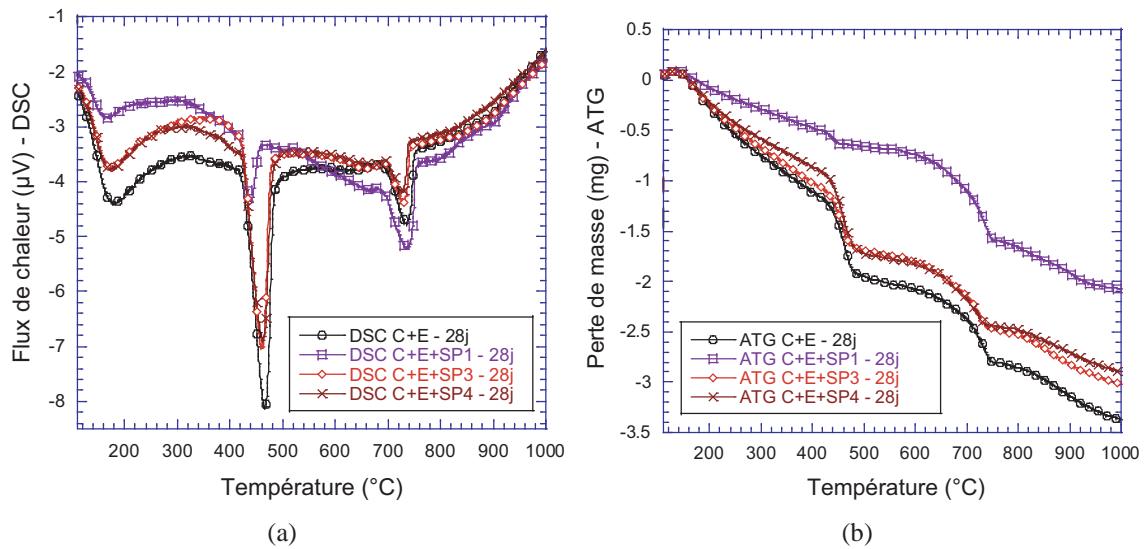


FIGURE 5.11 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 28 jours : influence de la nature des superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) sur l'hydratation des pâtes de ciment - creuset en platine.

Les pics endothermiques de décomposition de ces différents hydrates sont maximaux pour la pâte sans adjuvant. La pâte adjuvannée avec SP1 présente les amplitudes les plus faibles, indiquant une plus faible production d'hydrates. Par contre, pour les pâtes adjuvannées avec SP3 et SP4, les pics endothermiques de décomposition de ces hydrates sont plus importants.

2.4.2 Analyses et discussions

L'exploitation des résultats d'ATG-DSC et le calcul des teneurs en CaCO_3 et en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du degré d'hydratation des pâtes de ciment adjuvannées ou non par différents superplastifiants et pour des rapports $E/C = 0,33$ sont présentés dans le Tableau 5.6.

La pâte de ciment non adjuvannée indique un taux de chaux mesuré par ATG-DSC inférieur au taux de chaux calculé dans le Tableau 5.4. Cela peut mettre en évidence la présence d'une éventuelle carbonatation de la chaux.

Concernant le SP1, mélange de polycarboxylates et de phosphonates, la teneur en chaux est très faible, ce qui affirme l'effet de retard induit par le superplastifiant. La diminution du pic de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est ainsi associée au retard de l'hydratation du ciment (Ollivier *et al.* 1988), (Torrents *et al.* 1998). Même au niveau de la décomposition des hydrates d'AFm, d'AFt et de C-S-H (pour des températures entre 30 et 200°C), les pics endothermiques sont beaucoup plus faibles pour la pâte avec SP1 par rapport à la pâte sans adjuvant. Ainsi toutes les réactions liées à l'hydratation des phases du clinker sont retardées. L'adsorption des polymères à la surface des particules de ciment empêcherait la

dissolution des phases du clinker au contact de l'eau (Baron Lesage, 1982). La formation d'un composé organo-minéral qui consomme les polymères (Flatt et Houst, 2001) à la surface du ciment retarderait les réactions de dissolution, de solvation et de cristallisation (Regourd, 1995). (Heikal *et al.*, 2005) ont montré qu'en présence de 1% de polycarboxylate, la conductivité électrique des pâtes de ciment décroît de 1 à 28 jours, signifiant que la présence de polycarboxylate prolonge la période dormante du processus d'hydratation et retarde le début de la période d'accélération sans affecter les taux de production. Le phénomène de retard de prise qu'induit la plupart des superplastifiants (polynaphtalènes pour (Prince *et al.*, 2002) et (Simard *et al.*, 1993) ; polycarboxylates pour (Flatt et Houst, 2001), est déjà bien connu et peut ainsi être mis en évidence et quantifié par les mesures d'ATG-DSC. Cet effet de retard sur l'hydratation est amplifié par l'effet chimique des polycarboxylates lors de la présence d'une grande concentration du groupement fonctionnel ionique dans la phase aqueuse (Yamada *et al.*, 2000). (Heikal *et al.*, 2005) montrent par ailleurs que l'effet de retard est amplifié lorsque la température dans la pâte est plus élevée (35°C), ce qui favorise l'adsorption des polymères sur les particules de ciment. Les

Mesures par ATG-DSC		C+E	C+E+SP1	C+E+SP3	C+E+SP4
3 jours	Ca(OH) ₂	11,5	4,1	–	16,2
	CaCO ₃	7,5	5,1	–	11,4
	α	23,0	4,0	–	34,5
7 jours	Ca(OH) ₂	–	5,4	15,0	16,6
	CaCO ₃	–	5,2	7,9	8,3
	α	–	6,7	31,1	34,8
14 jours	Ca(OH) ₂	12,8	4,5	16,1	19,1
	CaCO ₃	9,1	8,4	8,7	7,4
	α	27,9	8,5	39,6	35,5
21 jours	Ca(OH) ₂	16,0	5,8	16,5	18,1
	CaCO ₃	7,4	8,0	8,5	7,6
	α	33,4	15,0	39,9	38,4
28 jours	Ca(OH) ₂	15,9	6,5	16,3	20,4
	CaCO ₃	7,1	9,5	8,3	7,7
	α	34,3	16,1	40,7	41,2

TABLE 5.6 : Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence du superplastifiant sur l'hydratation (en %).

teneurs en chaux et cinétiques d'hydratation des pâtes déterminées par ATG-DSC sont regroupées au Tableau 5.6. Les cinétiques d'hydratation sont représentées à la Figure 5.6. Pour la pâte adjuvantée par du SP4, la cinétique d'hydratation du ciment est supérieure à celle calculée au Tableau 5.4 de référence qui ne tient pas compte de l'effet du polymère. De plus, la comparaison entre la pâte sans adjuvant (C+E) et celle adjuvantée par SP4 tend à prouver que cet adjuvant accélère la prise aux très courtes échéances et qu'ensuite l'hydratation est stabilisée. Il y aurait une accélération de l'hydratation induite par le SP4. (Sakai *et al.*, 2006) montrent qu'il s'agit de l'accélération de l'hydratation du C₃A et non celle du C₃S. En effet, dans le cas d'un effet retard, les ions SO₄²⁻ du gypse passés en solution ne sont pas suffisants pour réagir à la surface des C₃A et former du sulfoaluminate de calcium car ils sont empêchés par l'adsorption préférentielle du superplastifiant

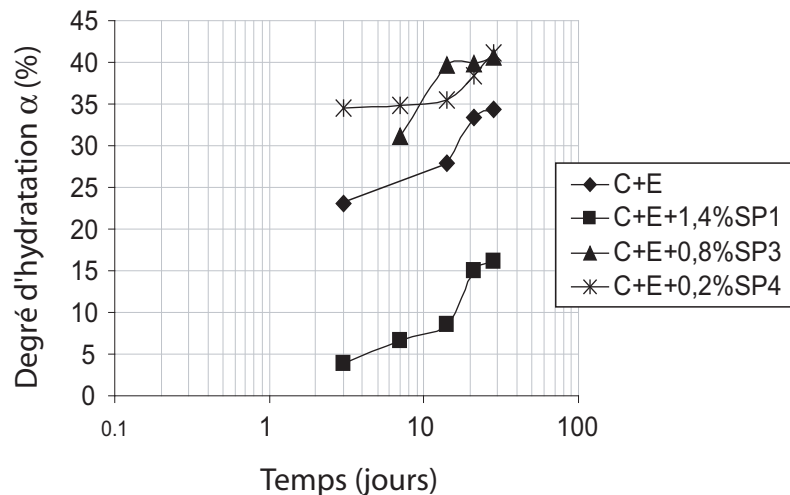


FIGURE 5.12 : Degré d'hydratation en fonction du temps des pâtes de ciment pour différentes natures de superplastifiants (SP1, SP3 et SP4) - creuset en platine.

(Flatt et Houst, 2001). La fiche technique du produit indique que le superplastifiant n'empêche pas les réactions d'hydratation et donc qu'il ne joue pas un effet retardateur comme peuvent l'être d'autres produits organiques. Par ailleurs, la forte teneur en chaux mesurée à la ATG-DSC peut aussi résulter de la possibilité de formation de laitance à la surface de l'éprouvette où l'échantillon est prélevé.

Dans le cas du SP3, il existe un effet de retard à la prise du ciment mais cela est beaucoup moins marqué que celui du SP1. Les explications peuvent être les suivantes. Soit les pourcentages massiques ajoutés en SP3 (0,8% pour un extrait sec de 20%) et SP4 (0,2% pour un extrait sec de 39%) ne sont pas assez élevés pour provoquer un retard à la prise comme dans le cas du SP1 (1,4% pour un extrait sec de 30%), soit le superplastifiant lui-même n'est pas retardateur de prise. Concernant le SP3, qui est un polycarboxylate, peu d'informations sont données dans la fiche technique du produit. Toutefois, (Lothenbach *et al.*, 2007) montre que les polycarboxylates ne complexent pas les ions Ca^{2+} de la solution interstitielle et qu'ainsi il n'y aurait pas de retard à l'hydratation.

Les teneurs en CaCO_3 mesurées à l'ATG-DSC sont plus élevées que celles déterminées par le calcul, ce qui permet de confirmer qu'il y a eu carbonatation de la chaux malgré les dispositions mises en place pour la limiter. Par contre, il est bien prévisible que la présence ou non de l'adjuvant organique ne modifie en rien ces teneurs.

2.5 Influence des fines des micromortiers sur l'hydratation

2.5.1 Résultats expérimentaux

Comparaison entre pâtes de ciment et micromortiers simples La Figure 5.13 présente les courbes d'ATG-DSC à 1 et 2 jours de maturation de la pâte de ciment seule avec et sans SP1, et du micromortier avec SP1, contenant les fines des sables 0/2R et 0/4C tamisés à $315 \mu\text{m}$.

Ces mesures montrent, d'une part que le pic correspondant à la décomposition du

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ est supérieur pour les pâtes ne contenant pas de superplastifiant et encore supérieur en présence des fines des sables (Tableau 5.7). D'autre part, la quantité de carbonates de calcium est supérieure en présence de sables de natures silico-calcaires (pour le 0/2R) et calcaires (pour le 0/4C).

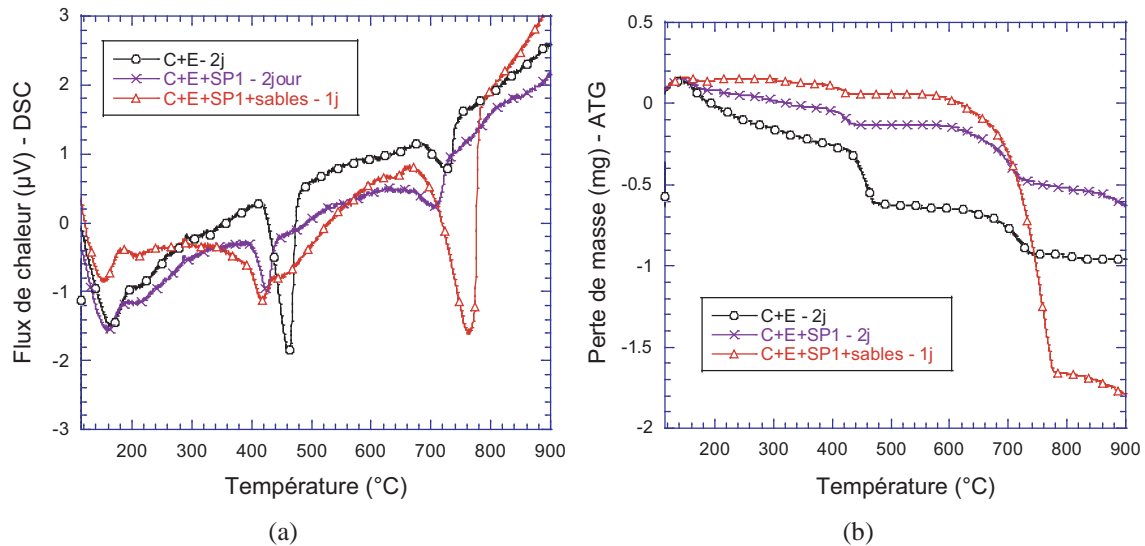


FIGURE 5.13 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 1 et 2 jours de la pâte de ciment (avec et sans SP1) et du micromortier (avec SP1) - creuset en alumine.

Influence des fillers au niveau du micromortier Le paramètre variable est ici le type de filler minéral en substitution de 10% de la masse de ciment dans une suspension de micromortier contenant les fines des sables.

Les résultats de la Figure 5.14 montrent qu'il y a peu de différences entre les pics correspondant à la teneur en chaux des micromortiers pour tous les fillers. Les formulations de micromortiers avec fumée de silice contiennent moins de carbonates de calcium que le micromortier avec ciment seul ou avec du filler calcaire. Et de façon générale, les suspensions de micromortiers contiennent relativement plus de CaCO_3 et de chaux que les pâtes de ciment du fait de la présence de fines calcaires et silico-calcaires des sables.

Influence de l'adjuvantation au niveau du micromortier Le paramètre variable ici est le type de superplastifiant introduit au dosage à saturation. D'une part, les résultats de la Figure 5.15 montrent que les pics correspondant à la chaux sont relativement supérieurs pour SP4 et de moindre mesure pour le SP3. Le SP1 présente le plus faible pic. D'autre part, les pics correspondant au CaCO_3 sont comparables d'un micromortier à un autre pour les différents adjuvants organiques sauf pour le SP1.

2.5.2 Analyses et discussions

L'exploitation des résultats d'ATG-DSC et le calcul des teneurs en CaCO_3 et en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du degré d'hydratation des micromortiers, adjuvantés ou non, avec et sans

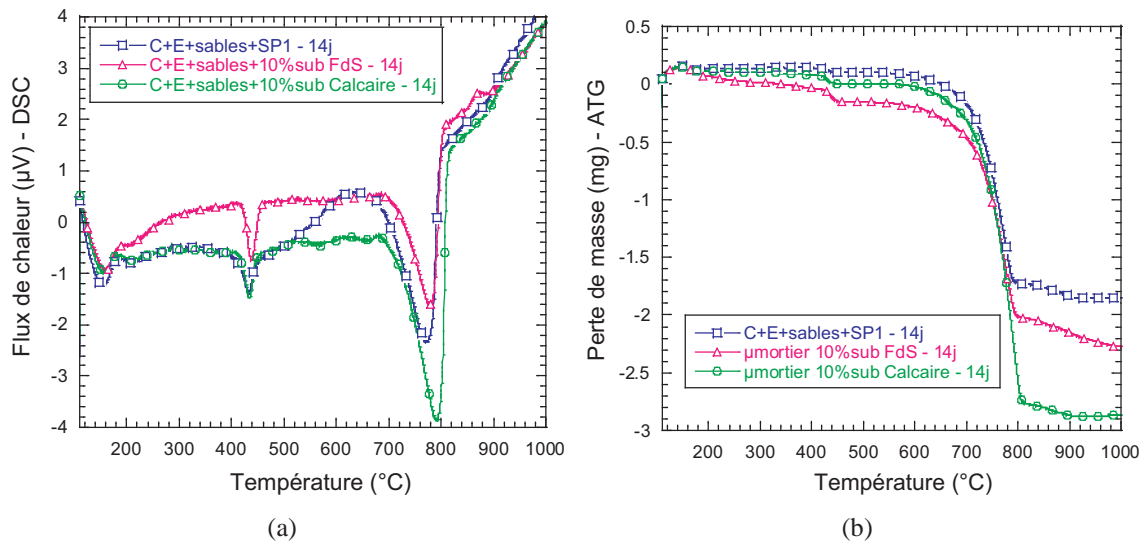


FIGURE 5.14 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 14 jours - Influence de la nature des fillers minéraux (calcaire et fumée de silice) sur l'hydratation des micromortiers avec SP1 - creuset en alumine.

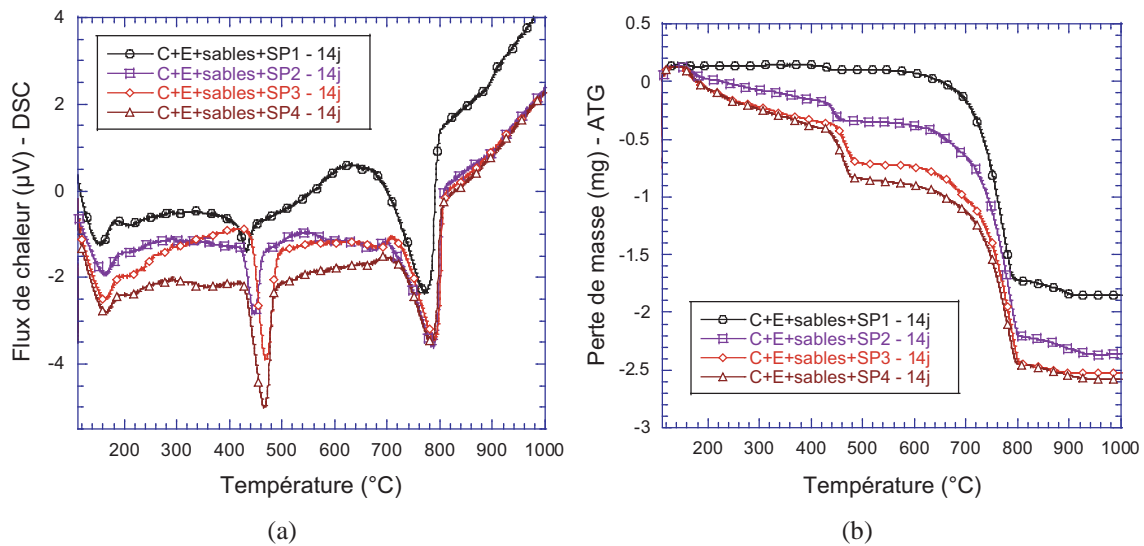


FIGURE 5.15 : Mesures de DSC (a) et d'ATG (b) à 14 jours - Influence de la nature des superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) sur l'hydratation des micromortiers - creuset en alumine.

substitution et pour des rapports $E/C = 0,33$ sont présentés dans le Tableau 5.7.

Mesures ATG-DSC		C+E+S1S2				C+E+SP1+S1S2	
		SP1	SP2	SP3	SP4	10% fumée de silice	10% calcaire
3 jours	Ca(OH) ₂	3,4	7,8	12,6	14,6	4,5	5,2
	CaCO ₃	18,0	18,8	17,9	15,0	18,5	29,9
	α	3,4	17,8	22,6	27,7	5,2	5,7
7 jours	Ca(OH) ₂	4,9	7,6	12,4	13,6	4,4	3,6
	CaCO ₃	19,2	20,5	18,7	17,2	17,9	27,5
	α	8,2	18,5	25,2	27,7	5,4	6,5
14 jours	Ca(OH) ₂	6,9	8,8	12,3	14,2	7,1	5,8
	CaCO ₃	19,3	21,6	20,5	18,5	20,3	27,5
	α	14,0	18,9	25,3	27,8	16,8	12,9
21 jours	Ca(OH) ₂	7,3	9,9	12,9	12,9	7,6	6,4
	CaCO ₃	22,0	20,9	18,7	18,9	20,1	27,1
	α	14,6	23,4	28,5	27,9	19,3	15,6
28 jours	Ca(OH) ₂	7,0	9,8	14,2	13,5	7,6	6,4
	CaCO ₃	17,3	21,1	22,7	19,1	17,0	19,5
	α	19,8	23,6	28,9	28,1	23,1	29,1

TABLE 5.7 : Exploitation des mesures ATG-DSC : Influence des fines des micromortiers sur l'hydratation du ciment (en %).

L'effet très retardateur par le SP1, de moindre mesure du SP3, ainsi que l'effet accélérateur du SP4 sont à nouveau rencontrés dans les suspensions de micromortiers. Le SP2 dont la chimie du polymère est proche de celle du SP1 montre aussi un effet de retard comme le SP1 mais celui-ci est moindre. Il est aussi à noter la bonne correspondance entre le taux de réactivité de la pâte de ciment seul et du micromortier avec ciment seul adjuvantés par SP1.

L'effet de dilution par les fillers, qui sont accélérateurs ou agissent par réaction pouzzolanique sont de nouveau montrés dans la Figure 5.16. La seule différence de ces micromortiers par rapport aux suspensions de pâtes, est l'augmentation globale sur tous les résultats de la teneur en chaux et du degré d'hydratation dans les micromortiers. Ces résultats montrent de façon évidente que la présence des fines, de natures calcaires, a contribué à l'accélération de l'hydratation du ciment. Les fines du micromortier agissent aussi comme des sites de nucléation comme l'effet accélérateur observé pour les fillers calcaires et silico-calcaires de mêmes natures minéralogiques.

Les teneurs en carbonate de calcium ne varient pas dans le temps, il n'y a pas ou très peu de consommation de CaCO₃ lors de l'hydratation du ciment jusqu'à 28 jours. Les teneurs en carbonates étant en partie indicatives de la composition minéralogique des composés, il est normal de trouver plus de CaCO₃ dans les micromortiers du fait de la présence des fines des sables de natures calcaires et silico-calcaires. Il est aussi probable qu'une partie de la chaux produite ait été carbonatée, augmentant ainsi la part de CaCO₃ dans la matrice cimentaire.

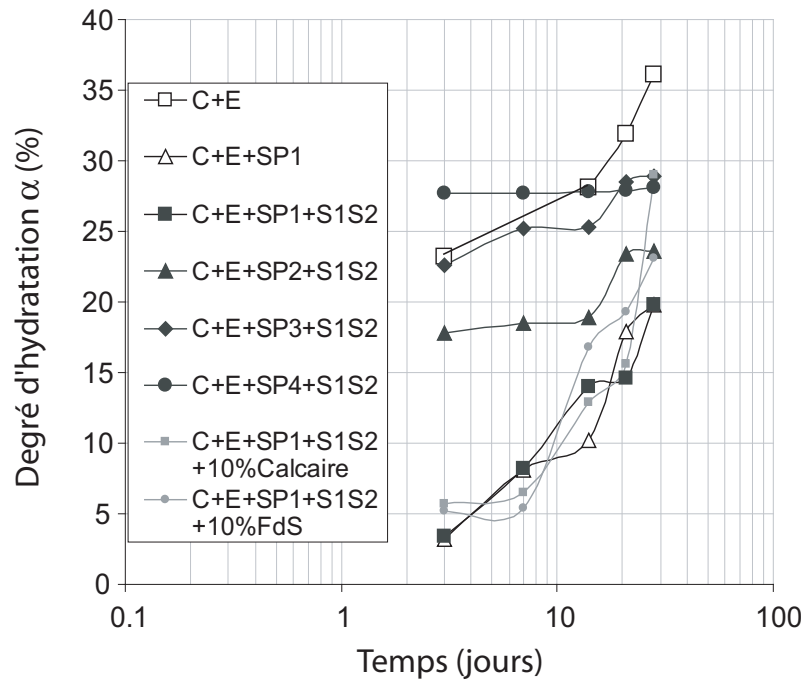


FIGURE 5.16 : Degré d'hydratation en fonction du temps des micromortiers pour différentes natures de superplastifiants (SP1, SP2, SP3 et SP4) et de fillers - creuset en alumine.

Relation entre teneur en chaux et degré d'hydratation La Figure 5.17 montre bien que la teneur en chaux est linéaire au degré d'hydratation du ciment à toutes les échéances et pour toutes les suspensions considérées dans l'étude. Le degré d'hydratation est donc bien proportionnel à la production de chaux. Plus celle-ci est élevée plus la cinétique d'hydratation sera élevée. De façon plus précise, à partir d'un certain seuil, la teneur en Ca(OH)_2 est linéairement corrélée au degré d'hydratation (Mounanga, 2003). Dans notre cas, nous n'avons pas de mesures à courtes échéances du degré d'hydratation ni de la teneur en portlandite, c'est pourquoi le seuil n'est pas visible sur la Figure 5.17. La formation d'hydroxyde de calcium coïncide en effet avec la période d'accélération du processus d'hydratation (Lea, 1998). Au début de cette période, la concentration d'ions calcium au sein de la phase liquide passe par un maximum qui se traduit par une précipitation importante de Ca(OH)_2 puis consécutivement, une diminution de la concentration d'ions calcium. Il en résulte une accélération de la dissolution des constituants du ciment. Les couches de C-S-H en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent, ce qui se traduit à une échelle macroscopique par la rigidification du matériau. C'est au cours de cette période qu'a lieu la prise (Lea, 1998).

3 Conclusions

Par des mesures d'ATG-DSC, nous avons pu montrer l'influence des fillers, du superplastifiant et des fines des granulats sur l'hydratation du ciment. L'effet de dilution par les fillers calcaires et silicocalcaires substitués au ciment ainsi que la réaction pouzzolanique de la fumée de silice ont été mis en évidence. L'influence du superplastifiant sur le retard

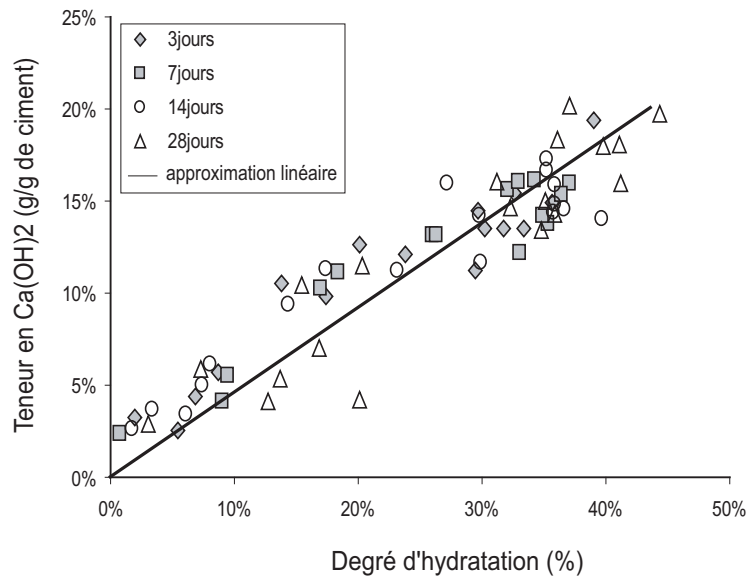


FIGURE 5.17 : Teneur en Ca(OH)₂ en fonction du degré d'hydratation.

ou l'accélération de l'hydratation du ciment a aussi été décelée. Et enfin, la présence des fines des sables, de natures silico-calcaires et calcaires, a pu contribuer à l'augmentation de l'hydratation du ciment. Les fillers et les fines de sables ont agi comme des sites de nucléation des hydrates du ciment et il est souvent observé une zone enrichie en silice autour de ses grains.

Un calcul des teneurs en chaux et des degrés d'hydratation a été effectué en ne considérant que l'hydratation du ciment seul dans l'eau sans apport de minéraux ni d'adjuvants organiques. La comparaison des résultats expérimentaux et du calcul a permis de mettre en évidence les effets des fillers et des superplastifiants sur l'hydratation du ciment. Les mesures effectuées par ATG-DSC ont montré aussi une concordance (linéarité) entre les teneurs en chaux et les degrés d'hydratations des différentes suspensions, confirmant la relation directe entre la teneur en chaux et la cinétique d'hydratation du ciment. Or cette dernière est principalement fonction de l'hydratation du C₃S et du C₃A, très réactifs. Et la production principale de la chaux est issue de l'hydratation du C₃S.

Par ailleurs, des phénomènes de carbonatation de la chaux à la surface des éprouvettes, même si conservées dans un dessiccateur, ont pu avoir lieu et expliquent les fortes teneurs en carbonates de certaines suspensions. De plus, de la laitance a pu se développer, expliquant aussi de fortes teneurs en chaux mesurées.

Finalement, les fillers et les fines des granulats, de natures calcaires, et de façon globale les granulats eux-mêmes de natures silico-calcaires peuvent contribuer positivement aux résistances mécaniques du béton. Les mesures d'ATG-DSC confirment que la perte des résistances mécaniques qui seraient dues au remplacement du ciment par des fillers moins réactifs, est compensée d'une part par la diminution de la quantité d'eau nécessaire à la rhéologie des suspensions lors des substitutions fillers-ciment et d'autre part par l'effet accélérateur de l'hydratation par les fillers calcaires et silico-calcaires, qui agissent comme des sites de nucléation du C-S-H, promoteur des résistances mécaniques.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales

L'objectif de la thèse était l'amélioration des propriétés rhéologiques du béton à hautes performances (60 à 80MPa) des piles du viaduc de Millau, sans modification notable de ces performances mécaniques. Les bétons à hautes performances sont des bétons qui nécessitent d'être vibrés pour leur mise en place. D'où leur utilisation dans les ouvrages d'art qui sont généralement densément ferraillés pose des problèmes de mise en oeuvre. Afin de s'abstraire de la vibration dans les zones fortement ferraillées, il a été proposé d'améliorer leur propriétés rhéologiques afin de les rendre autoplaçants.

En partant de la formulation du BHP de Millau, nous avons cherché à modifier la formulation en faisant varier la fraction volumique granulaire, soit en d'autres termes le volume de pâte de ciment ainsi que le rapport gravillons sur sables et la substitution de fillers minéraux au ciment.

La caractérisation rhéologique des bétons en fonction d'une diminution de la fraction volumique granulaire ϕ et d'une diminution du rapport G/S , a révélé l'existence d'une fraction volumique de transition ϕ_c , propre au squelette granulaire du béton. Cette valeur de transition marque le passage des phénomènes physiques liés aux interactions de contacts granulaires aux phénomènes de lubrifications hydrodynamiques. Une diminution de 10% de la fraction volumique granulaire fait chuter de deux ordres de grandeurs le seuil du béton et lui donne la fluidité caractéristique d'un béton autoplaçant. Il a été montré l'importance de l'approche ϕ/ϕ_{\max} permettant de trouver la fraction volumique granulaire de transition d'un réseau granulaire ou seuil de percolation au-dessus duquel des contacts frictionnels inter-granulaires ont lieu et en-dessous duquel le matériau devient fluide. Par ailleurs, le seuil d'écoulement augmente lorsque le rapport G/S s'éloigne de la compacité maximale, obtenue pour le béton de Millau, soit $G/S = 1,37$. Toutefois, lorsque G/S tend vers 1, le béton devient plus fluide et plus stable lors d'une augmentation de la teneur en superplastifiant.

D'un point de vue mécanique, une diminution de G/S de 1,5 à 1 ou une diminution de 7% de la fraction volumique granulaire n'entraîne qu'une perte de 10% des résistances mécaniques, sans s'écarter de la gamme des résistances attribuées aux BHP. Il est alors possible de passer d'un BHP à un BHP-AP en faisant varier G/S ou ϕ à condition d'avoir une bonne qualité de la pâte, à savoir l'utilisation d'un ciment à hautes performances

et d'un superplastifiant de nouvelle génération à fort pouvoir de dispersion. Cependant, la réactivité du ciment utilisé (CEM I) dans ces bétons en forte quantité engendre une augmentation de la température de par sa forte chaleur d'hydratation. Des mesures de retrait gêné sur un anneau passif et de retraits libres sur éprouvettes linéiques en conditions de séchage extrêmes ($T = 21^{\circ}\text{C}$ et $HR = 60\%$) ont montré que l'augmentation du volume de pâte génère une fissuration de l'anneau en béton et des retraits de séchage importants. L'alternative choisie pour pallier à ce problème a été la substitution des fillers, moins réactifs, à une partie du ciment. L'intérêt de ce choix a été validé par de faibles diminutions des résistances mécaniques et des faibles retraits de séchage trouvés en comparaison à ceux du béton sans substitution.

Pour répondre aux incidences rhéologiques de telles substitutions une approche multi-échelle a été effectuée. Une étude complète de la rhéologie des pâtes et des micromortiers a mis en évidence l'impact des substitutions de fillers, des superplastifiants et des fines des granulats. L'étude de la fluidité des phases suspendantes souligne la dépendance de la viscosité à la fraction volumique granulaire réduite ϕ/ϕ_{max} (Krieger-Dougherty). L'étude de la thixotropie révèle aussi la dépendance du temps caractéristique de restructuration d'une suspension au repos à la fraction volumique granulaire réduite. Or, les fillers minéraux de par leur distribution de taille et compacité propre agissent sur ϕ et le superplastifiant de par son pouvoir dispersant sur ϕ_{max} . Les caractéristiques physico-chimiques des fillers sont aussi des paramètres non négligeables à considérer dans l'étude rhéologique. Ainsi, les fillers calcaires et silico-calcaires permettent de remplacer le ciment tout en diminuant la teneur en eau sans grande modification de la rhéologie.

Pour tenter d'expliquer le maintien des résistances mécaniques des bétons lors d'une substitution filler-ciment, des mesures d'ATG-DSC ont été réalisées pour suivre l'évolution physico-chimique des pâtes et des micromortiers constitutifs des bétons. L'effet de dilution par les fillers calcaires et silico-calcaires, accélérateurs de l'hydratation du C_3S et l'effet de dilution, les premiers jours, puis la réaction pouzzolanique de la fumée de silice, consommatrice de chaux ont été observés et quantifiés. L'effet de retard, l'effet accélérateur et neutre à l'hydratation du C_3S de certains superplastifiants ont aussi été mis en évidence. L'addition des fines des granulats qui sont de natures calcaire et silico-calcaire joue le même rôle accélérateur de l'hydratation du ciment. De façon globale, les granulats calcaires eux-mêmes peuvent contribuer positivement aux résistances mécaniques du béton.

Plusieurs formulations d'un BHP-AP peuvent être retenues en optimisant :

- la coexistence ciment-fillers minéraux-superplastifiants qui constitue la matrice liante,
- la physico-chimie des fines, la fraction volumique granulaire et le rapport G/S .

En conclusion, ce travail fournit des bases physiques aux phénomènes impliqués dans la transition matériau de consistance ordinaire-matériau fluide. Il apporte une meilleure compréhension des modifications de formulation et de leurs conséquences. L'étude transversale abordant à la fois les propriétés rhéologiques, mécaniques (résistances, déformations différées) et physico-chimiques montre qu'il existe une transition continue entre BHP et BHP-AP.

Perspectives

En perspectives de ce travail de recherche, il pourrait être intéressant de compléter l'étude du béton en traitant plusieurs cas de substitution fillers-ciment et de superplastifiants pour leur impact sur la rhéologie, les résistances mécaniques et le retrait sans échange avec l'extérieur et en condition de séchage.

Par ailleurs, il serait intéressant de comparer la rhéologie du béton avec une substitution fumée de silice - ciment à celle d'un béton formulé avec un agent de viscosité. L'intérêt serait de voir si la fumée de silice pourrait jouer le même rôle qu'un agent viscosant, notamment sur l'aspect de la demande en eau.

Pour approfondir la compréhension des phénomènes observés, des essais au porosimètre à mercure permettraient de mieux illustrer l'évolution de la structure poreuse pour des bétons de substitutions fillers-ciment et de voir l'impact du superplastifiant sur la porosité. Ces mesures pourraient apporter des informations complémentaires aux mesures de retrait et confirmer ou infirmer certaines hypothèses relatives aux résistances mécaniques des bétons étudiés.

Ce travail a permis de mettre en évidence les causes et l'origine physique de la fluidité d'un béton en explorant l'effet de différents paramètres de formulation. Il pose les bases de formulation des bétons autoplaçants à hautes performances et serait donc intéressant de le compléter par une méthodologie pratique générale.

Annexe A

Matériaux et formulations

1 Matériaux

1.1 Ciment

Le ciment utilisé pour formuler les différentes compositions est le CEM I 52,5 N PM ES, provenant de l'usine du Teil de Lafarge. Utilisé pour les bétons d'ouvrage d'art et à hautes performances, il présente une résistance moyenne en compression à 2 jours de 28 MPa et à 28 jours de 63 MPa. Sa surface spécifique Blaine est de 3300 cm²/g et sa masse volumique de 3150 kg/m³. Le début de prise se fait après 3h05min avec une chaleur d'hydratation de 185 J/g à 12h et un retrait de 540 μm/m à 28 jours.

Les matières premières utilisées dans la fabrication du ciment Portland sont le calcaire à 80% et l'argile à 20%. Ce mélange est calciné à 1450°C dans un four rotatif pour former le clinker. Le ciment Portland est obtenu par cobroyage du clinker et du gypse et l'analyse chimique révèle des teneurs massiques moyennes d'un mélange de plusieurs phases solides. La composition chimique et les caractéristiques physiques du ciment CEM I 52.5 PM ES (HTS) utilisés sont conformes aux spécifications de la Norme Française. Le Tableau A.1 donne la proportion des différents oxydes et des taux d'alcalins présents dans le clinker.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Inso- lubles	CO ₂	CaO libre	Alcalins actifs
Proportion	22,4	2,85	2,25	66,7	0,83	0,19	0,17	2,2	0,3	1,3	0,55	0,32

TABLE A.1 : Composition chimique du ciment utilisé (en % massique).

La composition minéralogique donnée au Chapitre 5 a été déterminée par (Bonneau, 1997) par analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), pour des compositions chimique des ciments quasi-identiques. La distribution granulaire du ciment est donnée à la Figure A.4.

1.2 Sables et gravillons

1.2.1 Caractéristiques

Les granulats utilisés (Figure A.2) sont des granulats naturels calcaires concassés des carrières de Rascalat de classes 0/4, 4/6 et 6/14 et d'un sable silico-calcaire 0/2 roulé des carrières d'Usanges (Meric). Leurs caractéristiques sont au Tableau A.2 et les courbes granulométriques à la Figure A.1.

	Sable 0/2 roulé	Sable 0/4 concassé	Gravillon 4/6 concassé	Gravillon 6/14 concassé
masse volumique (kg/m ³)	2640	2680	2697	2697
Nature	Silico-calcaire	Calcaire	Calcaire	Calcaire

TABLE A.2 : Caractéristiques des granulats utilisés dans le BHP de Millau.

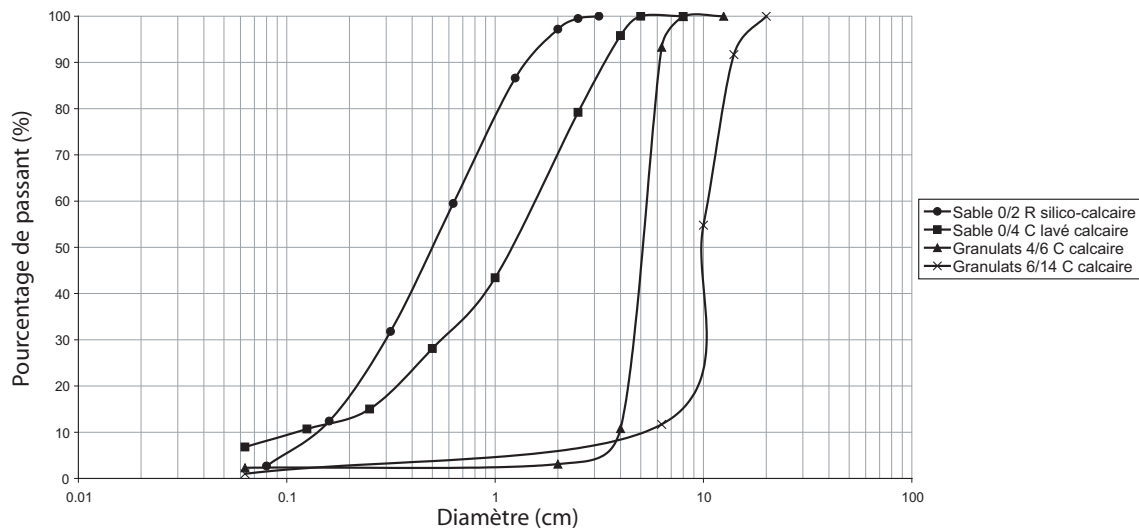


FIGURE A.1 : Courbes granulométriques des sables et des graviers.

1.2.2 Humidité relative des granulats

L'humidité des granulats est déterminée par séchage sous étuve à 105°C d'une masse représentative de la classe granulaire. Le taux d'humidité s'écrit comme le pourcentage relatif entre la masse de l'échantillon avant et après séchage :

$$w = \frac{m(t_0) - m(t_\infty)}{m(t_\infty)} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

Après chaque 10^{aine} de minutes de "cuisson", on mesure la masse dans le temps jusqu'à stabilisation de la masse (Tableau A.3). Un plateau en acier ou aluminium a été utilisé. Cette quantité d'eau absorbée par les grains de sables et de graviers sera enlevée de la quantité d'eau d'ajout à mettre lors des gâchées de béton.



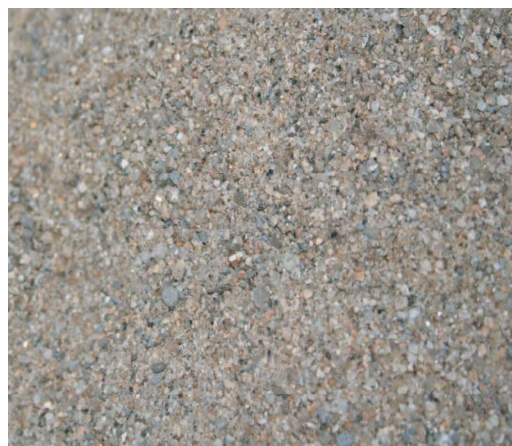
(a) Gravillons 6/14C



(b) Gravillons 4/6C



(c) Gravillons 0/4C



(d) Gravillons 0/2R

FIGURE A.2 : Aperçu des granulats utilisés.

Composant	Sable 0/2R	Sable 0/4C	Gravillon 4/6C	Gravillon 6/14C
Taux d'humidité w (avril 2005)	4,3%	2,09%	1,05%	0,32% négligeable
Taux d'humidité w (mai 2005)	3,97%	1,87%	0,55% négligeable	0,53% négligeable

TABLE A.3 : Évolution de l'humidité dans les granulats.

1.3 Additions minérales

Les additions minérales utilisées en addition ou substitution au ciment sont le filler calcaire, silicocalcaire, la cendre volante, la craie, la fumée de silice. Les ajouts minéraux

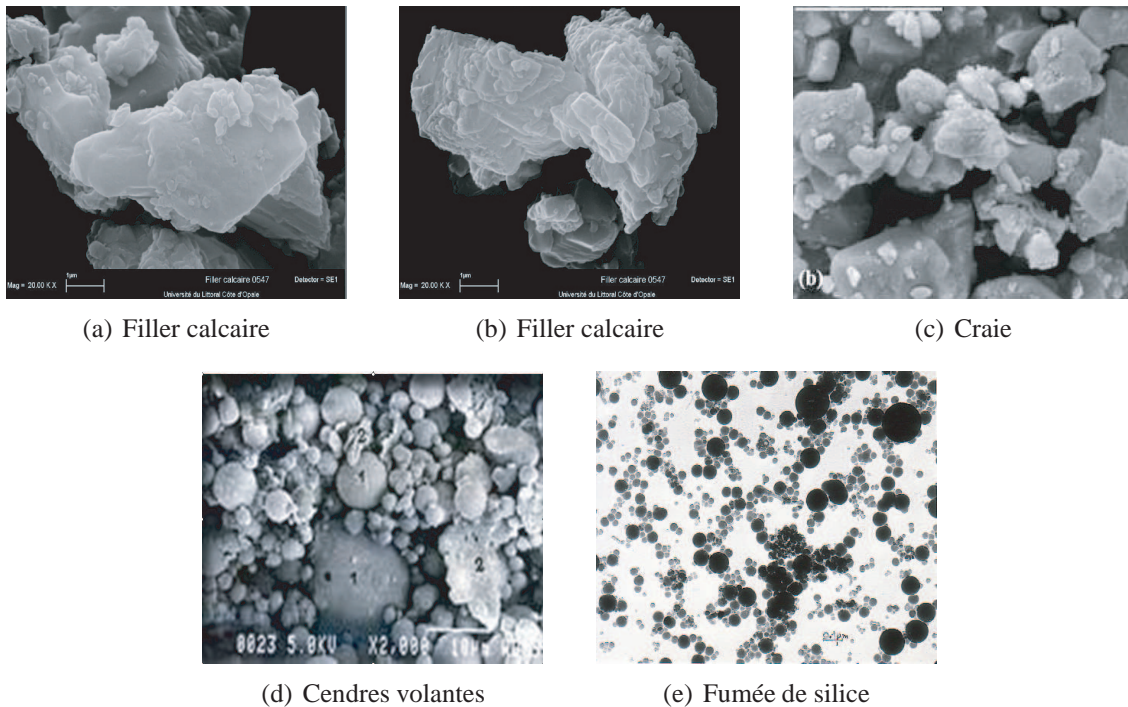


FIGURE A.3 : Vues au MEB : a et b- filler calcaire Boulonnais (Source : université du Littoral Côte d’Opale), c- craie, d- cendre volante (Source : les Surschistes), vue au MET : e-fumée de silice (Source : P.C. Aïtcin).

sont le filler calcaire de taille moyenne $30 \mu\text{m}$ ($0/100 \mu\text{m}$) des carrières du Boulonnais, la craie broyée MEAC dont la taille des grains est en moyenne de $2 \mu\text{m}$ ($0/40 \mu\text{m}$), les cendres volantes Silicoline et Sodeline des Surschistes de taille moyenne $25 \mu\text{m}$, la fumée de silice de Condensil. Les différents fillers ont des natures, granulométries, formes et propriétés chimiques différentes (Figure A.3, Figure A.4, Figure A.5 et Tableau A.4).

1.4 Superplastifiants

Pour des raisons de confidentialités, les superplastifiants utilisés dans notre étude seront nommés par SP1, SP2, SP3, SP4 et SP5. Les superplastifiants utilisés proviennent de différents producteurs. Les compositions polymériques sont propres à chaque produit (Tableau A.5).

L’Optima175 est le produit organique utilisé dans la formulation de Millau. C’est un mélange de deux polymères : les polycarboxylates (nommés PCP) et les di-phosphonates (nommés DPE ou DiPhosphonates Ethoxylés) modifiés. Les polycarboxylates interagissent par répulsion électrostatique et stérique alors que les diphosphonates dispersent les particules minérales par effet stérique grâce à une chaîne unique d’éthylène oxyde (Figure ??).

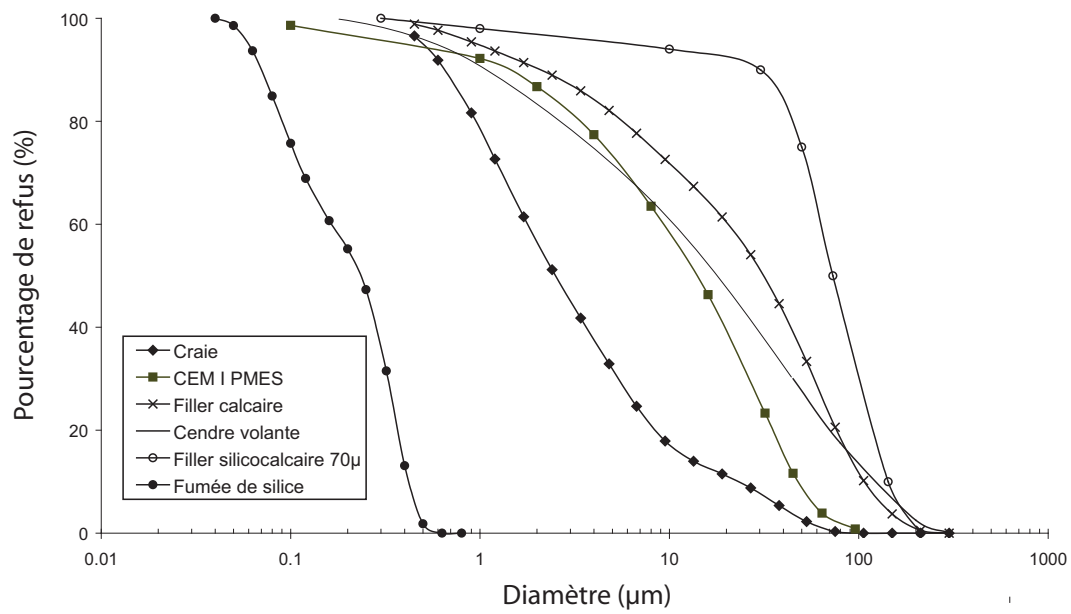


FIGURE A.4 : Courbes granulométriques des fillers minéraux et du ciment.

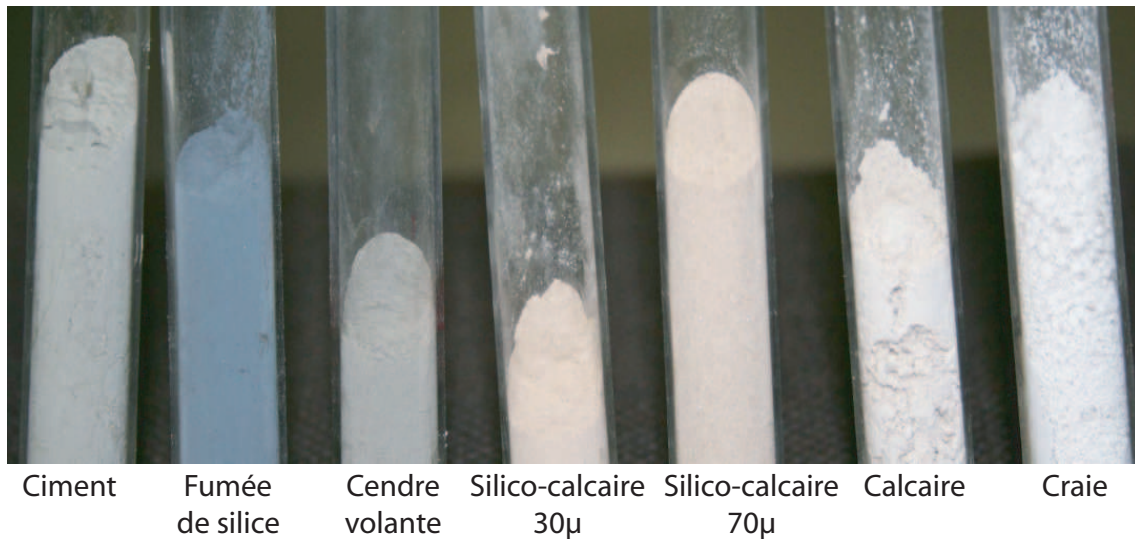


FIGURE A.5 : Fillers minéraux utilisés.

Nature du filler minéral	Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface Blaine (cm ³ /g)	Nature chimique ou réactivité*	I.A. selon EN206	Type de finition et morphologie	Diamètre moyen (μm)	Provenance
Calcaire	1,3391	3867	En solution ionique*	0,71	Broyage, Anguleux	40	Carrières du Boulonnais
Silico calcaire n°1	0,3827	737	En solution ionique*	0,71	Broyage, Anguleux	30	Carrières du Boulonnais
Silico calcaire n°2	-	-	En solution ionique*	0,71	Broyage, Anguleux	70	Carrières du Boulonnais
Fumée de silice	13,4 à 23	15000	Pouzzolanique	1	Fumées produites du ferrosilicium, Sphérique	< 0,5	Condensil
Cendre volante Silicoline	-	1800 à 4000	Silico-alumineuse pouzzolanique	0,85	Fumées des centrales thermiques, Sphérique	20	Surschistes
Craie	3,751	-	En solution ionique*	-	Broyage, Anguleux	2	MEAC
Ciment	-	3300 à 3450	Hydraulique	1	Broyage, Anguleux	20	Teil Lafarge

TABLE A.4 : Caractéristiques des fillers minéraux utilisés (I.A. = Indice d'Activation)

Nomination	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
Agents actifs	Polycarboxylates méthacryliques + DiPhosphonates Ethoxylés	DiPhosphonates Ethoxylés	Polycarboxylates éther acrylique à longues chaînes latérales	Composition inconnue	Polycarboxylates
Plage de dosage	0,3 à 3 kg pour 100 kg de ciment	0,3 à 5 kg pour 100 kg de ciment	0,4 à 1,6 kg pour 100 kg de ciment	-	0,2 à 2 kg pour 100 kg de ciment
Teneur moyenne en extrait sec	30,5% ± 1,5	31% ± 1,5	20%	39%	30% ± 1,5
Masse volumique à 20°C (g/cm ³)	1,055 ± 0,01	1,055 ± 0,01	1,05	1,05	1,06 ± 0,01
Applications	BHP	BHP	BHP/BAP	BHP	BAP
Fonction	Long maintien d'ouvrabilité sans retard de prise préjudiciable	Retardateur de prise	Long maintien d'ouvrabilité et performances mécaniques initiales élevées	Pas de retard à l'hydratation	Longue rhéologie, robustesse à la ségrégation

TABLE A.5 : Caractéristiques chimiques des superplastifiants utilisés.

2 Formulations

2.1 Formulations de référence à différentes échelles

Les pâtes de ciment issues de la formulation du BHP de Millau sont composées de ciment CEM I 52,5 PM ES, d'un superfluidifiant et d'eau ordinaire. La formulation des micromortiers 0/315 μm intègre en plus de la pâte de ciment la même proportion des sables 0/2R et 0/4C que celle du béton de Millau, avec les tranches récupérées après tamisage à 315 μm .

La formulation des mortiers de 1mm intègre toutes les tranches granulaires des deux sables inférieures à 1mm et les fines des gravillons en même proportions que le béton de référence.

La formulation des bétons intègre en plus de la pâte de ciment trois classes granulaires de natures calcaires concassés (0/4, 4/6, 6/14) et un sable silico-calcaire 0/2 roulé.

Le superplastifiant Optima 175® est un mélange de polycarboxylates et diphosphonates modifiés (de la famille des Chrysofluid). La formulation de référence du BHP de Millau utilise 1,4% de superplastifiant par rapport à la masse de ciment.

Le Tableau A.6 donne les formulations de pâtes de ciment, de micromortiers, de mortiers et de bétons gâchés.

Formulations de référence	Pâte de ciment "pd" (<80 μm) (en g)	Micromortier "μmortier" (<315 μm) (en g)	Mortier (<1mm) (en g)	Béton (<14mm) (en kg/m ³)
Ciment	250	250	250	420
Eau efficace	83,8	83,8	83,8	140,9
Eau d'ajout	-	-	-	154
Superplastifiant	3,5	3,5	3,5	5,88
Sable 0/2R	-	49,2	160,8	312
Sable 0/4R	-	41,8	120,9	468
Gravillon 4/6C	-	5,0	6,68	362
Gravillon 6/14C	-	4,2	4,23	711

TABLE A.6 : Compositions de référence à différentes échelles, issues du béton BHP de Millau.

2.2 Formulations dérivées sur différentes échelles

Les formulations dérivées sont celles dont il a été substitué ou additionné une partie du ciment par des fillers suivants différents dosages et natures, et dont on a modifié la nature ou la teneur en superplastifiant par rapport à la masse du ciment. Les formulations dérivées de la formulation de référence de la pâte sont présentées dans le Tableau A.7 et extrapolables aux différents mortiers.

CEMI	Eau	Additions organiques	Additions et substitutions minérales				
		SP1, SP2, SP3, SP4, SP5	Craie	Cendre volante	Silico Calcaire	Calcaire	Fumée de silice
1000 g	336 mL	de 0,2 à 2% de teneur en superplastifiant	de 2 à 30% du poids du ciment				

TABLE A.7 : Proportion des formulations dérivées utilisées.

3 Mode de fabrication des échantillons, mise en place et conservation

3.1 Fabrication/gâchage des pâtes de ciment et des mortiers

Tous les constituants des pâtes de ciment, de micromortiers et de mortiers ont été préalablement pesés sur une balance de précision $\pm 0,01$ g puis sont gâchés dans un malaxeur à mortier d'une capacité de 5 L, ControLab, avec une vitesse constante de 70 tours/min (Figure A.6(c)).

Le malaxage total de la suspension dès l'ajout de l'eau et de l'adjuvant est de 2min 40sec en conformité avec le temps de malaxage du béton du viaduc de Millau. Pour éviter la dessiccation des échantillons, éventuellement des pertes en eau par évaporation, les échantillons sont recouverts d'un film plastique une fois coulés. La séquence de malaxage retenue est la suivante :

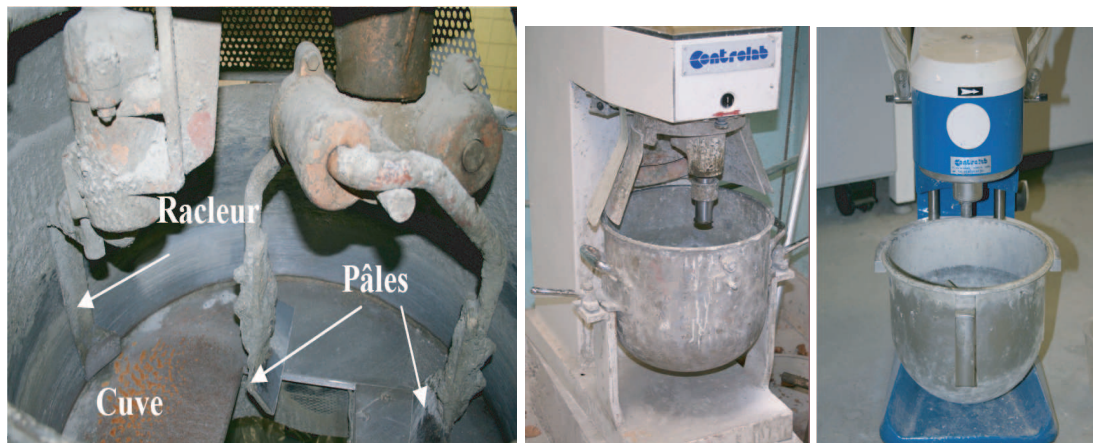
- pré-malaxage à sec pendant 30 sec du ciment et des poudres pour homogénéisation,
- enclenchement du minuteur dès l'introduction de l'eau et de l'adjuvant pré-dilué, et malaxage pendant 30 sec,
- arrêt pendant 30 sec pour racler le bord de la cuvette et homogénéiser le mélange.
- malaxage pendant 2 min 10 sec en continu.

3.2 Fabrication/gâchage du béton

Les composants granulaires du béton ont été pré-pesés sur une balance de précision $\pm 0,1$ kg. L'eau et le superplastifiant sur une balance de précision $\pm 0,01$ g. Le béton est ensuite gâché et malaxé avec un malaxeur de puissance 3 kW dans une cuve de capacité maximale de 80 L (Figure A.6(a)). Le malaxeur est à rotation planétaire avec deux rotations couplées et une rotation du racleur :

- mélangeur à battement épicycloïdal : ensemble de deux pales qui tournent autour de la cuve à une autre vitesse : 26 tours/min. L'axe central de l'ensemble des deux pâles tourne lui-même sur le pourtour de la cuve,
- deux pâles tournent chacune sur leur axe propre à une vitesse donnée : environ 70 tours/min,
- et bras racleur de paroi unidirectionnel tourne à 26 tours/min.

Un autre malaxeur de plus faible capacité portante et de faible puissance de malaxage a été utilisé pour certains bétons (Figure A.6(b)).



(a) Malaxeur à béton à forte puissance de malaxage

(b) Malaxeur à béton à faible puissance de malaxage

(c) Malaxeur pour pâte de ciment et mortier

FIGURE A.6 : Différents types de malaxeurs.

La plupart des bétons ont été fabriqués dans le malaxeur à forte puissance de malaxage. Pas de précisions ne seront alors données mais, dans le cas échéant, l'utilisation du malaxeur de faible puissance de malaxage est précisée.

Annexe B

Essais Mécaniques

1 Intérêt de la mesure des résistances en compression

Parmi les essais mécaniques, l'essai de compression est le plus répandu et le plus simple d'utilisation. La relation entre la force à la rupture et la résistance mécanique du béton est dans cet essai directe.

Par contre, la réalisation d'essai de traction directe reste encore difficile par rapport aux essais de traction indirecte (fendage, flexion et poinçonnement) qui sont plus simples à mettre en oeuvre, mais dont l'interprétation en déformations reste à améliorer. De sensibles différences existent entre les résultats obtenus par les différents essais. Ces dispersions peuvent être dues aux caractéristiques de compactage, de l'hétérogénéité des matériaux utilisés et des erreurs de manipulation pendant les essais. En ce qui concerne l'essai de traction directe, et dans le cas fréquent où le centrage de l'éprouvette est mal réalisé, des contraintes de flexion sont créées. L'essai de flexion, quant à lui, peut être perturbé par le fluage sous son poids propre, dans le cas de teneurs en eau élevées ce qui entraîne des résistances réduites. Dans notre cas, les rapports E/C sont relativement faibles.

2 Essai de compression simple

Les essais de compression simple sont réalisés à 28 jours par écrasement d'éprouvettes de bétons cylindriques 11×22 cm, sur une presse Perrier, avec un asservissement constant et croissant à la vitesse de $5 \text{ kN/s} \pm 10\%$ jusqu'à la rupture, conformément à l'EN 12390-4. Les éprouvettes sont préparées et conservées dans leurs moules pour prévenir contre la dessiccation, conformément à l'EN 12390-3. Les faces d'appui des éprouvettes sont rectifiées au lapidaire, pour acquérir une planéité de la surface et éviter la dissymétrie lors de l'essai de compression. Les éprouvettes sont ensuite immergées dans l'eau durant 24 heures avant l'essai. Ensuite, après 1 heure de séchage à l'air libre, les éprouvettes sont placées verticalement et leurs faces sont en contact direct avec les plateaux de la presse.

La résistance à la compression des éprouvettes est déterminée conformément à l'EN 12390-4. Les résultats d'essais pour une gâchée donnée sont issus de la moyenne de trois éprouvettes. La résistance à la compression est exprimée à $0,5 \text{ N/mm}^2$ près par la relation

suivante :

$$f_c = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (\text{B.1})$$

avec F_{max} (en N) la charge maximale, et A_c (en mm^2) la section de l'éprouvette sur laquelle la force de compression est appliquée.

3 Essais de flexion 3 points

Les essais de flexion trois points sont réalisés à 28 jours de mûrissement du béton sur des éprouvettes prismatiques $7 \times 7 \times 28$ cm. Les échantillons sont soumis à un moment de flexion par application d'une charge constante et continue au moyen de rouleaux supérieurs et inférieurs en trois points sur une presse AMSLER à vérin hydraulique et d'une capacité de 15 tonnes. La mesure est quasi-statique et la vitesse d'asservissement du compactage est très faible, de $0,1 \text{ kN/s} \pm 1\%$ suivant la norme l'EN 12390-5. Les faces des éprouvettes sur lesquelles on applique la charge sont apprêtées et présentent des surfaces planes. À partir de la charge maximale, la résistance à la traction par essai de flexion trois points peut être calculée. D'après la norme EN 12390-5, la résistance de traction à la flexion est donnée indirectement par la contrainte correspondant à la force maximale $F_{maxflexion}$ admissible par l'éprouvette en flexion trois points avant rupture. La résistance à la flexion dans le béton testé à 28 jours vaut dans le cas d'une charge unique (flexion trois points) :

$$f_f = \frac{6M_f}{bh^2} = \frac{3F_{maxflexion}L}{2bh^2} \quad (\text{B.2})$$

avec M_f le moment de flexion s'appliquant sur l'éprouvette, L la distance entre les axes des rouleaux porteurs, et b et h les dimensions latérales de l'éprouvette.

Néanmoins, la norme EN 206-1 ne retient pas la flexion comme mode d'essai indirect pour la résistance en traction du béton mais seulement l'essai de fendage sur éprouvette cylindrique de préférence. De ces essais ne seront donc discutées que qualitativement les tendances qu'induisent les variations de la formulation sur ces différentes caractéristiques mécaniques.

Par ailleurs, des relations entre résistance en traction et en compression existent dans le règlement du BEAL (1991) et les recommandations du CEB-FIP1990.

$$f_t = 0,06f_c + 0,6 \quad (\text{BAEL 1991}) \quad (\text{B.3})$$

$$f_t = 0,3 \sqrt[2/3]{f_c} \quad (\text{CEB-FIP 1990}) \quad (\text{B.4})$$

Il existe une relation directe entre la résistance en traction déterminée par flexion trois points et la résistance en compression sur éprouvettes cylindriques d'après la norme suisse SIA 262 :

$$f_f = (0,8 \text{ à } 1) \sqrt{\frac{f_c}{0,8}} \quad (\text{B.5})$$

Ainsi une chute des résistances en compression implique celle de la résistance en traction.

Par ailleurs, selon la norme SIA 262 la résistance à la traction déterminée par l'essai de flexion 3 points multiplie par deux fois la résistance de traction simple :

$$f_f = 2f_t \quad (\text{B.6})$$

avec f_t la résistance en traction par essai de traction direct, f_f la résistance de traction en flexion à 28 jours de mûrissement (MPa) et f_c la résistance moyenne à la compression à 28 jours (MPa).

Annexe C

Suivi de l'hydratation par calorimétrie semi-adiabatique

1 Dispositif expérimental

La calorimétrie est une méthode thermique de suivi de l'hydratation dans le temps. L'avancement de l'hydratation est évalué par une technique couramment utilisée, celle du calorimètre semi-adiabatique AFNOR (éditeur des normes françaises) également appelé calorimètre de Langavant. L'évolution de l'hydratation est accessible par la mesure de la chaleur dégagée par le matériau pendant qu'il s'hydrate (réactions exothermiques). L'échantillon, disposé dans une éprouvette cylindrique 7×14 cm, est mis dans une bouteille isolante (vase dit Dewar), dans lequel règne un vide poussé, fermé par un bouchon calorifugé. Au sein de ce vase, est disposé un thermocouple. L'appareillage ainsi que le mode opératoire sont décrits dans la norme NF P 15-436.



FIGURE C.1 : Bouteille de Langavant.

2 Chaleur d'hydratation du ciment

À un instant t donné, la chaleur d'hydratation du ciment $Q(t)$ est définie comme la somme de la chaleur accumulée dans le vase depuis l'instant initial et de la chaleur dissi-

pée vers le milieu extérieur :

$$Q(t) = \frac{c}{m_c} + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \theta dt \quad (\text{C.1})$$

avec m_c (en g), la masse de ciment dans l'éprouvette, t (en heures), la durée d'hydratation, c (en J/°C), la capacité calorifique totale du calorimètre et de l'éprouvette, α (en J/h°C), le coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre et θ (en °C) l'échauffement de l'éprouvette par rapport à l'état initial.

Le premier terme de la relation (C.1) représente la chaleur accumulée dans le calorimètre, le second, la chaleur dissipée vers le milieu extérieur. Le dernier terme est obtenu par la méthode des trapèzes, en faisant la sommation des pertes de chaleur entre deux valeurs moyennes :

$$\frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \theta dt \approx \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^n \alpha_{i\text{moy}} \theta_{i\text{moy}} \Delta t_i \quad (\text{C.2})$$

où Δt_i est le temps écoulé entre deux mesures successives i et $i - 1$, et $\theta_{i\text{moy}}$ l'échauffement moyen entre ces deux instants.

Le coefficient de déperdition thermique α dépend des coefficients a et b déduits de l'étalonnage du calorimètre tel que :

$$\alpha = a + b\theta \quad (\text{C.3})$$

La capacité thermique du béton dépend de sa composition, elle s'écrit donc :

$$C_b^{th} = m_c C_c^{th} + m_g C_g^{th} + (m_e - m_{e\text{liée}}) C_e^{th} + m_{e\text{liée}} C_{e\text{liée}}^{th} \quad (\text{C.4})$$

avec m_c , m_g , m_e et $m_{e\text{liée}}$ les masses respectives de ciment, de granulats, d'eau libre et d'eau liée dans les hydrates. C_c , C_g , C_e et $C_{e\text{liée}}$ correspondent à la capacité thermique massique respective au ciment, aux granulats, à l'eau libre et à l'eau liée aux hydrates. Elles valent respectivement 0,75 J/°C/g, 0,75 J/°C/g, 4,18 J/°C/g, 2,18 J/°C/g. L'eau liée correspond à $x\%$ du ciment hydraté.

$$m_{e\text{liée}} = W_{el}(\infty) \alpha_{c\infty} m_e \quad (\text{C.5})$$

La quantité d'eau nécessaire à l'hydratation totale du ciment a été calculée dans le Chapitre 5.

3 Degré d'hydratation en fonction du temps

Le degré d'hydratation ou degré d'avancement de la réaction d'hydratation est défini par $\alpha(t)$ (aussi nommé ξ) :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_\infty}. \quad (\text{C.6})$$

$Q(t)$ (en J/g) représente la quantité de chaleur dégagée à un instant t comme défini précédemment, et Q_∞ (en J/g) représente la quantité de chaleur totale dégagée correspondant à une hydratation complète du ciment.

Q_∞ est généralement évaluée sur la base des enthalpies des réactions d'hydratation de chaque phase du ciment. Les données issues de la documentation scientifique sont assez dispersées sur ce point. Plusieurs études ont été menées sur l'hydratation des phases d'un ciment Portland (Van Breugel, 1991), (Taylor, 1997). Selon ces auteurs, la chaleur massique d'hydratation du ciment peut être estimée à partir de la chaleur d'hydratation de ses composants minéralogiques :

$$Q_\infty = \sum_{i=1}^n q_i \varphi_i \quad (\text{C.7})$$

avec n le nombre de phases considérées (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), q_i (en J/g), la chaleur massique d'hydratation de la phase pure i du ciment considéré et φ_i , la proportion massique de la phase minéralogique i pure du clinker.

4 Enthalpie de réaction des phases de clinker

Selon différentes sources issues de la littérature, les valeurs des enthalpies diffèrent.

Van Breugel (1991) calcule la chaleur totale dégagée pour l'hydratation complète du ciment (Q_∞) en utilisant les chaleurs d'hydratation des phases i déterminées par plusieurs auteurs (Bogue, 1929), (Taylor, 1997), (Van Breugel, 1991). Il trouve que le degré d'hydratation final d'un auteur à l'autre peut varier de 4%. Il ne considère que les quatre principales phases constituant le ciment soit C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . Le Tableau C.1 donne les chaleurs d'hydratation q_i proposées par Bogue, Taylor, van Breugel et Bonneau. Il

Composant i	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
(Taylor, 1997)	510	247	1356	427
Bogue (van Breugel, 1991)	560	260	866	125
(Bonneau <i>et al.</i> , 2000)	517	262	1672	418

TABLE C.1 : Chaleurs d'hydratation dégagée par les composants purs du ciment selon différents auteurs (Taylor, 1997), (Van Breugel, 1991) et (Bonneau et al., 2000).

existe une différence majeure entre les chaleurs d'hydratation des composants proposées par Bogue (Van Breugel (1991)) et celles proposées par Taylor (1997). En effet, le C_3A réagit d'abord avec le gypse pour donner de l'ettringite (AFt) instable en libérant 624 J/g de chaleur. La conversion de l'ettringite en monosulfate stable (AFm) dégage une chaleur de 866 J/g. Cette valeur correspond à celle utilisée par Bogue qui ne prend donc pas en compte la réaction des C_3A avec le gypse.

La chaleur d'hydratation Q_∞ pour une hydratation complète du ciment étudié CEM I, estimée à partir de la chaleur d'hydratation de ses composants q_i et des proportions massiques α_i , est entre 488 et 507 J/g selon les enthalpies données par les différents auteurs.

5 Degré d'hydratation final des bétons

Van Breugel (1991) utilise une équation phénoménologique de Mills (1966) afin d'exprimer le degré d'hydratation maximum sous condition de cure normale :

$$\alpha(\infty) = \frac{1,031E/C}{0,194 + E/C}. \quad (\text{C.8})$$

Le degré d'hydratation final du béton peut aussi être donné par la formule empirique de Waller (1999) :

$$\alpha_c(\infty) = 1 - \exp\left(-3,4\frac{e}{c}\right) \quad (\text{C.9})$$

Cette valeur n'est retenue qu'à titre indicatif de la valeur maximale d'hydratation qu'il est possible d'obtenir.

Le degré d'hydratation final $\alpha_{c\infty}$ du ciment étudié est donc entre 0,65 et 0,57 selon les expressions utilisées.

6 Élévation de température du béton

La capacité thermique C^{th} varie peu en cours de prise et on la suppose ici constante. L'élévation de température $\Delta\theta$ en conditions adiabatiques par le béton est donnée par :

$$\Delta\theta = \frac{Q_b}{C_b^{th}} \quad (\text{C.10})$$

7 Résultats expérimentaux

La Figure C.2 présente l'élévation de température dans le temps des bétons formulés avec des rapports constants $G/S = 1,37$ et $E/C = 0,335$ (formulation du béton de référence) et des fractions volumiques granulaires variables ($\Phi = 69\%$, 62% et 57%). La Figure C.2 montre d'une part que le pic de température maximal augmente de 34°C à 42°C lors d'une diminution de 13% de la fraction volumique granulaire, et d'autre part, que le temps mis pour atteindre la température maximale ainsi que la fin de la période dormante est retardée lorsque le volume de pâte augmente.

8 Analyses

L'élévation de température assez conséquente dans les bétons à forte quantité de ciment (ici CEM I très réactif) peut entraîner des contraintes importantes dans la pâte et provoquer la fissuration du béton lors des phénomènes de contraction du béton. Il est aussi montré un effet de retard dans l'hydratation du ciment lorsque le volume de pâte est élevé.

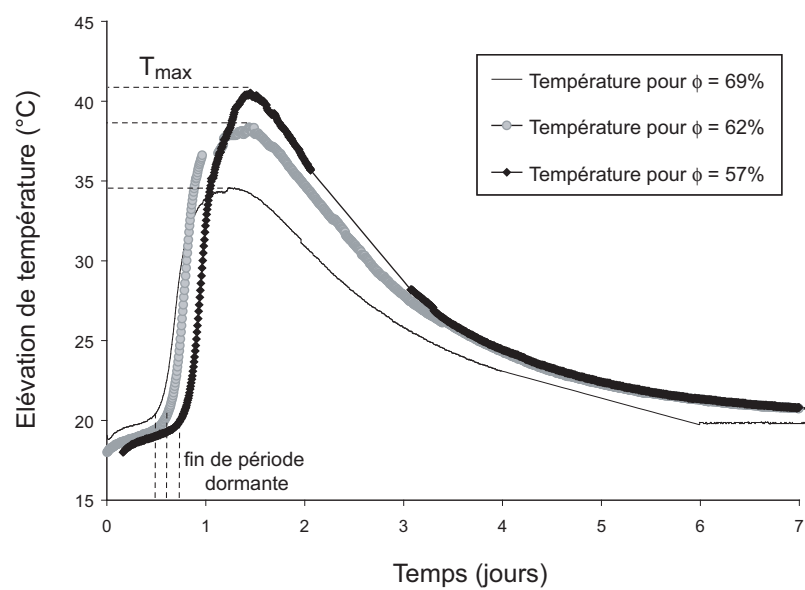


FIGURE C.2 : Élévation de température en calorimétrie semi-adiabatique des bétons à différentes fractions volumiques granulaires, $E/C=0,335$, pour 840g de béton.

Annexe D

Protocoles expérimentaux de l'analyse thermique par ATG-DSC

1 Dispositif expérimental de l'appareil ATG-DSC

L'appareil d'analyse thermique Labsys, schématisé à la Figure D.1 est fabriqué par la firme SETARAM®. Il permet d'effectuer simultanément l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) et l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) servant à évaluer le comportement de l'échantillon pendant le chauffage (pertes de masses et flux thermique) en comparaison avec un creuset de référence vide.

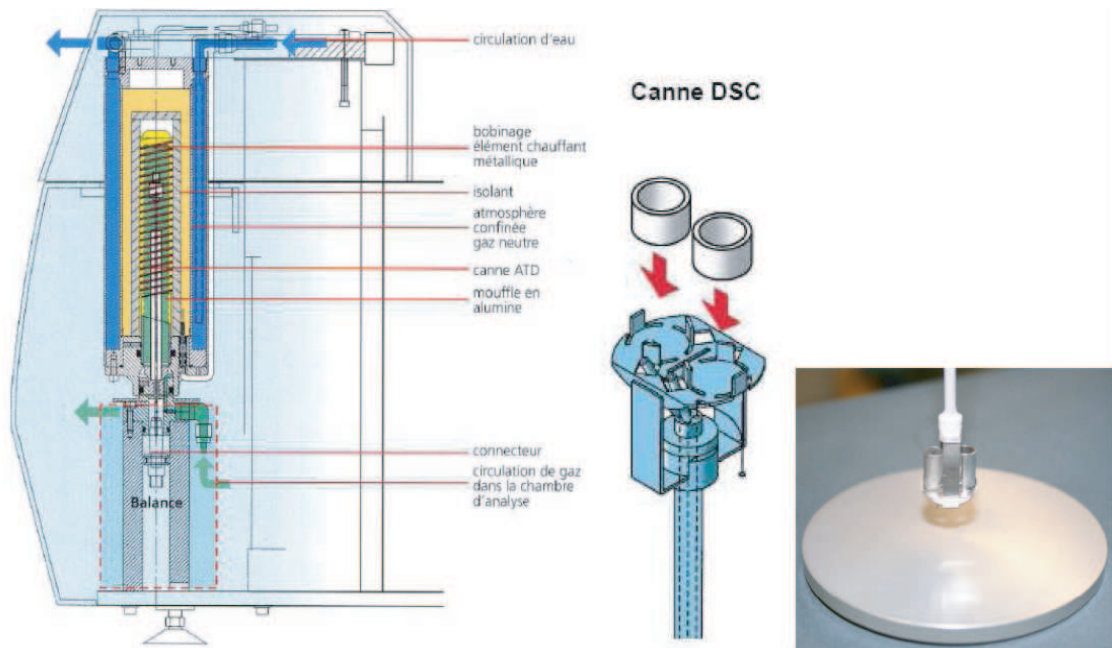


FIGURE D.1 : Dispositif de l'appareil d'ATD-ATG avec canne DSC (de SETARAM®).

La thermo-balance à plateau équipée de deux fours symétriques, contient dans l'un le creuset vide de référence (dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié) et dans l'autre un creuset de minéralogie identique contenant l'échantillon à tester.

Sur cette balance, les cannes du capteur TG et DSC sont connectées. La balance est adaptée à l'analyse de faible quantité (quelques mg) et la masse d'échantillon est conditionnée par la contenance du creuset qui est de ± 200 mg pour le platine et l'alumine.

2 Préparation du four et prélèvement de l'échantillon

Après malaxage des pâtes, les échantillons sont conservés dès les premières minutes dans un dessiccateur (90% de vide) pour éviter la carbonatation des matériaux par le CO_2 de l'air.

À échéances prédéfinies (3, 7, 14, 21 et 28 jours), les échantillons sont prélevés sur la pâte de ciment. Un broyage fin est réalisé. Fragmenté ou broyé en poudres, la forme de l'échantillon n'influe pas de façon significative sur les résultats d'ATG (Arlot, 1994). L'échantillon est pesé à l'aide d'une balance de précision de 10^{-2} mg.

L'échantillon est ensuite introduit dans un creuset en oxyde pur d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pour les micromortiers) et en platine Pt (pour les pâtes de ciment). La température maximale d'utilisation du four est de 1200°C , ce qui correspond à la limite de décomposition des produits d'hydratation (Helsing, 1993) et reste bien inférieure à la limite de décomposition des creusets (1750°C pour le platine et l'alumine). Afin de faciliter le chauffage de l'échantillon et l'évaporation des produits de décomposition une masse de l'échantillon finement broyé comprise entre 25 et 40 mg est choisie. Plusieurs chercheurs ont en effet choisi une masse d'échantillon comprise entre 30 et 70 mg, (Berry et al., 1994), (Loukili, 1996).

Aucun pré-traitement n'est effectué sur les échantillons, les essais sont réalisés immédiatement après le prélèvement. Avant de procéder au chauffage des matériaux, l'évacuation de l'air ambiant chargé de dioxygène et de dioxyde de carbone est réalisée par une mise sous vide de la chambre d'analyse en présence des creusets. Un gaz inerte d'argon est ensuite injecté et ramène la chambre du four à une pression de 40 mbars. La nature inerte de ce gaz permet de se prémunir contre d'éventuelles interactions chimiques avec l'échantillon. Sur ce même critère, des creusets en platine et en alumine, d'une contenance de $100 \mu\text{L}$, ont été utilisés.

Le même temps d'expérimentation est respecté lors de la préparation du four (mise sous vide puis balayage à l'argon) de manière à ce que le gaz inerte puisse intégrer de façon identique, quantitativement et qualitativement les échantillons finement broyés. Après avoir maintenu le vide, introduit l'argon stabilisé à environ 40 mbar dans la chambre du four, et ouvert le robinet d'eau pour le refroidissement de la chambre, la procédure expérimentale de chauffe est lancée.

3 Choix des paramètres d'utilisation de l'appareil et procédure expérimentale

Les étapes de la procédure imposées par diverses consignes de montée en température, dans une plage d'expérimentation fixée entre la température ambiante et 1200°C , sont les suivantes :

- une première tare de la masse de l'échantillon, suivie d'un palier de 20 minutes à 30°C (pour gazéifier le matériau dans son ensemble et avoir un point de départ homogène),
- une rampe de 30°C à 105°C à la vitesse de chauffe de 10°C/min,
- un palier de 2900 sec (48 min 20 sec) à 100°C pour évaporer toute l'eau libre jusqu'à l'eau liée chimiquement contenue dans l'échantillon,
- un palier de 100 sec (1 min 40 sec) à 105°C pour assurer la montée en température puis deuxième enclenchement de la tare de la masse de l'échantillon,
- une rampe de montée de 105°C à 1200°C à la vitesse de chauffe de 10°C/min,
- une rampe de descente de 1200°C à 30°C à la vitesse de refroidissement de 15°C/min.

Les rampes brusques de montée en température peuvent créer des bruitages et des amplifications du signal de sortie, ce qui nécessite, pour améliorer la qualité du signal, un étalonnage de l'appareil de mesure adapté à la procédure donnée à partir du réglage du PID (Proportionnel, Intégrateur, Dérivateur). Plusieurs essais ont été effectués pour la même rampe en réglant un à un les paramètres de réglage de l'appareil (avec variation d'un paramètre aux dépens des deux autres). La meilleure réponse au signal de la rampe est trouvé pour les valeurs de PID suivants : $P = 450$, $I = 1700$, $D = 20$. Ces valeurs seront utilisées dans l'intégralité des mesures.

Le choix de la montée en température de 10°C/min fait suite à une étude effectuée par Loukili sur l'influence de la vitesse de montée en température sur l'allure des courbes d'ATG de mortiers (Loukili, 1996). Les résultats de ces essais à 20°C/min montrent un chevauchement entre les pics de DTG correspondant à la déshydratation des C-S-H et à la déshydroxylation de la portlandite, ce que l'auteur attribue à l'accélération des réactions de décomposition. Par contre, à une vitesse de 10°C/min, l'auteur observe que les deux pics sont bien différenciés.

4 Dérive massique de l'appareil et précision de la mesure

Des essais à blanc sont effectués avec des creusets vides pour déterminer la dérive de l'appareil ou ligne de base. Cette dérive constitue l'état de référence qui sera prise en compte lors du dépouillement des résultats par retranchement de la dérive aux résultats de mesures à chaque instant. Elle se traduit par un gain de masse d'environ 0,67 mg, en fin d'essai.

5 Détermination de la minéralogie des poudres sèches

5.1 Résultats expérimentaux

La réalisation des mesures d'ATG-DSC sur des poudres anhydres de ciment et de fillers (calcaires, silico-calcaire, cendre volante et fumée de silice) permet d'identifier :

- pour le ciment, un faible pic endothermique correspondant à la décomposition de la portlandite vers 400°C et un grand pic endothermique qui commence vers 680°C correspondant à la décomposition du CaCO_3 ,

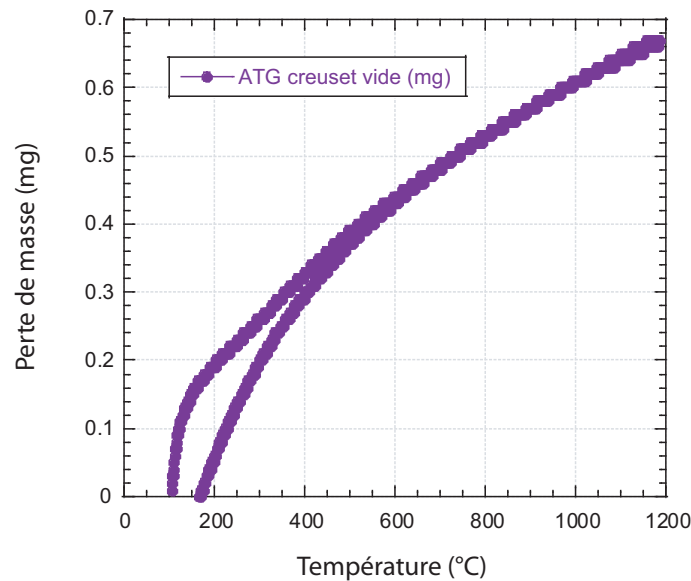


FIGURE D.2 : Lignes de bases (creuset vide) pour le platine.

- pour le filler calcaire, un seul pic de décomposition du CaCO_3 vers 680°C est perceptible,
- pour le filler silico-calcaire, un pic endothermique à 680°C de décomposition du CaCO_3 et un très faible pic à 575°C correspondant à la transformation du quartz (de la forme α en β). Cette réaction est réversible et se retrouve lors de la descente en température,
- pour la cendre volante, un faible pic 850°C pourrait correspondre à la mullite ou un aluminosilicate.
- pour le sable silico-calcaire 0/2R, des traces de quartz avec un pic vers 581°C (réversible car se retrouve lors de la descente en température) et du carbonate de calcium avec une perte de masse qui commence vers 680°C sont décelés,
- pour le sable calcaire 0/4C, une forte teneur en carbonate de calcium avec un pic qui démarre à 680°C est décelée.

5.2 Analyses et discussions

Le ciment contient 97% de clinker et 3% d'ajout secondaire de filler calcaire (CaCO_3). Il est donc normal de trouver un pic qui commence vers 680°C qui correspond à l'addition de 3% de filler calcaire dans le CEM I utilisé. La portlandite est perceptible par un faible pic vers 400°C , elle est donc en faible quantité. La présence de ce pic est sûrement issue d'une faible hydratation du ciment du fait de la présence de $\text{CaO}_{\text{libre}}$ (=0,55%) qui réagit très rapidement au contact de l'air et se transforme en chaux, malgré les précautions prises pour empêcher le contact des matières avec l' H_2O et le CO_2 de l'air. Cette teneur varie en fonction de la durée d'exposition du ciment à l'air libre. Elle permet néanmoins de détecter si le ciment est peu ou fortement hydraté.

La réaction de la chaux libre

La chaux libre $\text{CaO}_{\text{libre}}$ très instable (différente de la chaux CaO combinée dans les

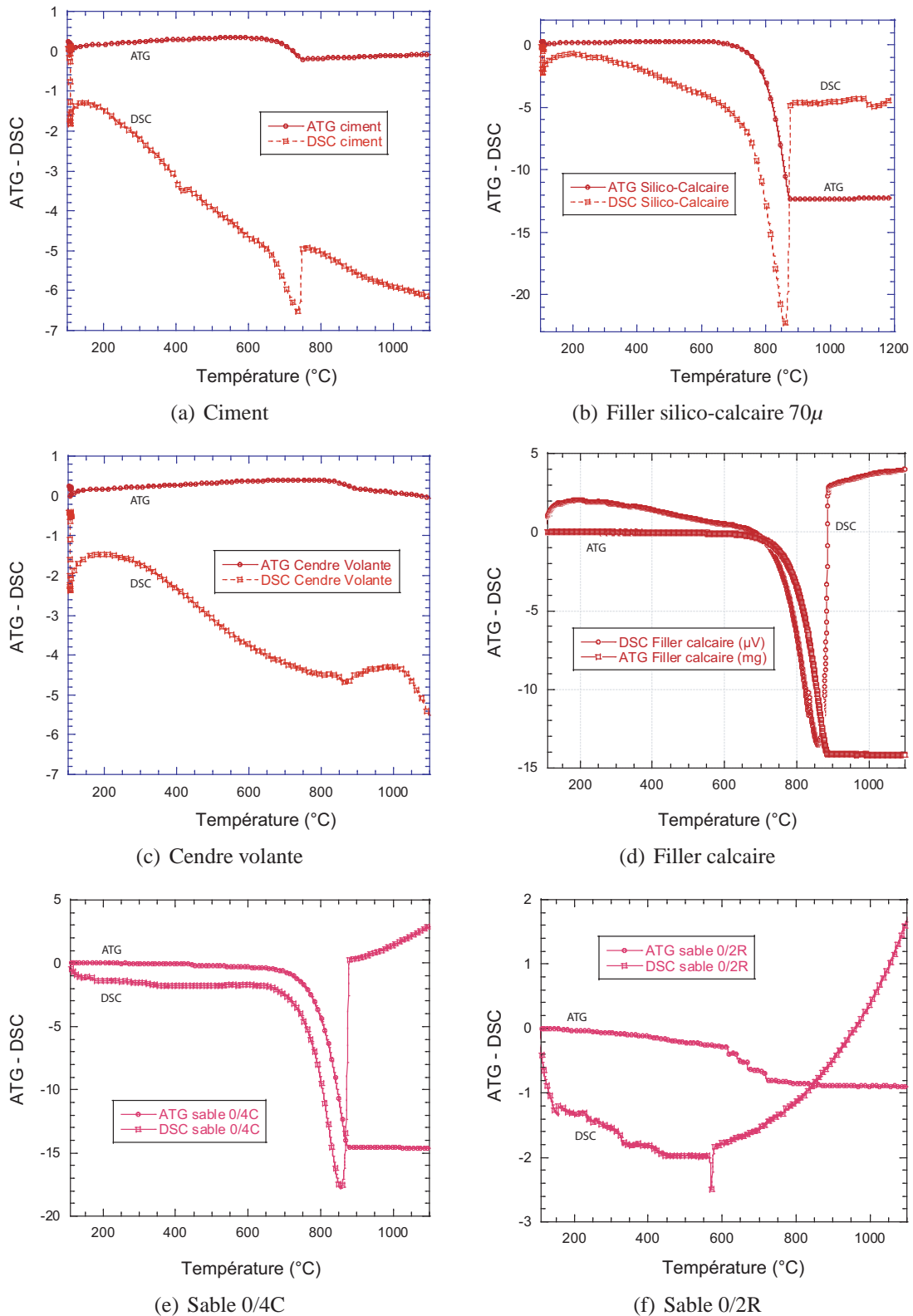
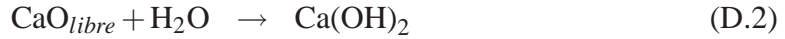
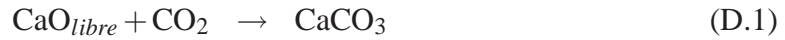


FIGURE D.3 : ATD-DSC des poudres minérales sèches.

phases silicates d'alite et de bélite et les phases aluminates du clinker) contenue dans le CEM I et dans différents fillers minéraux peut engendrer d'une part une réaction de carbonatation avec le CO_2 de l'air et d'autre part une précipitation rapide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dès le contact avec l'eau. Les équations des réactions sont les suivantes :



Il faut donc tenir compte des proportions de chaux libres qui peuvent ajouter une part additionnelle à la quantité de portlandite ou de CaCO_3 susceptibles d'être enregistrées par ATG-DSC.

6 Méthode d'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle

6.1 Détermination de la teneur en portlandite et en calcite

D'après les précédentes discussions et résultats bibliographiques, les teneurs massiques en portlandite $\%m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(t)$ et en calcite $\%m_{\text{CaCO}_3}(t)$ présentes dans les échantillons de pâte de ciment sont calculées à partir de la méthode indiquée par (Mounanga, 2003) :

$$\%m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}(t) = (|\Delta m_{400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}| - m_{d400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}) \frac{M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{m_c M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100 \quad (\text{D.3})$$

et

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{(1 + E/C)(1 + PaF)} \quad (\text{D.4})$$

avec $\Delta m_{400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}$, la perte de masse (kg) de l'échantillon entre 400°C et 600°C , $m_{d400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}$ la dérive de l'appareil (kg) entre 400 et 600°C , $M_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$, la masse molaire de la portlandite, et $M_{\text{H}_2\text{O}}$, la masse molaire de l'eau (en kg/mol), m_c , la masse de ciment anhydre (kg), $m_{\text{échantillon}}$, la masse initiale de l'échantillon (kg), E/C , le rapport massique entre l'eau et le ciment, PaF , la perte au feu du ciment anhydre, et $W_{el}(\infty)$, la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment (%).

$$\%m_{\text{CaCO}_3}(t) = (|\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}| - m_{d600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}) \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{m_c M_{\text{CO}_2}} \times 100 \quad (\text{D.5})$$

avec $\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}$, la perte de masse (kg) de l'échantillon entre 600°C et 800°C , $m_{d600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}$, la dérive de l'appareil (kg) entre 600 et 800°C , M_{CaCO_3} , la masse molaire de la calcite et M_{CO_2} , la masse molaire du dioxyde de carbone (en kg/mol) et m_c , la masse de ciment anhydre (kg).

La quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment $W_{el}(\infty)$ est déterminée analytiquement par la somme de la masse d'eau nécessaire à l'hydratation de chaque composant du ciment en proportion donnée de ces composants d'après (Copeland *et al.*, 1960) :

$$W_{el}(\infty) = 71\% \times 0,24 + 13\% \times 0,21 + 4\% \times 0,4 + 8\% \times 0,34 = 0,24$$

Avec 0,24 ; 0,21 ; 0,4 et 0,34 les masses d'eau nécessaires à l'hydratation complète de chaque composant en g respectives au C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF .

6.2 Suivi du degré d'hydratation par essais d'ATG-DSC

Il est ainsi possible de suivre la cinétique d'hydratation du ciment à partir de la quantification des mesures dans le temps de la production des différents hydrates (Dabic *et al.*, 2000). Les pertes de masses engendrées par la décomposition des hydrates de C-S-H, d'AFm, d'ettringite, de portlandite et de calcite correspondant à un départ d'eau chimiquement liée, interviennent donc dans le calcul du degré d'hydratation du ciment.

La méthode exposée par (Mounanga, 2003) pour déterminer le degré d'hydratation des pâtes à un instant t donné à partir des courbes d'ATG-DSC, donne le degré d'hydratation $\alpha(t)$ par :

$$\alpha(t) = \frac{m_{el}(t)}{W_{el}(\infty) m_c} \times 100 \quad (D.6)$$

avec

$$m_{el}(t) = |\Delta m_{145^\circ C \rightarrow 1100^\circ C}| - |\Delta m_{600^\circ C \rightarrow 800^\circ C}| + m_{d,145^\circ C \rightarrow 1100^\circ C} - m_c \cdot PaF \quad (D.7)$$

$m_{el}(t)$ est la masse d'eau liée au ciment à l'instant t (kg), $\Delta m_{145^\circ C \rightarrow 1100^\circ C}$, la perte de masse de l'échantillon entre 145 et 1100°C (kg), $\Delta m_{600^\circ C \rightarrow 800^\circ C}$, la perte de masse de l'échantillon entre 600 et 800°C (kg), $m_{d,145^\circ C \rightarrow 1100^\circ C}(t)$ la dérive de l'appareil entre 145 et 1100°C (kg).

La perte au feu du ciment anhydre est prise dans la fiche technique délivrée avec le ciment et la masse de l'échantillon est celle mesurée sur la balance de précision (à 10^{-2} mg près) avant le lancement de la procédure expérimentale.

6.3 Estimation par le calcul de la teneur en portlandite, du degré d'hydratation

6.3.1 Détermination de la teneur en portlandite

Il est correct de penser que la teneur en portlandite totale produite est égale à la somme des hydrates produits par chaque phase pure du clinker (C_3S , C_2S et C_4AF), des additifs (gypse) et de certains produits de l'hydratation qui sont rapidement consommés (ettringite AFt). L'équation donnant la quantité totale de portlandite $CH(t)$ produite à l'instant t s'écrit comme :

$$CH(t) = CH_{C_3S} \cdot m_{C_3S}(t) + CH_{C_2S} \cdot m_{C_2S}(t) + CH_{C_4AF} \cdot m_{C_4AF}(t) \quad (D.8)$$

avec par exemple :

$$m_{C_3S}(t) = \alpha_{C_3S}(t) \cdot [\% \text{ de } C_3S], \quad (D.9)$$

CH_{C_3S} , CH_{C_2S} et CH_{C_4AF} , les quantités de portlandite produites par l'hydratation d'un gramme de C_3S , C_2S et de C_4AF respectivement (en g/g de composant), $m_{C_3S}(t)$, $m_{C_2S}(t)$ et $m_{C_4AF}(t)$ les proportions massiques de C_3S , C_2S et de C_4AF hydratés au temps t respectivement (en g/g de ciment) et, $\alpha_{C_3S}(t)$ le degré d'hydratation de C_3S au temps t et $[\% \text{ de } C_3S]$ la proportion initiale de C_3S dans le ciment anhydre.

6.3.2 Détermination du degré d'hydratation

Le degré d'hydratation est la somme des cinétiques d'hydratation affectées par les proportions massiques des éléments constitutifs du ciment tel que :

$$\alpha(t) = \alpha_{C_3S}(t) \cdot [\% \text{ de } C_3S] + \alpha_{C_2S}(t) \cdot [\% \text{ de } C_2S] + \alpha_{C_3A}(t) \cdot [\% \text{ de } C_3A] + \alpha_{C_4AF}(t) \cdot [\% \text{ de } C_4AF] \quad (D.10)$$

avec $\alpha_{C_3S}(t)$, $\alpha_{C_2S}(t)$, $\alpha_{C_3A}(t)$ et $\alpha_{C_4AF}(t)$ les degrés d'hydratation du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF au temps t .

6.3.3 Masses molaires et masses volumiques des produits et des hydrates formés

Les densités des différents éléments de la réaction d'hydratation sont issues de données collectées par (Mindess et Young, 1981), et fournies dans le Tableau D.1. Les cinétiques d'hydratations sont fournies dans le Tableau D.2 grâce aux données expérimentales de (Lea, 1998), issues de l'hydratation d'un ciment Portland (et non sur une phase individuelle du clinker où l'hydratation serait différente entre phases pures ou mélangées) dès 0,1 h jusqu'à 28 jours.

Les différentes masses molaires et les masses volumiques des phases pures et des hydrates formés sont issus de la littérature (Mindess et Young, 1981), (Garboczi, 2001), (Taylor, 1990), (Jennings *et al.*, 1981), (Barcelo, 2001), (Mounanga, 2003), (Thiéry *et al.*, 2005) et répertoriés dans le Tableau D.1.

Constituants	Densité (g/cm ³)	Références	Masse molaire (g/mol)	Constituants	Densité (g/cm ³)	Références	Masse molaire (g/mol)
C ₃ S	3,13	(Mind, 81)	236,33	C _{1,7} SH ₄	2,01	(Jenn, 81)	227,48
C ₂ S	3,28	(Mind, 81)	176,25	Ca(OH) ₂	2,23	(Mind, 81)	74,08
C ₃ A (cubique)	3,03	(Taylor, 90)	270,02	C ₆ AS ₃ H ₃₂	1,78	(Mind, 81)	1338,69
C ₄ AF	3,73	(Mind, 81)	485,97	C ₄ ASH ₁₂	2,02	(Mind, 81)	650,36
CSH ₂	2,32	(Mind, 81)	200,26	C ₃ AH ₆	2,52	(Mind, 81)	378,19
				FH ₃	2,2 à 3	(Garb, 01)	213,69

TABLE D.1 : Masses molaires et masses volumiques des phases pures du clinker et des hydrates formés au cours des réactions d'hydratations à 20°C.

6.3.4 Degrés d'hydratation des phases du clinker

Les degrés d'hydratation du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF sont donnés au Tableau D.2. La cinétique d'hydratation du C_4AF issue de la littérature semble très rapide, elle l'est moins en présence de gypse. La cinétique de combinaison du gypse avec le C_3A se déroule en quelques minutes, après le premier contact entre l'eau et le ciment (Beltzung et Wittmann, 2000).

Age (heures)	Degré d'hydratation (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
0,01	0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0	11,3	9,0
0,5	0,0	0,0	11,3	9,0
1	0,0	0,0	11,3	9,0
2	1,4	0,0	11,3	9,0
3	3,3	0,0	11,3	9,0
4	5,7	0,0	12,4	9,0
6	14,2	0,0	13,1	9,0
8	15,8	0,0	13,6	9,5
16	25,0	0,0	15,8	9,5
20	32,8	0,0	24,8	9,5
24	33,7	0,0	26,3	10,4
27	40,0	3,8	28,5	11,3
48	43,0	8,6	35,4	13,6
64	44,5	10,4	38,0	19,8
158	47,0	14,0	42,0	19,8
311	48,4	21,1	47,7	19,8
615	50,2	26,3	57,4	19,8
1000	50,8	29,4	60	19,8

TABLE D.2 : Cinétiques d'hydratation des composants du clinker pour une hydratation d'un ciment Portland de 0,1 h à 28 jours à $T = 20^{\circ}\text{C}$, d'après (Lea, 1998).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (**ACI, 1994**) ACI 211.1-91, "Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight and Mass Concrete", ACI Manual of Concrete Practice, Part I : Materials and General Properties of Concrete, 38 pages (Detroit, Michigan), 1994.
- (**Acker, 1988**) Acker P., "Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique", Rapport de recherche des laboratoires des Ponts et Chaussées, Paris, 1988.
- (**Acker, 1992**) Acker P., "Retraits et fissuration du béton". Association française pour la construction, 1992, pp. 10-40.
- (**AFGC, 2000**) Recommandations de l'Association Française du Génie Civil, "Les bétons autoplacants : recommandations provisoires", 2000.
- (**Aïtcin, 1983**) Aïtcin P.-C., "Physico-Chemical Characteristics of Condensed Silica Fume", Condensed Silica Fume, Editions de l'Université de Sherbrooke, ISBN 2-7622-0016-4, pp. 16-19, 1983.
- (**Al-Dulaijan et al., 1990**) Al-Dulaijan S.-U., Parry-Jones G., Al-Tayyib A.-H.-J., Al-Mana A.-I., "Si magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study of hydrated cement paste and mortar", Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, 1990, pp. 736-739.
- (**Andersen et al., 1986**) Andersen P.-J., Kumar A., Roy D.-M. and Wolfe-Confer D., "The effect of calcium sulphate concentration on the adsorption of a superplasticizer on a cement : Methods, zeta potential and adsorption studies", Cement and Concrete Research, vol. 16, Issue 2, March 1986, pp. 255-259.
- (**Andersen et al., 1988**) Andersen P.-J., Roy D.M. and Gaidis J.-M., "The effect of superplasticizer molecular weight on its adsorption on, and dispersion of cement", Cement and Concrete Research, vol. 18, Issue 6, November 1988, pp. 980-986.
- (**Arliguie et al., 1985**) Arliguie G., Grandet J. et Ollivier J.-P., "Orientation de la portlandite dans les mortiers et bétons de ciment Portland : Influence de la nature et de l'état de surface du support de cristallisation", Mater. and Struct., vol. 18, No.4, juillet 1985.
- (**Arlot, 1994**) Arlot D., "La Thermogravimétrie", Rapport interne, Laboratoire Génie Civil, École Centrale de Nantes, 1994.

- (**Assaad *et al.*, 2003**) Assaad J., Khayat K.-H., Mesbah H., "Assessment of thixotropy of flowable and self-consolidating concrete", *ACI Materials Journal*, vol. 100, pp. 99-107, 2003.
- (**Assié, 2004**) Assié S., "Durabilité des bétons autoplaçants", Thèse de doctorat de l'INSA de Toulouse, 2004, 254 pages.
- (**ASTM Designation, 1996**) ASTM Designation C-143-90, Standard test method for slump of hydraulic cement concrete. Annual Book of ASTM Standards, 04.01, Am. Soc. Test. Mat., Easton, MD, 1996, pp. 85-87.
- (**Bache, 1987**) Bache H., "Compact reinforced composite, basic principles", Aalborg Portland, CBL Report 41, 1987, 87 pages.
- (**Banfill et Saunders, 1981**) Banfill P.-F.-G., Saunders D.-C., "On the viscosimetric examination of cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 11, 1981, pp. 363-370.
- (**Banfill, 1992**) Banfill P.-F.-G., "Simultaneous measurements of hydration rate and rheology on cement pastes", In *Hydration and Setting of Cements* (Nonat A. and Mutin J., editors), Proceedings of a RILEM Workshop, Spon, 1992, pp. 267-275.
- (**Barcelo *et al.*, 1999**) Barcelo L., Boivin S., Rigaud S., Acker P. et Clavaud B., "Linear vs. Volumetric autogenous shrinkage measurement : material behaviour or experimental artefact ?" *Self-desiccation and its importance in concrete technology*, Lund (Sweden), Ed. Fagerlund G. Persson B., 1999.
- (**Barcelo, 2001**) Barcelo L., "Influence de la caractéristique des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge", École Normale Supérieure de Cachan, Thèse de doctorat, 2001.
- (**Barcelo *et al.*, 2005**) Barcelo L., Moranville M. and Clavaud B., "Autogenous shrinkage of concrete : a balance between autogenous swelling and self-desiccation", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, Issue 1, January 2005, pp. 177-183.
- (**Baroghel-Bouny, 1994**) Baroghel-Bouny V., "Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, Méthodes, Analyse, Interprétation". Thèse de doctorat, ENPC, 1994, 467 pages.
- (**Baroghel-Bouny *et al.*, 2000**) Baroghel-Bouny V. and Kheirbek A., "Effect of - mix parameters on autogenous deformations of cement pastes - microstructures on autogenous déformations", proceeding of the International RILEM workshop "Shrinkage 2000", Paris, 2000.
- (**Baron et Lesage, 1976**) Baron J. et Lesage R., "La composition du béton hydraulique, du laboratoire au chantier", Rapport de recherche des Laboratoires des Ponts et chaussées, OA 64, décembre 1976.
- (**Baron, 1982**) Baron J., "Les retraits de la pâte de ciment", *Le béton hydraulique : connaissance et pratique*. Sous la direction de J. BARON et R. SAUTEREY, Presses de l'École Nationale des Pont et Chaussées 1982, Chapitre 27, pp. 485-501.
- (**Baron et Ollivier, 1997**) Baron J. et Ollivier J.-P., "Les bétons : Bases et données pour leur formulation", Association technique de l'industrie des liants hydrauliques, Eyrolles, 1997.

- (**Beltzung et Wittmann, 2000**) Beltzung F. and Wittmann F.-H. "Dissolution of cement and early chemical shrinkage of cement paste", Actes du congrès RILEM Shrinkage 2000. Edité par : Baroghel-Bouny, V. et Aïtcin, P.-C., Paris : RILEM, 2000, pp. 91-97.
- (**Bensted, 2002**) Bensted J., "Calcium aluminate cements" in : J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Structure and Performance of Cements, Spon Press, London, 2002, pp. 114-139.
- (**Bentz, 1997**) Bentz, D.-P., "Three-Dimensional computer simulation of portland cement hydration and microstructure development", J. Am. Ceram. Soc. 80(1), 1997, pp. 3-21.
- (**Bentur et al., 1979**) Bentur A., Berger R.-L., Kung J.-H., Milestone N.-B. Young J.-F., "Structural properties of calcium silicate pastes : Effect of curing temperature", Journal of the American Ceramic Society, vol. 62, 1979, pp. 362-366.
- (**Berry et al., 1994**) Berry E.-E., Hemmings R.-T., Zhang M.-H., Cornelius B.-J., Golden D.-M., "Hydration in high-volume fly ash concrete binders", ACI Materials Journal, vol. 91, No. 4, 1994, pp. 382-389.
- (**Billberg, 2006**) Billberg P., "Time-Dependent Growth of Static and Dynamic Yield Stress of SCC", Paper submitted to RILEM Mater. and Struct., 2006.
- (**Bogue, 1929**) Bogue R.-H., "Calculation of the compounds in Portland cement", Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., vol. 1, 192-7, 1929.
- (**Boivin, 1999**) Boivin S., "Retrait au jeune âge du béton : développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène", Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- (**Bonavetti et al., 2003**) Bonavetti V., Donza H., Menéndez G., Cabrera O. and Irassar E.-F., "Limestone filler cement in low w/c concrete : A rational use of energy", Cem. and Conc. Res., vol. 33, Issue 6, June 2003, pp. 865-871.
- (**Bonen et Sarkar, 1995**) Bonen D. and Sarkar S.-L., "The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss", Cem. and Conc. Res., vol. 25, Issue 7, October 1995, pp. 1423-1434.
- (**Bonneau, 1996**) Bonneau O., "Étude des effets Physico-chimiques des Superplastifiants en vue d'optimiser le Comportement Rhéologique", Thèse de l'École Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Sherbrooke, 1996.
- (**Bonneau et al., 2000**) Bonneau O., Vernet C., Moranville M., Aïtcin P.-C., "Characterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete", Cem. and Conc. Res., vol. 30, 2000, pp. 1861-1867.
- (**Bouton et Jakob, 1994**) Bouton J., Jakob B., "Caractérisation du comportement thixotrope : méthodes actuelles", Les Cahiers de Rhéologie du GFR, vol. XIII, No. 1-2, 1994, pp. 10-19.
- (**Bouzoubaâ et Lachemi, 2001**) Bouzoubaâ N., Lachemi M., "Self Compacting Concrete Incorporating High Volumes of Class F Fly Ash : Preliminary Results", Cem. and Conc. Res., vol. 31, No. 3, March 2001, pp. 413-420.

- (**Brandt, 1998**) Brandt A.-M., "Optimization Methods for Material Design of Cement-Based Composites", Modern Concrete Technology Series No. 7, S. Mindess and A. Bentur editors, E&FN SPON, London, 1998, 314 pages.
- (**Buil, 1979**) Buil M., "Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante". Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1979.
- (**Carlson et Readings, 1988**) Carlson R.-W., Readings T.-J., "Model study of shrinkage cracking in concrete building walls", ACI Structural Journal, vol. 85, n°4, July-August 1988, pp. 395-404.
- (**Carman, 1937**) Carman P.-C., "Fluid flow through a granular bed". Trans. Inst. Chem. Eng. London, vol. 15, 1937, pp. 150-156.
- (**Chang, 2004**) Chang P.-K., "An approach to optimizing mix design for properties of high-performance concrete", Cem. and Conc. Res., vol. 34, Issue 4, April 2004, pp. 623-629.
- (**Chanvillard et Basuyaux, 1996**) Chanvillard G., Basuyaux O., "Une méthode de formulation des bétons de sable à maniabilité et résistance fixées", Bull. Liaison Lab. Ponts Chaussées 205, 1996, pp. 49-63.
- (**Chaouche et al., 2003**) Chaouche M., Chaari F., Racineux G. et Poitou A. "Comportement de fluides pâteux en écoulement d'écrasement", Rhéologie, vol. 3, 2003, pp. 46-52.
- (**Charron et al., 2001**) Charron J.-Ph., Marchand, J., Bissonnette B., Pigeon M., "Comportement au jeune âge du béton - Vers un meilleur contrôle de la fissuration des ouvrages". Congrès de l'ACI section du Québec et de l'Est de l'Ontario, Montréal, Canada 2001.
- (**Chatterji, 1984**) Chatterji S., "The spacing factor in entrained air-bubbles. Has it any significance?", Cem. and Conc. Res., vol. 14, Issue 5, September 1984, pp. 757-758.
- (**Chevoir et al., 2007**) Chevoir F., Gaulard F., Roussel N., "Flow and jamming of granular mixtures through obstacles", Europhysics Letters, vol. 79, 2007.
- (**Cheng et Evans, 1965**) Cheng D.-H. and Evans F., "Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids", British Journal of Applied Physics, vol. 16, 1965, pp. 1599-1617.
- (**Chhabra, 1993**) Chhabra R.P. "Bubbles, Drops and Particles in Non-Newtonian Fluids", CRC Press. Boca Raton/Florida/USA, 1993.
- (**Chloup-Bondant, 1996**) Chloup-Bondant M., "Étude des mécanismes réactionnels dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence d'un filler calcaire", Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 1996, 156 pages.
- (**Chevalier, 2006**) Chevalier C., "Dynamique et instabilités des interfaces grains/fluide dans les suspensions non-Browniennes", Thèse de Doctorat Physique des liquides, ESPCI, 2006.
- (**Clayton et al., 2003**) Clayton S., Grice T.-G., Boger D.-V., "Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions", Int. J. Miner. Process., vol. 70, 2003, pp. 3-21.

- (Collomb *et al.*, 2004) Collomb J., Chaari F., Chaouche M., "Squeeze flow of concentrated suspensions of spheres in newtonian and shear-thinning fluids", *Jal of Rheology*. 2004.
- (Comparet *et al.*, 2003) Comparet C., Nonat A., Pourchet S., Mosquet M. and Maitrasse P., "The Molecular Parameters and the Effect of Comb-Type Superplasticizers on Self-Compacting Concrete : A Comparison of Comb-Type Superplasticizer Adsorption onto a Basic Calcium Carbonate", *ACI Materials Journal*, vol. 217, 2003, pp. 195-210.
- (Copeland *et al.*, 1960) Copeland L.-E., Kantro D.-L., Verbeck G., "Chemistry of hydration of Portland cement", 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, D.C., vol. 1, 1960, pp. 429-468.
- (Cordon et Gillespie, 1963) Cordon W., Gillespie H., "Variables in concrete aggregates and portland cement paste which influence the strength of concrete". *Journal of the ACI*, vol. 35, 1963.
- (Coussot et Ancy, 1999) Coussot P., and Ancy C. 1999, "Rheophysics of pastes and suspensions." EDP Sciences, Paris, 300p.
- (Coussot et Roussel, 2006) Coussot P., Roussel N., "Quantification de la thixotropie des matériaux cimentaires et de ses effets". *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 10(1), 2006, pp. 45-63.
- (Coussot *et al.*, 1996) Coussot P., Proust S., Ancy C., "Rheological interpretation of deposits of yield stress fluids", *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, vol. 66, 1996, pp. 55-70.
- (Coussot *et al.*, 2002) Coussot P., Nguyen Q.-D., Huynh H.-T. and Bonn D., "Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids", *J. of Rheol.*, vol. 46, 2002, pp. 573-589.
- (Coussot *et al.*, 2005) Coussot P., Roussel N., Jarny S., and Chanson H., "Catastrophic or continuous solid-liquid transition in jammed systems", *Physics of Fluids*, vol. 17, 2005, 011704.
- (Cussino *et al.*, 1985) Cussino L., Abbiati G., Negro A., 87th International Meeting of Cement. Division of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, Mai 1985.
- (Cyr, 1999) Cyr M., "Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires". Thèse de doctorat, INSA de Toulouse / Université de Sherbrooke, 1999.
- (Cyr *et al.*, 2006) Cyr M., Lawrence P. and Ringot E., "Efficiency of mineral admixtures in mortars : Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength". *Cem. and Conc. Res.* vol. 36, Issue 2, February 2006, pp. 264-277.
- (Da Cruz, 2004) Da cruz F., " Ecoulements de grains secs : frottements et blocages ". Thèse de doctorat de L'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- (Dabic *et al.*, 2000) Dabic P., Krstulovic R. and Rusic D. "A new approach in mathematical modelling of cement hydration development", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 30, Issue 7, July 2000, pp. 1017-1021.

- (**Dan Ravina et Mehta**) Dan Ravina and Mehta, "Compressive strength of low cement / high fly ash concrete", *Cem. and Conc. Res.* vol. 18, Issue 4, July 1988, pp. 571-583.
- (**Daoud et William, 1995**) Daoud M. et William C., "La Juste Argile", Les Ulis Cambridge (Mass.) les Ed. de Physique, 1995, 397p.
- (**Day, 1995**) Day K.-W., "Concrete Mix-Design, Quality Control and Specification", E&FN SPON, 1995, 350p.
- (**Delage et Aïtcin, 1983**) Delage P. and Aitcin P.-C., "Influence of Condensed Silica Fume on the Pore-Size Distribution of Concretes", *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 22(2), 1983, pp. 286-290.
- (**De Larrard, 1989**) De Larrard F., "Ultrafine particles for the making of very high strength concretes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 19, Issue 2, March 1989, pp. 161-172.
- (**De Larrard, 2000**) De Larrard F., "Structures granulaires et formulation des bétons", *Ouvrages d'art OA 34, Études et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 2000.
- (**De Larrard et Belloc, 1997**) De Larrard F., Belloc A., "The influence of aggregate on the compressive strength of normal and high-strength concrete". *ACI Materials Journal*, vol. 94, issue 5, 1997.
- (**De Larrard et Le Roy, 1992**) De Larrard F. et Le Roy R., " Un modèle géométrique d'homogénéisation pour les composites bi-phasiques à inclusion granulaire de large étendue. ", *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, vol. 314, No. 12, 1992, pp. 1253-1257.
- (**De Larrard et Sedran, 1999**) De Larrard F. et Sedran T. , "Une nouvelle approche de la formulation des bétons", *Annales du bâtiment et des travaux publics*, No. 6, pp. 39-54, Paris, France, 1999.
- (**Deloye, 1982**) Deloye F.-X., "L'analyse du béton durci" dans "Le béton hydraulique, connaissance et pratique". Paris : Presses de l'ENPC, 1982, pp. 531-541.
- (**Denis et al., 2002**) Denis A., Attar A., Breysse D., Chauvin J.-J., "Effect of coarse aggregate on the workability of sandcrete", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 32 (5), 2002, pp. 701-706.
- (**De Schutter, 2002**) De Schutter G., "Influence of hydration reaction on engineering properties of hardening concrete", *Mater. and Struct.*, vol. 35, 2002, pp. 447- 452.
- (**Dewar, 1986**) Dewar J.-D., "The Structure of Fresh Concrete", First Sir Frederick Lea Memorial Lecture, Institute of Concrete Technology, Reprinted by British Ready Mixed Concrete Association, 23p., 1986.
- (**Divet et Pimienta, 2006**) Divet L., Pimienta P., " Le comportement du béton sous l'effet de la température - Évolution des propriétés ", *Le diagnostic des bétons soumis à un incendie*, (ENPC, mercredi 14 juin 2006, Paris), 2006.
- (**Divet et Randriambololona, 1998**) Divet L., Randriambololona R., "Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 28, Issue 3, March 1998, pp. 357-363.

- (Dreux, 1970) Dreux G., "Guide pratique du béton", Collection de l'ITBTP, 1970.
- (Dzuy et Boger, 1985) Dzuy N.-O. and Boger D.-V., Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method. *J. of Rheol.*, vol. 29, Issue 3, June 1985.
- (Elsen *et al.*, 1994) Elsen J., Lens N., Vyncke J., Aarre T., Quenard D., Smolej V., "Quality assurance and quality control of air entrained concrete", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 24, Issue 7, 1994, pp. 1267-1276.
- (Estellé *et al.*, 2003) Estellé P., Lanos C., Mélinge Y., Servais C., "Le test de compression simple : mise en oeuvre sur un analyseur de texture et exploitation en présence de fluides viscoplastiques". *Rhéologie*, Vol.3, pp. 39-45, 2003.
- (Fernon *et al.*, 1997) Fernon V., Vichot A., Le Goanvic N., Colombet P., Corazza F., Costa U., "Interaction between portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates", in : V.-M. Malhotra (Ed.), *Proceedings of the 5th CANMET/ ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, SP-173, ACI Materials Journal, Farmington Hills, MI, USA, 1997, pp. 225-248.
- (Ferraris, 1999) Ferraris C.-F. "Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete : State of the Art Report", *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, Vol. 104, Number 5, September-October 1999.
- (Ferraris et de Larrard, 1998) Ferraris C.-F. et de Larrard F., "Testing and modelling of fresh concrete rheology", *NISTIR 6094*, page 59 p, February 1998.
- (Ferraris et Gaidis, 1992) Ferraris C.-F. and Gaidis, "Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste", *ACI Materials Journal*, vol. 88, No. 4, 1992, pp. 388-393.
- (Ferraris *et al.*, 2001) Ferraris C.-F., Obla K.-H., Hill R., "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 31, 2001, pp. 245-255.
- (Flatt, 1999) Flatt R.-J., "Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions". Thèse de doctorat EPFL, no 2040, 1999.
- (Flatt, 2004) Flatt R.-J., "Towards a prediction of superplasticized concrete rheology", *Mater. and Structures*, vol. 37, N° 5, Juin 2004, pp. 289-300.
- (Flatt et Houst, 2001) Flatt R.-J. and Houst Y.-F., "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 31, Issue 8, August 2001, pp. 1169-1176.
- (Flatt *et al.*, 2004) Flatt R.-J., Martys N.-S., Bergström L., "La rhéologie des matériaux cimentaires", *Revue Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, N° 867, pp. 48-55, Juin-Juillet 2004.
- (Gallias *et al.*, 2000) Gallias J.-L., Kara-Ali R. and Bigas J.-P., "The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 30, Issue 10, October 2000, pp. 1543-1549.

- (**Garboczi, 2001**) Garboczi E.-J., "Finite element and finite difference programs for computing the linear electric and elastic properties of digital images of random materials", NIST International Report 6269, Part II, Chapter 2 (<http://ciks.cbt.nist.gov/monograph>).
- (**Gartner *et al.*, 2002**) Gartner E.-M., Young J.-F., Damidot D.-A., Jawed I., "Hydration of Portland cement", in : J. Bensted, P. Barnes (Eds.), *Structure and Performance of Cements*, Spon Press, London, 2002, pp. 57-113.
- (**Ghezal et Khayat, 2003**) Ghezal A.-F. et Khayat K.-H., "Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures", *3rd International Symposium on Self-Compacting Concrete*, Reykjavik, Iceland, 2003.
- (**Gmira *et al.*, 2004**) Gmira A., Zabat M., Pellenq R. J.-M., Van Damme H., Coussy O., Scherer G. "Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials", *Mater. and Struct.*, vol. 37, No. 265, 2004, pp. 3-14.
- (**Golaszewski et Szwabowski, 2004**) Golaszewski J. and Szwabowski J., "Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 34, Issue 2, February 2004, pp. 235-248.
- (**Granger *et al.*, 2007**) Granger S., Loukili A., Pijaudier-Cabot G., Chanvillard G., "Experimental characterization of the self-healing of cracks in an ultra high performance cementitious material : Mechanical tests and acoustic emission analysis", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 37, 2007, pp. 519-527.
- (**Gutteridge et Dalziel, 1990**) Gutteridge W.-A., Dalziel J.-A., "Filler cement : the effect of the secondary component on the hydration of Portland cement, Part I : A fine non-hydraulic filler". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 20, No. 6, 1990, pp. 778-782.
- (**Haimoni et Hannant, 1988**) Haimoni A. and Hannant D.-J., "Developments in the shear vane test to measure the gel strength of oil well cement slurry", *Adv. Cem. Res.* 1, vol. 4, 1988, pp. 221-229.
- (**Hanehara et Yamada, 1999**) Hanehara S., Yamada K., "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology", *Cem. and Conc. Res.*, Issue 29, pp. 1159-1165, 1999.
- (**Haouas, 2002**) Haouas A., "La fissuration des chapes mortiers : élaboration d'un protocole expérimental d'analyse". Mémoire de DEA MAISE : École Normale Supérieure de Cachan, 2002.
- (**Haouas, 2007**) Haouas A., "Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires. Caractérisation et modélisation chimio-hydro-mécanique du retrait". Thèse de Doctorat, ENS de Cachan, 2007.
- (**Hasni, 1999**) Hasni L., "Bétons Autoplaçants", Rapport de recherche n°98-004/98-006 du CEBTP présenté aux journées du PN BAP, juillet 1999.
- (**He *et al.*, 1996**) He C., Makovicky E., and Osback B., "Thermal Treatment and Pozzolanic Activity of Sepiolite", *Applied Clay Science*, Vol. 10, No. 6, 1996, pp.341-349.
- (**Heikal *et al.*, 2005**) Heikal M., Morsy M.-S. and Aiad I. "Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, Issue 4, April 2005, pp. 680-687.

- (**Helal, 2002**) Helal M.-A. "Effect of curing time on the physicommechanical characteristics of the hardened cement pastes containing limestone", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 32, Issue 3, March 2002, pp. 447-450.
- (**Helsing, 1993**) Helsing E.-A., "Quantitative thermogravimetric study on the non evaporable water in mature silica fume concrete". Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology : Göteborg (Suède), 1993.
- (**Hirljac et al., 1983**) Hirljac J., Wu Z.-Q., Young J.-F., "Silicate polymerization during the hydration of alite", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 13, 1983, pp. 877-886.
- (**Hossain et Lachemi, 2007**) Hossain K.-M.-A. and Lachemi M. "Strength, durability and micro-structural aspects of high performance volcanic ash concrete", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 37, Issue 5, May 2007, pp. 759-766.
- (**Hossain et Weiss, 2004**) Hossain A.-B. and Weiss J., "Assessing residual stress development and stress relaxation in restrained concrete ring specimens", *Cement and Concrete Composite*, vol. 26, Issue 5, July 2004, pp. 531-540.
- (**Houst et Wittmann, 1994**) Houst Y.-F. et Wittmann F.-H., "Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO_2 and O_2 through hydrated cement paste", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 24 (6), 1994, pp. 1165-1176.
- (**Hu et Barbieri, 1998**) Hu C. et Barbieri B., "Comparaison des retraits des bétons autonivelants et d'un béton fluide traditionnel", *Science des matériaux et propriétés des bétons*, 1^{re} Rencontre Internationale, Toulouse, 5-6 mars 1998, pp. 265-272.
- (**Hu et de Larrard, 1996**) Hu C., de Larrard F., "The rheology of fresh high performance concrete", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 26, 1996, pp. 283-294.
- (**Hua, 1995**) Hua, "Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante". Thèse de doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.
- (**Hunter, 2002**) Hunter R.-J., "Foundations of Colloid Science", Second Edition, Oxford University Press, 2002.
- (**ICAR, 2003**) ICAR, "Summary of Concrete Workability Test Methods", RESEARCH REPORT ICAR -105-1, 2003
- (**Igarashi et Kawamura, 2002**) Igarashi S. and Kawamura M., "Effects of microstructure on restrained autogenous shrinkage behavior in high strength concretes at early ages", *Mater. and Struct.*, vol. 35, No. 2, mars 2002.
- (**IUPAC, 1972**) IUPAC, "Manual of symbols and terminology, Appendix 2 - Part 1 : Colloid and surface chemistry", *Pure Applied Chemistry*, vol. 31, 1972.
- (**Jarny et al., 2005**) Jarny S., Roussel N., Rodts S., Bertrand F., Le Roy R., Coussot P., "Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, Issue 10, October 2005, pp. 1873-1881.
- (**Jennings, 2000**) Jennings H.-M., "A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 30, n°1, 2000, pp. 101-116.
- (**Jennings et al., 1981**) Jennings H.-M., Dalgleish P.-J. and Pratt P.-L., *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, N° 567, 1981.

- (Jensen *et al.*, 1984) Jensen A.-D., Chatterji S., Christensen P. and Thaulow N., Studies of alkali-silica reaction - part II effect of air-entrainment on expansion. *Cem. and Conc. Res.*, vol. 14, Issue 3, May 1984, pp. 311-314.
- (Jensen *et al.*, 2005) Jensen T.-R., Christensen A.-N. and Hanson J.-C. "Hydrothermal transformation of the calcium aluminum oxide hydrates $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction" *Cem. and Conc. Res.* vol. 35, Issue 12, December 2005, pp. 2300-2309.
- (Jin, 2002) Jin, " Properties of mortar for self-compacting concrete ", PhD thesis of the University of London, 2002, 398 pages.
- (Kadri et Duval, 2002) Kadri E.-H., Duval R., "Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars", *ACI Mater. J.* vol. 99(2), 2002, 138-142.
- (Kangvanpanich, 2002) Kangvanpanich K., "Early age creep of self compacting concrete using low heat cement at different stress/strength ratios". A dissertation submitted to Kochi University of Technology in partial fulfillment of the requirements for The Degree of Master of Engineering. Department of Infrastructure System Engineering Kochi University of Technology Kochi, Japan. February 2002.
- (Kaplan, 1999) Kaplan D., *Pompage des bétons*", Thèse de doctorat de l'Ecole des Ponts et Chaussées, 1999.
- (Kauppi *et al.*, 2005) Kauppi A., Andersson K.-M. and Bergström L., "Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, Issue 1, January 2005, pp. 133-140.
- (Khayat, 1998) Khayat K.-H., "Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials - An overview", *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, 1998, pp. 171-188.
- (Khayat et Ghezal, 2003) Khayat K.-H., Ghezal A., "Effect of viscosity-modifying admixture - superplasticizer combination on flow properties of SCC Equivalent Mortar", *Proceedings of the Third International Symposium on Self-Compacting Concrete*, Reykjavik, Islande, pp. 369-385, 2003.
- (Khayat *et al.*, 2007) Khayat K., Petrov N., Morin R., Thibeault M., Bissonnette B., "Comportement du béton autoplaçant fibré dans la réfection du passage inférieur du viaduc Jarry-Querbes à Montréal". (RF)2B, Montréal, juillet 2007.
- (Khelidj *et al.*, 2001) Khelidj A., Bastian G., Baroghel-Bouny V., and Godin J., "Séchage d'une dalle en béton ". *Revue Française de Génie Civil*, 5, pp. 285-305, 2001.
- (Kim *et al.*, 2000) Kim B.-G., Jiang S., Jolicoeur C., Aïtcin P.-C., "The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 30, Issue 6, June 2000, pp. 887-893.
- (Kim *et al.*, 2002) Kim J.-K., Han S.-H. Song Y.-C., "Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete : Part I. Experimental results", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 32, 2002, pp. 1087-1094.
- (Kjellsen *et al.*, 1991) Kjellsen K.-O., Detwiler R., Gjørsv O.-E., "Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 21, n°1, 1991, pp. 179-189.

- (**Kozeny, 1927**) Kozeny J., "Über kapillare Leitung des Wassers im Boden : Sitzungsbereber", Akad.Wiss.Wien, 136, 1927, pp. 271-306.
- (**Krieger et Dougherty, 1972**) Krieger I.-M., Dougherty T.-J, cité in Krieger IM. Rheology of monodisperse latices, *Advanced Colloidal Interface Science* 3, pp. 11-136, 1972.
- (**Kurdowski et Nocun-Wczelik, 1983**) Kurdowski W. and Nocun-Wczelik W., "The tricalcium silicate hydration in the presence of active silica", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 13, Issue 3, May 1983, pp. 341-348.
- (**Lanos, 2000**) Lanos C., "Identification of the rheological behaviour of mineral paste by using compression test ", XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge, UK, Vol. 2, 2000, pp.415-417.
- (**Lanos et Doustens, 1994**) Lanos C., Doustens A., "Rhéométrie des écoulements entre plateaux parallèles : réflexions", *Eur. J. Mech. Eng.* 39 (2), 1994, pp. 77-89.
- (**Larbi et Bijen, 1990**) Larbi J.-A. and Bijen J.-M., "Orientation of calcium hydroxyde at the Portland cement pastes-aggregate interface in mortars in the presence of silica fume - a contribution". *Cem. and Conc. Res.*, 1990, vol. 20, pp.461-470.
- (**Lawrence et al., 2003**) Lawrence P., Cyr M. and Ringot E. "Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration", *Cem. and Conc. Res.* vol. 33, Issue 12, December 2003, pp. 1939-1947.
- (**Le Chatelier, 1900**) Le Chatelier H., " Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments ", *Bulletin de la Société pour l'Encouragement de l'Industrie Nationale*, 5ème série, (tome5), pp. 54-57, 1900.
- (**Lee et al., 2003**) Seung Heun Lee, Hong Joo Kim, Etsuo Sakai, Masaki Daimon, "Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 33, Issue 5, May 2003, pp. 763-768.
- (**Le Roy, 1996**) Le Roy R., " Déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances. " *Études et Recherches OA 22, LCPC Paris*, 1996.
- (**Le Roy, 2006**) Le Roy R., " Rhéologie et stabilité des matrices cimentaires et des coulis ", *Ouvrages d'art OA 53, Études et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 2006.
- (**Le Roy et de Larrard, 1993**) Le Roy R. and de Larrard F., *Proceedings of the Fifth International RILEM Symposium in Barcelona*, 500-508, E&FN Spon, London, 1993. 5. V.
- (**Le Roy et al., 1996**) Le Roy R., De Larrard F. et Pons G., " Calcul des déformations instantanées et différées des bétons à hautes performances", *Extension du domaine d'application des règlements de calcul BAEL/BPEL aux bétons à 80 MPa*, *Bulletin des LCPC*, spécial XIX, pp.63-84, mai 1996.
- (**Lea, 1998**) Lea F.-M., "Lea's chemistry of cement and concrete". Edité par P.-C. Hewlett. Londres : Wiley, John and Sons, 1998, 1092 pages.
- (**Legrand, 1972**) Legrand C., "Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais", *Mater. and Struct.*, vol. 5, No.6, pp. 379-393, novembre 1972.

- (**Letellier et al., 1986**) Letellier M., Van Damme H., Mortureux B. and Regourd M. 8th International Conference on Chemistry of Cement (in : 68th edition), Vol. 3, 1986, pp. 93-100.
- (**Li et al., 2002**) Li D., Xu Z., Luo Z., Pan Z. and Cheng L. "The activation and hydration of glassy cementitious materials", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 32, Issue 7, July 2002, pp. 1145-1152.
- (**Zhuguo Li, 2007**) Li Zhuguo, "State of workability design technology for fresh concrete in Japan". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 37, Issue 9, pp. 1308-1320, september 2007.
- (**Litvan et Sereda, 1978**) Litvan G.-G. and Sereda P.-J., "Particulate admixture for enhanced freeze-thaw resistance of concrete". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 8, Issue 1, January 1978, pp. 53-60.
- (**Liu et Mei, 1989**) Liu F.-K., Mei C.-C., "Slow spreading of a Bingham fluid on an inclined plane", *J. Fluid Mech.*, vol. 207, 1989, pp. 505-529.
- (**Longuet et al., 1974**) Longuet P., Burglen L. et Zelwer A., "La phase liquide du ciment hydraté", Publication technique CERILH, 219, 1974.
- (**Lootens et al., 2004**) Lootens D., Hébraud P., Lécolier E. and Van Damme H., "Gelation, Shear-Thinning and Shear-Thickening in Cement Slurries", *Oil and Gas Science and Engineering*, 2004, 59, pp. 31-40.
- (**Lothenbach et al., 2007**) Lothenbach B., Winnefeld F., Figi R. "The influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement", 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montréal, Canada, July 8-13, 2007.
- (**Loukili, 1996**) Loukili A., "Étude du retrait et du fluage de bétons à ultra-hautes performances". Thèse de Doctorat, ECN : Nantes, 1996, 155pages.
- (**Loukili et al., 1999**) Loukili A., Khelidj A. and Richard P., "Hydration kinetics, change of relative humidity, and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 29, Issue 4, April 1999, pp. 577-584.
- (**Malier, 1980**) Malier Y., "Bétons à Hautes Performances", Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1991.
- (**Maruya et al., 2006**) Maruya E., Osaki M., Igarashi H., "Relationship between rheological constant of cement paste and fluidity of high-fluidity concrete". *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 4, pp. 251-257, 2006.
- (**Masso, 1980**) Masso J.-C., "La liaison entre les granulats et la pâte de ciment hydratée", 7^{ème} Congrès International de la Chimie des Ciments. Rapport principal, Paris, 1980.
- (**Mehta, 1985**) Mehta P.-K. "Influence of fly ash characteristics on the strength of portland-fly ash mixtures", *Cem. and Conc. Res.* vol. 15, Issue 4, July 1985, pp. 669-674.
- (**Mindess et Young, 1981**) Mindess, S., Young, J.-F. *Concrete*. Englewood, NJ : Prentice-Hall, 1981.
- (**Miura et al., 1993**) Miura N., Takeda N., Chikamatsu R., Soco S., Application of Super Workable Concrete to Reinforced Concrete Structures with Difficult Construction Conditions, ACI SP140, High Performance Concrete in Severe Environments, Detroit, 1993, pp. 163- 186.

- (Miyake et Matsushita, 2007) Miyake J.-I., Matsushita H., "Evaluation method for consistencies of mortars with various mixture proportions", *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 5 (1), 2007, pp. 87-97.
- (Modjabi, 2003) Modjabi F., "La fissuration des bétons auto-plaçants". Mémoire de DEA MAISE : École Normale Supérieure de Cachan, 2003.
- (Montanaro *et al.*, 1988) Montanaro L., Negro A., Regourd M., "Action de CaCO_3 , CaSO_4 et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sur l'hydratation de C_3S ", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 18, Issue 3, May 1988, pp. 431-437.
- (Monteiro et Mehta, 1986) Monteiro P.-J.-M. and Mehta P.-K. "Interaction between carbonate rock and cement paste". *Cem. and Conc. Res.* vol. 16, Issue 2, March 1986, pp. 127-134.
- (Monteiro *et al.*, 1989) Monteiro P.-J.-M., Gjorv O.-E. and Mehta P.-K. "Effect of condensed silica fume on the steel-cement paste transition zone". *Cem. and Conc. Res.* vol. 19, Issue 1, January 1989, pp. 114-123.
- (Mounanga, 2003) Mounanga P., "Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques". Thèse de doctorat du Laboratoire de Génie Civil de Nantes à Saint Nazaire, 2003, 217 pages.
- (Mounanga *et al.*, 2004) Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Baroghel-Bouny V., "Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach". *Cem. and Conc. Res.* 34, 2004, pp. 255-265.
- (Mouret *et al.*, 1999) Mouret M., Bascoul A., Escadeillas G., "Microstructural features of concrete in relation to initial temperature—sem and esem characterization", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 29, 1999, pp. 369-375.
- (Murata, 1984) Murata J., "Flow and deformation of fresh concrete", *Mater. and Struct.*, vol. 98, 1984, pp. 117-129.
- (Nan Su *et al.*, 2001) Su Nan, Hsu K.-C., Chai H.-W., "A simple mix design method for self-compacting concrete". *Cem. and Conc. Res.* 31, 2001, pp. 1799-1807.
- (Negro *et al.*, 1986) Negro A., Abbiati G., Cussino L., *Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cem.*, Rio de Janeiro 3, 1986, pp. 109-113.
- (Nehdi, 2000) Nehdi M., "Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials". *Cem. and Conc. Res.* vol. 30, 2000, pp. 1663-1669.
- (Neville, 2000) Neville A.-M., "Propriétés des Bétons", traduction CRIB, Sherbrooke, Canada, éd. Paris Eyrolles, 2000.
- (NF EN 206) NF EN 206-1 Norme Française, Norme Européenne NF EN 206-1, "Béton, partie 1 : spécification, performances, production et conformité", Association Française de Normalisation (AFNOR), février 2002.
- (NF P 15) NF P 15-433 Norme Française, "Méthodes d'essais des ciments - Détermination du retrait et du gonflement", AFNOR, février 1994.

- (NF P 18) NF P 18-508 Norme Française NF P 18-508, " Additions pour béton hydraulique - Additions calcaires - Spécifications et critères de conformité ", AFNOR, juillet 1995.
- (Nguyen *et al.*, 2006) Nguyen T.-L.-H., Roussel N., Coussot P., "Correlation between L-box test and rheological parameters of an homogeneous yield stress fluid", *Cem. Concr. Res.*, vol. 36 (10), 2006, pp. 1789-1796.
- (Nonat, 1994) Nonat A., "Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate", *Mater. and Struct.*, vol. 27, 1994, pp. 187-195.
- (Odler, 1998) Odler I., "Hydration, setting and hardening of Portland Cement", in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Chapter 6, pp. 241-298, 4th Edition, P.C. Hewlett Editor, Arnold Publisher, 1998.
- (Okamura et Masahiro, 2003) Okamura H., Masahiro O., "Self compacting concrete", *Journal of Advanced Concrete Technology*, vol. 1 (1), 2003, pp. 5-15.
- (Okamura et Ouchi, 1999) Okamura H., Ouchi M., "Self-compacting concrete, development, present use and future", in : A. Skarendahl, O. Petersson (Eds.), *Self-Compacting Concrete*, RILEM Symposium Stockholm, RILEM Publications, Cachan, 1999, pp. 3-14.
- (Okamura et Ozawa, 1994) Okamura H. and Ozawa K., "Self-Compactable High Performance Concrete in Japan", *International Workshop on High performance Concrete*, Bangkok, 21-22 november, 1994.
- (Ollivier, 1975) Ollivier J.-P., "Étude de la liaison entre la pâte de ciment et les granulats par observation directe au microscope électronique par transmission". Thèse de doctorat, Toulouse III, 1975, 99 pages.
- (Ollivier *et al.*, 1988) Ollivier J.-P., Carles-Gibergues A. and Hanna B., "Activité pouzzolanique et action de remplissage d'une fumée de silice dans les matrices de béton de haute résistance". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 18, Issue 3, May 1988, pp. 438-448.
- (Onoda et Liniger, 1990) Onoda G.-Y., Liniger E., "Random loose packings of uniform spheres and the dilatancy onset", *Physics Revue Letter*, vol. 64, 1990, pp. 2727-2730.
- (Ouchi *et al.*, 1999) Ouchi et al., "A simple evaluation method for interaction between coarse aggregate and mortar's particles in self-compacting concrete", *Transactions of the Japan Concrete Institute*, 1999, vol. 21, pp 1-6.
- (Ovarlez et Roussel, 2006) Ovarlez G. and Roussel N., "A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork", *Mater. and Struct.*, vol. 39, 2006, pp. 269-279.
- (Ozawa *et al.*, 1991) Ozawa K., Kunishima M., Maekawa K., Okamura H., "Challenge for high performance concrete". *Proceedings conference on High performance concrete*, University of Tokyo, September, 1991, pp. 5-17.
- (Ozawa *et al.*, 1995) Ozawa K., Sakata N., Okamura H., "Evaluation of Self-Compactibility of Fresh Concrete Using the Funnel Test", *Concrete Library of JSCE*, vol. 25, June 1995, pp. 59-75.

- (Paillère *et al.*, 1989) Paillère A.-M., Buil M., Serrano J.-J., "Effect of fiber addition on the autogeneous shrinkage of silica fume concrete", *ACI Materials Journal* 86, March-April 1989, pp. 139-144.
- (Papo et Piani, 2004) Papo A. and Piani L., "Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 34, Issue 11, November 2004, pp. 2097-2101.
- (Parrot *et al.*, 1990) Parrott L.-J., Geiker M., Gutteridge W.-A., Killoh D., "Monitoring Portland cement hydration : Comparison of methods", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 20, No 6, 1990, pp. 919-926.
- (Pashias *et al.*, 1996) Pashias N., Boger D.-V., Summers J., Glenister D.-J., "A fifty cent rheometer for yield stress measurements", *J. of Rheol.*, vol. 40 (6), 1996, pp. 1179-1189.
- (Paulini, 1997) Paulini P., "Chemical shrinkage is indicator for hydraulic bond strength." 10th ICCG, Goteborg, 1997.
- (Pedersen, 1999) Pedersen, H.-G., "Aluminum Oxide Probes for AFM Force Measurements : Preparation, Characterization, and Measurements", *Langmuir*, vol. 15, 1999, pp. 3015-3017.
- (Pedersen et Smeplass, 2003) Pedersen et Smeplass, "The relationship between the rheological properties of SCC and the corresponding matrix phase", *Proceedings of the third international RILEM conference on SCC*, août 2003, Reykjavik, Islande, pp 106-116.
- (Pellenq *et al.*, 1997) Pellenq R.-J.-M., Van Damme H., "Why does concrete set ? : The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials", *MRS Bulletin*, 5, pp. 319-323, 2004. Pellenq R.-J.-M., Caillol J. and Delville A., "Electrostatic attraction between two charged surfaces : a(n,v,t) Monte Carlo simulation", *Journal of Physical Chemistry* 101, 1997, pp. 8584-8594.
- (Peng *et al.*, 2005) Peng J., Qu J., Zhang J., Chen M. and Wan T., "Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, Issue 3, March 2005, pp. 527-531.
- (Pera *et al.*, 1999) Pera J., Husson S., Guilhot B., "Influence of finely ground limestone on cement hydration", *Cement and Concrete Composite*, vol. 21, 1999, pp. 99-105.
- (Persson, 1998) Persson B. "Experimental studies on shrinkage of high performance concrete", *Cem. and Conc. Res.*, Vol 28, No.7, 1998, pp.1023-1036.
- (Pettersson et Billberg, 1999) Pettersson O., Billberg P., "Investigation on blocking of self-compacting concrete with different maximum aggregate size and use of viscosity agent instead filler", in : A . Skarendahl, O. Pettersson (Eds.), *Self-Compacting Concrete*, RILEM Symposium Stockholm, RILEM Publications, Cachan, 1999, pp. 333-344.
- (Petit, 2005) Petit J.-Y., "Détermination de l'effet de la température, des superplastifiants et des ajouts à la matrice cimentaire sur les variations des propriétés rhéologiques des micromortiers et bétons auto-compactants : apport de la calorimétrie et de la conductimétrie ". Thèse de doctorat au Laboratoire d'Artois Mécanique Thermique Instrumentation.

- (Phan, 2007) Phan T.-H., "Rhéologie et stabilité des pâtes de ciment utilisées dans la formulation des bétons fluides". Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2007.
- (Pigeon *et al.*, 2000) Pigeon M., Toma G., Delagrave A., Bissonette B., Marchand J., Prince J.-P., "Equipment for the analysis of the behavior of concrete under sustained shrinkage at early ages". Magazine of Concrete Research No. 52, 2000, pp. 297-302.
- (Pihlajavaara, 1968) Pihlajavaara S.-E., "Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste", Materials and Structure 1(6), 1968, pp. 521-526.
- (Planck et Hirsch, 2007) Plank J. and Hirsch C., "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption", Cem. and Conc. Res., vol. 37, Issue 4, April 2007, pp. 537-542
- (PN BAP, 2004) Projet National Bétons Auto-Plaçants : "Pression sur les coffrages : réalisation d'une série de capteurs et essais en vraie grandeur", rapport du Projet National BAP, 2004.
- (PN BHP, 2000) Projet National BHP 2000, "Les nouveaux bétons d'aujourd'hui et de demain", séminaires de formation organisés par l'IREX et l'EFB à Paris (30 et 31 janvier 2001), Marseille (7 et 8 mars) et Strasbourg (20 et 21 mars).
- (Poitou et Racineux, 2001) Poitou A. and Racineux G. "A squeezing experiment showing binder migration in concentrated suspensions". J. of Rheol., Vol 45, Issue 3, pp. 609-625, May 2001.
- (Poppe et de Schutter, 2005) Poppe A.-M., De Schutter G., "Cement hydration in the presence of high filler contents", Cem. and Conc. Res. 35, 2005, pp.2290-2299.
- (Pouliquen, 2001) Pouliquen O., "Les milieux granulaires entre fluides et solides", cours de DEA donné à l'École Nationale des Techniques Avancées à Paris, 2001.
- (Powers, 1935) Powers T.-C., "Absorption of Water by Portland Cement Paste during the Hardening Process", Industrial and Engineering Chemistry, 27(7), 1935, pp.790-794.
- (Powers, 1962) Powers T.-C., "Physical Properties of Cement Paste," Bulletin N°. 154, 1962. Research Laboratories of the Portland Cement Association. Reprinted from "Chemistry of Cement," Proceedings of the Fourth International Symposium, Washington, DC, 1960. Monograph 43, vol. II, Session V, Paper V-1, pp. 577-609. National Bureau of Standards, Washington, DC.
- (Powers, 1968) Powers T.-C., "The properties of Fresh concrete", 1968, éditions Wiley & Sons, 664 pages.
- (Prince *et al.*, 2002) Prince W., Edwards-Lajnef M. and Aïtcin P.-C. "Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste", Cem. and Conc. Res., vol. 32, Issue 1, January 2002, pp. 79-85.
- (Racineux, 1999) Racineux G. Thèse de Doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan, 1999.

- (**Rahhal et Talero, 2005**) Rahhal V. and Talero R., "Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions". *Cem. and Conc. Res.* vol. 35, Issue 7, July 2005, pp. 1285-1291.
- (**Ramachandran, 1986**) Ramachandran V.-S., Zhang Chun-mei, *Il Cemento* 3, vol. 129, 1986.
- (**Ramachandran et al., 1998**) Ramachandran V.-S., Malhotra V.-M., Jolicoeur C., Spiratos N., "Superplasticizers : Properties and Applications in Concrete", Ed. CANMET, Ottawa, Canada, 1998.
- (**Regourd, 1995**) Regourd M. "L'hydratation du ciment portland, le béton hydraulique", Paris presse de l'ENPC, sous direction de Jacques Baron et Raymond Sauterey, chapitre 11, pp. 191-211, 1995.
- (**Regourd et al., 1976**) Regourd M., Hornain H., Mortureux B. "Evidence of calcium silicoaluminates in hydrated mixtures of tricalcium silicate and tricalcium aluminate", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 6, Issue 6, November 1976, pp. 733-740.
- (**Regourd et al., 1982**) Regourd M., Mortureux B., Hornain H., "Liaison pâte de ciment-filler dans les ciments composés", Colloque international Liaisons pâtes de ciment-matériaux associés, Toulouse, 17-19 novembre 1982.
- (**Rossi, 1998**) Rossi P., "Les bétons de fibres métalliques", Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1998, 309 pages.
- (**Roussel, 2005**) Roussel N., "Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes". *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, 2005, pp. 1656-1664.
- (**Roussel, 2006 a**) Roussel N., "Correlation between yield stress and slump : Comparison between numerical simulations and concrete rheometers results ", *RILEM Mater. and Struct.*, vol. 37, No. 4, 2006, pp. 469-477.
- (**Roussel, 2006 b**) Roussel N., "A theoretical frame to study stability of fresh concrete", *RILEM Mater. Struct.* vol. 39, No. 1, 2006, pp. 75-83.
- (**Roussel, 2007 a**) Roussel N. "The LCPC box : a cheap and simple technique for yield stress measurements of SCC", accepted for publication in *RILEM Mater. and Struct.*, 2007.
- (**Roussel, 2007 b**) Roussel N., "Rheology of fresh concrete : from measurements to casting processes predictions". À paraître dans *RILEM Mater. and Struct.* en 2007.
- (**Roussel et Coussot, 2005**) Roussel N., Coussot P., "'Fifty-cent rheometer' for yield stress measurements : from slump to spreading flow", *J. of Rheol.*, vol. 49, N°3, 2005, pp. 705-718.
- (**Roussel et Coussot, 2006**) Roussel N., Coussot P., "Ecoulements d'affaissement et d'étalement : modélisation, analyse et limites pratiques", *Revue Européenne de Génie Civil*, vol. 10, No. 1, pp. 25-44.
- (**Roussel et al., 2005**) Roussel N., Stefani C., Leroy R., "From mini cone test to Abrams cone test : measurement of cement based materials yield stress using slump tests.", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 35, 2005, pp. 817-828.

- (**Saak et al., 2001**) Saak A.W., Jennings H.-M. and Shah S.-P., "The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 31, Issue 2, February 2001, pp. 205-212.
- (**Saak, et al., 2004**) Saak A.-W., Jennings H.-M., Shah S.-P., "A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp. 363-371.
- (**Sakai et al., 1997**) Sakai E., Hoshimo S., Ohba Y., Daimon M., "The fluidity of cement paste with various types of inorganic powders", *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Sweden, 1997, 2002, Amarkai AB, Sweden, 8 pages.
- (**Sakai et al., 2006**) Sakai E., Kasuga T., Tomomi Sugiyama, Kiyoshi Asaga and Masaki Daimon "Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 36, Issue 11, November 2006, pp. 2049-2053.
- (**Saucier et al., 1997**) Saucier F., Claireaux F., Cusson D., Pigeon M., "The challenge of numerical modeling of strains and stresses in concrete repairs", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 27, Issue 8, August 1997, pp. 1261-1270.
- (**Schowalter et Christensen, 1998**) Schowalter W.-R., Christensen G., "Toward a rationalization of the slump test for fresh concrete : comparisons of calculations and experiments", *J. of Rheol.*, vol. 42, 1998, pp. 865-870.
- (**Scott, 1935**) Scott J.-R., *Trans. Institute Rubber Industry*, vol. 10, 1935, pp. 481-493.
- (**Scrivener, 1984**) Scrivener K.-L., "Development of the microstructure during the hydration of Portland cement", PhD thesis, University of London, 1984.
- (**Scrivener, 1992**) Scrivener K.-L., "The effect of heat treatment on inner product CSH", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 22, 1992, pp. 1224-1226.
- (**Sedran, 1999**) Sedran T, "Rhéologie et Rhéométrie des bétons : application aux bétons autonivelants". Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, 220 pages.
- (**Sellevold et al., 1994**) Sellevold, E.-J., Bjøntegaard, Ø., Justnes, H., Dahl, P.-A. High performance concrete : Early volume change and cracking tendency. *Proceedings of the International RILEM Symposium "Thermal Cracking in Concrete at Early Ages"*, Munich, October 1994. Editor R. Springenschmid, Pub. Londres : E&FN Spon, pp. 229-236.
- (**Sha et al., 1999**) Shah W., O'Neill E.-A. and Guo Z., "Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 29, Issue 9, September 1999, pp. 1487-1489.
- (**Shaughnessy et Clark, 1988**) Shaughnessy R. and Clark P.-E., "The rheological behavior of fresh cement pastes". *Cement and Concrete Research*, vol. 18, Issue 3, 1988, pp. 327-341.
- (**SIA, 2003**) Norme SIA 262 (2003), Aurelio Muttoni " Construction en béton Introduction à la norme SIA 262 ". École Polytechnique Fédérale de Lausanne Extrait de la documentation D 0182, Société suisse des ingénieurs et des architectes, Zürich.

- (**Sicard, 1993**) Sicard V., "Creep and shrinkage of High-Strength Concrete." The Fifth International RILEM Symposium in Barcelona. E&FN Spon. London, 1993, pp. 500-508.
- (**Simard *et al.*, 1993**) Simard M.-A., Nkinamubanzi P.-C., Jolicoeur C., Perraton D. and Aïtcin P.-C. "Calorimetry, rheology and compressive strength of superplasticized cement pastes", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 23, Issue 4, July 1993, pp. 939-950.
- (**Smothers *et al.*, 1966**) Smothers, W.-J., Chiang, Y. "Handbook of differential thermal analysis". New York : Chemical Publishing Company Inc., 1966, pp. 186-193.
- (**Stern, 1924**) Stern O., *Z. Electrochem*, 30, 508, 1924.
- (**Stock *et al.*, 1979**) Stock A.-F., Hannant D.-J., Williams R.-I.-T., "The effect of aggregate concentration upon the strength and modulus of elasticity of concrete", *Magazine of Concrete Research*, vol. 109, n°12, 1979, pp. 225-234.
- (**Stoitchkov *et al.*, 1996**) Stoitchkov V., Abadjiev P., Lilkov V. and Vasileva V., "Effect of the "pozzolit" active mineral admixture on the properties of cement mortars and concretes part 1 : physical and mechanical properties", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 26, No. 7, 1996, pp. 1065-1071.
- (**Struble et Lei, 1997**) Struble L. and Lei W.-G., "Rheological Changes Associated with Setting of Cement Paste", *Advanced cement based materials*, vol. 2, 1995, pp. 224-230.
- (**Su et Miao, 2003**) Su et Miao, "A new method for the mix design of medium strength flowing concrete with low cement content", *Cement and Concrete Composites*, 2003, vol 25, pp 215-222.
- (**Tattersall et Banfill, 1983**) Tattersall G.-H. and Banfill P.-F.-G., "The Rheology of Fresh Concrete", London, Pitman, 1983, 356 pages.
- (**Tattersall, 1991**) Tattersall G.-H., "Workability and Quality-Control of Concrete", E & FN SPON, London, 1991.
- (**Taylor, 1990**) Taylor H.-F.-W., *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990.
- (**Taylor, 1997**) Taylor H.-F.-W., *Cement chemistry*, Second edition, Thomas Telford edition published, 1997.
- (**Tazawa, 1998**) E.-I. Tazawa, *Proceeding of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete*, Editor - Tazawa, Japan Concrete Institute, Hiroshima, 1998.
- (**Tazawa et Miyazawa, 1997**) Tazawa E. and Miyazawa S., "Influence of constituents and compositions on autogenous shrinkage of cementitious materials", *Magazine of Concrete Research*, vol.49, No. 178, 1997, pp. 15-22.
- (**Thiéry *et al.*, 2003**) Thiéry M., Villain G. et Platret G., " Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete ". In Lange D.E., 2003.
- (**Thiéry *et al.*, 2005**) Thiéry M., Platret G., Massieu E., Villain G., Baroghel-Bouny V., "Un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires comme donnée d'entrée des modèles de carbonatation". Journées d'ouvrages d'Art du réseau des L.P.C., 13 avril 2005, Lyon.

- (**Torrents *et al.*, 1998**) Torrents J.-M., Roncero J. and Gettu R. "Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement", *Cem. and Conc. Res.*, vol. 28, Issue 9, September 1998, pp. 1325-1333.
- (**Toutou *et al.*, 2003**) Toutou Z., Lanos C., Monnet P. et Pantet A. "Rhéométrie des géosuspensions : de la pâte de ciment au micro-béton ". *Rhéologie*, vol.4, pp. 18-31, 2003.
- (**Toutou *et al.*, 2005**) Toutou Z., Cador M., Roussel N., D'Aloia Schwartzentruber L., Vilbe E., Le Roy R., "Rhéologie des bétons autoplaçants : évaluation de la thixotropie ". *Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées*, No. 258-259, Octobre - Novembre - Décembre 2005, pp 15-27.
- (**Toutou et Roussel, 2006**) Toutou Z., Roussel N. " Multi scale experimental study of concrete rheology : from water scale to gravel scale ", *RILEM Mater. and Struct.*, vol. 37, No. 2, pp. 167-176, 2006.
- (**Traetteberg, 1978**) Traetteberg A., "Silica fumes as a pozzolanic material", *Il Cemento*, vol. 3, 1978, pp. 369-376.
- (**Turcry, 2004**) Turcry P., "Retrait et formulation des bétons autoplaçants" , Thèse de l'École Centrale de Nantes et de l'Université de Nantes, février 2004, 230 pages.
- (**Turcry et Loukili, 2003**) Turcry P., Loukili A., "Différentes approches pour la formulation des bétons autoplaçants - Influence sur les caractéristiques rhéologiques et mécaniques", *Revue Française de Génie Civil*, vol. 7, n° 4, 2003, pp. 425-450.
- (**Turcry *et al.*, 2005**) Turcry P., Rozière E., Loukili A., " Influence du volume de pâte et des additions sur le retrait et la fissuration des bétons autoplaçants ". Association Universitaire de Génie Civil, 2005.
- (**Uchikawa, 1986**) Uchikawa H., "Effect of blending components of hydration and Structure formation", *Proceedings of 8th International Congress, Rio, Brazil. Chem. Cem.*, vol. 1, 1986, pp. 249-280.
- (**Umehara *et al.*, 1994**) Umehara H., Uehara T., Enomoto Y., Oka S., "Development and usage of lightweight high performance concrete". *Proceedings of International Conference on high performance concrete (supplementary papers)*, Singapore. Detroit, USA : ACI ; 1994. p. 339-53.
- (**Utsi *et al.*, 2003**) Utsi, Emborg, Carlsward, "Relation between workability and rheological parameters", *Proceedings of the third international RILEM conference on SCC*, août 2003, Reykjavik, Islande, pp. 154-164.
- (**Van Breugel, 1991**) Van Breugel K., "Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials", *Delft PhD Thesis*, 1991.
- (**Van Bui et Montgomery, 1999**) Van Bui et Montgomery, Mixture proportioning method for self-compacting high performance concrete with minimum paste volume, *Proceedings of the 1st international RILEM Symposium*, 1999, Stockholm, pp. 373-384.
- (**Van Damme, 2002**) Van Damme H., "Colloidal chemo-mechanics of cement hydrates and smectite clays : cohesion vs. swelling". *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2002, pp. 1087-1103.

- (Verbeck *et al.*, 1968) Verbeck G.-J., Helmuth R.-H., "Structures and physical properties of cement paste.", 5^{ème} Congrès International sur la Chimie du Ciment, Tokyo (Japon), Session III, vol. I, 1968, pp. 1-32.
- (Walker et Bloem, 1960) Walker S. and Bloem D.-L. , "effects of aggregate size on properties of concrete", ACI Journal, vol. 57, Issue 3, 1960.
- (Waller, 1999) Waller V., "Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression". Thèse de l'ENPC, 1999.
- (Wallevik, 2003) Wallevik O., "Rheology - a scientific approach to develop self compacting concrete", 3rd RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Chicago, 2003.
- (Wallevik et Nielson, 1998) Wallevik O. , Nielson I. Editors, Self compacting concrete, Proceedings of the third International RILEM Symposium, RILEM Publications, 2003, pp. 311-322.
- (Weiss *et al.*, 1998) Weiss W.-J., Yang W., Shah, S.-P., "Shrinkage Cracking of Restrained Concrete Slabs." Journal of Engineering Mechanics Div., ASCE, vol. 124(7), 1998, pp. 765-774.
- (Yamada et Hanehara, 2001) Yamada K. and Hanehara S., "Interaction mechanism of cement and superplasticizers-the roles of polymer adsorption and ionic conditions of aqueous phase", Concrete Science Engineering, vol. 3, 2001, pp. 135-145.
- (Zhu et Gibbs, 2005) Zhu W. and Gibbs J.-C., "Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete". Cem. and Conc. Res. vol. 35, Issue 8, August 2005, pp. 1457-1462.
- (Xu, 1992) Xu, A. "Structure of hardened cement-fly ash systems and their related properties". Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology, Göteborg, Suède, 1992.
- (Yamada *et al.*, 2000) Yamada K., Takahashi T., Shunsuke Hanehara and Makoto Matsuhisa, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer", Cem. and Conc. Res., vol. 30, Issue 2, February 2000, pp. 197-207.
- (Yammine *et al.*, 2008) Yammine J., Chaouche M., Guerin M., Moranville M., Roussel N., "From ordinary rheology concrete to self compacting concrete : A transition between frictional and hydrodynamic interactions". Cem. and Conc. Res., vol. 38, Issue 7, July 2008, pp. 890-896.
- (Yen *et al.*, 1999) Yen et al., "Flow behaviour of high strength high performance concrete", Cement and Concrete Composites, 1999, vol. 21, pp. 413-424.
- (Zelic *et al.*, 2000) Zelic J., Rusic D., Veza D. and Krstulovic R., "The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration". Cem. and Conc. Res., vol. 30, Issue 10, October 2000, pp. 1655-1662.

Résumé

Les bétons de hautes performances, de consistance ferme à plastique, développent des résistances mécaniques à long terme très élevées. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'un remplissage difficile dans des zones fortement ferrillées des piles du viaduc de Millau, dont l'ensemble des armatures constitue un réseau d'obstacles à la mise en place par vibration. Pour garantir un remplissage total des coffrages, le recours aux bétons fluides autoplaçants a été la voie adoptée, avec maintien des performances mécaniques et de la durabilité. Une caractérisation des propriétés rhéologiques (fluidité et capacité de passage entre les armatures) à l'échelle du béton fournit des bases physiques aux phénomènes impliqués dans la transition entre un matériau de consistance ordinaire et un matériau fluide, et apporte une meilleure compréhension des modifications de formulation (fraction volumique solide, rapport Gravillons/Sables) et de leurs conséquences. La stabilité et la thixotropie engendrée par la partie fine où coexistent ciment, fines des sables et divers types de fillers et superplastifiants, jouent aussi un rôle important sur la fluidité et stabilité du béton. Toutefois, des mesures de retrait, sous conditions de séchage, soulignent l'incidence de la fraction volumique granulaire dans le développement de forts retraits menant à une fissuration précoce du béton. Ainsi, le remplacement d'une partie du ciment par des fillers minéraux moins réactifs a été le chemin suivi. Des mesures d'analyses thermiques identifient les raisons micro-structurales d'un tel maintien des résistances malgré les modifications de formulation, par rapport à l'évolution de la physico-chimie.

Mots-clés : *BHP-AP, formulation des bétons, fillers, rhéologie, physico-chimie, propriétés mécaniques.*

Summary

The High Performance Concrete, from high to low plastic consistency, develops high long term mechanical resistances. Nevertheless, it presents the disadvantage of a very hard filling in dense steel reinforcements rebars like in the Millau's viaduct piles, which constitute a framework of barriers for the concrete casting by vibration. To guarantee a total filling in the framework, the self compacting concretes are the issue and are adopted respecting mechanical performances and durability maintains. The characterisation of the rheological properties as fluidity and filling ability at the concrete scale gives the physical basis to explain the phenomena implicated in the transition between a concrete of ordinary rheology to a concrete of very high fluidity and gives a better understanding of the mix design variations, as for the granular volume fraction and the gravel to sand ratio, and their consequences. The stability and thixotropy of the suspending fluid where cement, fine sands, diverse fillers and superplasticizers coexist play an important role on the fluidity and stability of the concrete. Nevertheless, shrinkage measurements under drying conditions underline the granular volume fraction incidence on very high drying shrinkage that leads to early cracking. Thus, the replacement of the cement by mineral fillers less reactive has been undertaken. Then, thermal analyses identify the microstructural physico-chemical developments that explain the mechanical resistances maintain, even after the modifications of the mix design.

Keywords : *HPC, SCC, fillers, mix design, rheology, physico-chemistry, mechanical properties.*