

No d'ordre : 541

THESE en COTUTELLE

présentée devant

**L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE TOULOUSE**

et

L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT INSA

et du

Ph.D. SCIENCES APPLIQUÉES

spécialité GÉNIE CIVIL

par

Martin CYR

CONTRIBUTION À LA CARACTÉRISATION DES FINES MINÉRALES ET À LA COMPRÉHENSION DE LEUR RÔLE JOUÉ DANS LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES MATRICES CIMENTAIRES

soutenue le 17 décembre 1999 devant la Commission d'examen :

MM. P.C. AÏTCIN

A. CARLES-GIBERGUES

F. de LARRARD

C. LEGRAND

J.P. OLLIVIER

A. TAGNIT-HAMOU

H. VAN DAMME

Rapporteur

Examineur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Rapporteur

Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions
INSA – UPS, Complexe Scientifique de Rangueil
135, Avenue de Rangueil
31077 Toulouse Cedex 4
FRANCE

Département de Génie Civil
Faculté de Génie - Université de Sherbrooke
2500 boul. Université
Sherbrooke (Québec)
CANADA J1K 2R1

Nom : **CYR**

Prénom : **Martin**

Titre de la thèse : **Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires**

Nombre de pages : 273

Nature de la thèse : cotutelle entre l'INSA de Toulouse et l'Université de Sherbrooke (Québec)

Spécialité : génie civil

Laboratoire d'accueil : Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Toulouse

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à la compréhension des principaux mécanismes d'action des additions minérales incorporées dans les bétons.

L'utilisation de ces matériaux, couplés aux superplastifiants, a permis d'améliorer de façon significative la formulation des bétons ainsi que leurs propriétés mécaniques et de durabilité. Toutefois, afin d'en tirer le meilleur parti, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces additions minérales et leur action sur les propriétés des bétons.

La première partie de la thèse approfondit deux aspects de la caractérisation des fines (quantification de la phase amorphe par diffraction des rayons X et granularité des fines par granulométrie laser) dans le but d'augmenter la confiance dans les résultats obtenus.

La deuxième partie met en évidence les effets de l'introduction de fines minérales sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment puis élabore les premiers éléments permettant d'en comprendre les principaux mécanismes d'action. L'analyse des résultats montre que :

- les modifications des grandeurs rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité apparente) dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des fines utilisées (surface spécifique, granularité, composition), particulièrement celles modifiant la compacité et les interactions entre les particules solides ;
- le comportement rhéologique des pâtes n'est pas fondamentalement modifié par l'incorporation de fines minérales ainsi que par l'utilisation de la vibration, qui n'ont qu'une fonction d'amplification ou de réduction de phénomènes tel que le rhéoépaississement ; le superplastifiant présente toutefois un rôle primordial, puisque sa teneur croissante dans les mélanges entraîne le passage progressif d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant.

Mots clés : Béton, Ciment, Fines minérales, Additions minérales, Caractérisation, Phase amorphe, Diffraction des rayons X, Granularité, Granulométrie laser, Rhéologie, Seuil de cisaillement, Viscosité, Comportement rhéoépaississant

Jury :

MM.	P.C. AÏTCIN	Rapporteur
	<u>A. CARLES-GIBERGUES</u>	Examineur
	F. de LARRARD	Rapporteur
	C. LEGRAND	Examineur
	J.P. OLLIVIER	Examineur
	<u>A. TAGNIT-HAMOU</u>	Examineur
	H. VAN DAMME	Rapporteur

Date et lieu de soutenance : vendredi 17 décembre 1999 à Toulouse

Dépôt à la bibliothèque universitaire en 4 exemplaires

Name : **CYR**

First Name : **Martin**

Subject : **Contribution to the characterisation of mineral additives and to the comprehension of their effect on the rheological behaviour of cementitious materials**

Summary :

The objective of this work is to contribute to the comprehension of the principal mechanisms of action of mineral additives used in concrete.

The use of mineral additives, coupled with superplasticizers, made it possible to significantly improve concrete mix design, concrete mechanical properties and durability.

The first part deepens two characteristics of mineral additives (determination of the amorphous phase content by X ray diffraction and particle size distribution by laser granulometry) in order to increase their level of confidence.

The second part highlights the effect of mineral additives on the rheological behaviour of cement pastes, then provides the first step in the way to understand their principal mechanisms of action. It is shown that:

- the modification of the rheological parameters (yield stress and apparent viscosity) depends on physicochemical properties of the materials used (specific area, particle size distribution, composition), particularly when these properties modify compactness and interactions between particles.
- the rheological behaviour of the pastes is not fundamentally modified by the use of mineral additives or by vibration, since these parameters only amplify or reduce the intensity of phenomenon like shear-thickening; on the contrary, superplasticizers have an important effect since their use leads to a gradual modification of the paste behaviour, which shifts from shear-thinning to shear-thickening.

Key-words : Concrete, Cement, Mineral additives, Characterization, Amorphous phase, X ray diffraction, Particle size distribution, Laser granulometry, Rheology, Yield stress, Viscosity, Shear thickening behaviour.

Jury :

Ms.	P.C. AÏTCIN	Reviewer
	<u>A. CARLES-GIBERGUES</u>	Examiner
	F. de LARRARD	Reviewer
	C. LEGRAND	Examiner
	J.P. OLLIVIER	Examiner
	<u>A. TAGNIT-HAMOU</u>	Examiner
	H. VAN DAMME	Reviewer

Date of defense act : Friday, december 17th 1999

Four copies are submitted to the University

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (France) et l'Université de Sherbrooke (Canada)

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J.P. Ollivier et à Madame G. Arliguie, directeurs successifs du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, et à Monsieur P.C. Aïtcin, du Groupe Béton de l'Université de Sherbrooke, pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires.

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements :

à Monsieur A. Carles-Gibergues, Professeur à l'INSA de Toulouse, pour sa présence, son enthousiasme, sa patience et ses conseils indispensables, enfin pour toutes les petites et grandes choses qui font qu'un tel travail aboutisse ;

à Monsieur A. Tagnit-Hamou, Professeur à l'Université de Sherbrooke, pour avoir suivi et aiguillé mes travaux, puis pour ne pas avoir cessé de m'encourager, même dans les plus durs moments ;

à Monsieur C. Legrand, Professeur à l'IUT de Toulouse, pour avoir accepté de partager sa grande connaissance de la rhéologie en me prodiguant ses nombreux conseils avisés ;

à Messieurs P.C. Aïtcin, Professeur à l'Université de Sherbrooke, H. Van Damme, Professeur à l'ESPCI de Paris, et F. de Larrard, Chef de service au LCPC de Nantes, dont les jugements en qualité de rapporteurs ont été des plus profitables ;

à Monsieur J.P. Ollivier, Professeur à l'INSA de Toulouse, pour avoir manifesté un esprit critique me permettant de progresser ;

à Monsieur Michel Mouret, Maître de conférences à l'Université Paul-Sabatier de Toulouse, pour les nombreuses heures passées en discussions, échanges et conseils sur la forme et le fond de ce travail.

J'aimerais enfin remercier Odile, pour sa patience, sa compréhension et sa disponibilité. Je dédie ce travail à mes parents, Diane et Serge, qui ont su me soutenir et m'encourager depuis de nombreuses années.

**Pierre-Claude Aïtcin - Ginette Arliguie - Bernard Athar - Claude Aubé -
Jean-Paul Balayssac - Michel Barrioulet - Francis Beaudry - Odile Bertet -
Ollivier Bonneau - Josette et André Carles-Gibergues - Manuel Caubet -
Carole Causserand - Éric Dallaire - Yves Dénommé - Gilles Escadeillas -
Claude Faucher - B. Floure - Raoul François - Richard Gagné - Serge
Gougeon - Diane Gravel - Bernard Husson - Simone Julien - Irène Kelsey-
Lévesque - Kamal Khayat - François de Larrard - Claire et Philippe
Lawrence - Claude Legrand - Anita Lemieux - Serge Lepage - Ghislaine Luc
- Pierre Magny - Éric Massias - Michel Mouret - Pierre-Claver
Nkinamubanzi - Jean-Pierre Ollivier - Philippe de Parseval - Nikola Petrov -
Érick Ringot - Jean-Yves Roy - Sylvain Roy - Nathalie Ruscassier - Jeff
Sharman - Marc-André Simard - Arezki Tagnit-Hamou - Henri Van Damme
- Michèle Vié - Régina Zamojska**

Table des matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Partie I – Caractérisation des fines minérales

Chapitre 1 – Les matériaux et leur caractérisation	7
1. INTRODUCTION.....	9
2. CHOIX DES MATÉRIAUX	9
3. CARACTÉRISATION DES FINES MINÉRALES	11
4. RÉFÉRENCES	19

Chapitre 2 – Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe des fines minérales.....	21
1. INTRODUCTION.....	23
2. STRUCTURE DES MINÉRAUX ET DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	25
3. MÉTHODES GÉNÉRALES DE DOSAGE (DRX QUANTITATIVE)	27
4. ANALYSE PAR DRX QUANTITATIVE DES MATÉRIAUX AMORPHES	31
5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	36
6. CONCLUSION.....	43
7. RÉFÉRENCES	45
ANNEXE 1 – COEFFICIENTS MASSIQUES D'ABSORPTION.....	49
ANNEXE 2 – PRINCIPALES MÉTHODES DE QUANTIFICATION DES MINÉRAUX CRISTALLISÉS	51
ANNEXE 3 – EXEMPLES DE CALCUL DES TENEURS EN VERRE.....	54

Chapitre 3 – Mesure de la granularité des fines minérales

par granulométrie laser	59
1. INTRODUCTION.....	61
2. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.....	63
3. ERREURS ET IMPRÉCISIONS AFFECTANT LES COURBES GRANULAIRES	70
4. COMMENT RÉDUIRE (OU ANNULER) LES ERREURS ET IMPRÉCISIONS.....	93
5. CONCLUSION.....	110
6. RÉFÉRENCES	111
ANNEXE – INDICES DE RÉFRACTION (PARTIE RÉELLE).....	115

Conclusion – La fumée de titane	117
--	-----

Partie II – Rhéologie des matériaux à matrice cimentaire

Chapitre 4 – Études rhéologiques : introduction et rappels	119
1. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	121
2. DÉFINITIONS.....	122
3. TYPES DE COMPORTEMENTS RHÉOLOGIQUES	126
4. FORCES ET INTERACTIONS ENTRE PARTICULES SOLIDES DANS UNE SUSPENSION.....	130
5. RÉFÉRENCES	137

Chapitre 5 – Choix expérimentaux pour les études rhéologiques	139
1. POURQUOI ÉTUDIER LES PÂTES DE CIMENT?	141
2. CHOIX DE L'APPAREILLAGE ET MÉTROLOGIE (MOBILE À AILETTES).....	143
3. RÉFÉRENCES	164
ANNEXE – COURBE D'ÉTALONNAGE DU VISCOSIMÈTRE.....	165

Chapitre 6 – Caractérisation de la rhéologie des matrices cimentaires à partir d'essais empiriques courants.....

1. INTRODUCTION.....	169
2. TECHNIQUES EMPIRIQUES UTILISÉES.....	169
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION	171
4. CONCLUSION.....	177
5. RÉFÉRENCES	178

Chapitre 7 – Influence des fines minérales et des adjuvants sur les caractéristiques rhéologiques des pâtes de ciment 179

1. INTRODUCTION.....	181
2. LES GRANDEURS RHÉOLOGIQUES.....	181
3. QUELQUES DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES FINES MINÉRALES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES	186
4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....	189
5. CONCLUSION.....	211
6. RÉFÉRENCES	212

Chapitre 8 – Influence des fines minérales et des adjuvants sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment.....215

1. INTRODUCTION.....	217
2. LE COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT	217
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	227
4. DISCUSSION.....	235
5. CONCLUSION.....	241
6. RÉFÉRENCES	243
ANNEXE 1 – COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT	247
ANNEXE 2 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	249

Chapitre 9 – Essais sur les bétons 255

1. INTRODUCTION.....	257
2. APPAREILLAGE ET MATÉRIAUX UTILISÉS	257
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	261
4. LIMITE DES APPAREILS DE MESURE POUR BÉTON	264
5. RÉFÉRENCES	266

Conclusion – Démarche expérimentale proposée pour la poursuite de l'étude267

Conclusion générale271

Introduction générale

La formulation des bétons hydrauliques qui, pendant très longtemps, a reposé sur une simple association ternaire – ciment, eau et granulats – s’est progressivement compliquée au point qu’un béton actuel comporte de façon courante cinq constituants : ciment, eau, granulats, addition(s) minérale(s) et adjuvant(s).

Cet accroissement du nombre de constituants est, d’un point de vue pratique, très avantageux car il conduit à une plus grande souplesse de formulation, en permettant de fournir des solutions à des problèmes encore difficiles à résoudre pour des bétons de composition ternaire. Soulignons par exemple les effets bénéfiques des superplastifiants sur le comportement rhéologique (effet fluidifiant ou réducteur d’eau) ou encore ceux de certaines additions minérales sur les propriétés mécaniques et de durabilité (optimisation du squelette granulaire, réaction pouzzolanique, diminution des effets néfastes de l’alcali-réaction, etc.).

Néanmoins, pour profiter pleinement de ces avantages et ainsi choisir la meilleure solution permettant d’optimiser la formulation, il est nécessaire de connaître les caractéristiques de ces nouveaux composants (additions minérales et adjuvants) et leurs actions sur les propriétés des bétons.

Or, la plupart des résultats d’étude traitent d’un produit particulier, par l’évaluation de ses effets sur les propriétés des matériaux à matrices cimentaires (rhéologie, durcissement, durabilité). De plus, un grand nombre d’entre eux ne font que montrer les effets engendrés par les différentes fines minérales dans les bétons. Il ressort donc de ces études un manque d’uniformisation des connaissances, ne permettant pas de généraliser le savoir pour en dégager les explications théoriques à la base des modifications observées, puis d’établir une méthodologie d’emploi rationnelle.

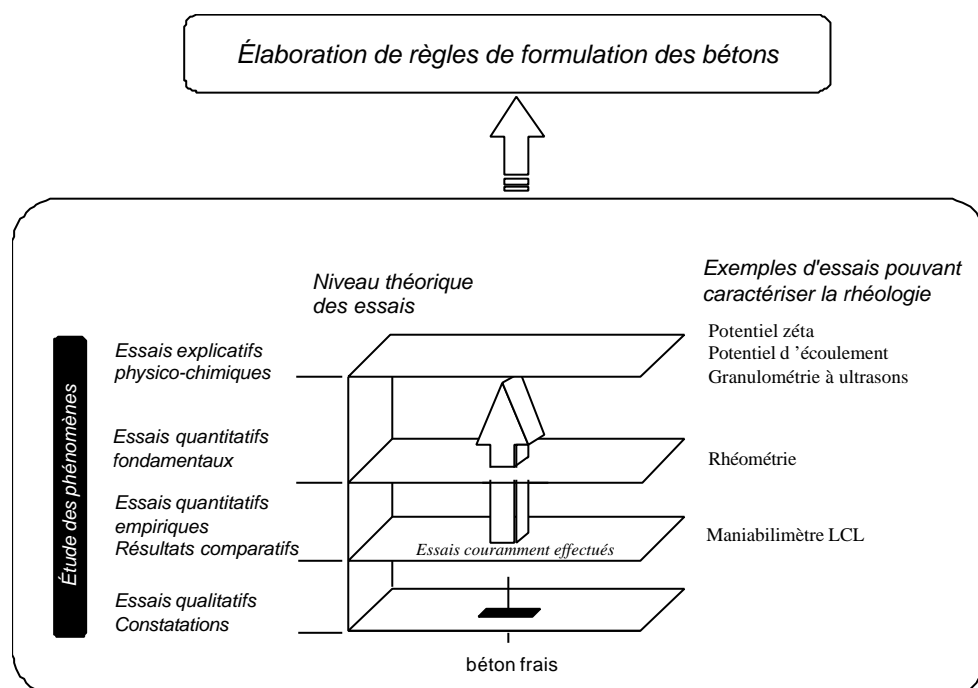
Par ailleurs, une analyse poussée des résultats, concernant la caractérisation des additions et des adjuvants, nous a amené à constater que le degré de confiance accordé à des valeurs fournies par des procédés d’identification, pourtant réputés comme étant de routine, n’était pas toujours fondé.

Objectifs de notre étude

Ce travail de thèse s'inscrit dans un programme de recherche, dont il est la première étape, entrepris avec un double objectif :

- 1- Mieux comprendre les nombreux phénomènes, entraînant des effets observables à différents niveaux (rhéologiques, mécaniques, chimiques, durabilité, etc.), qui sont provoqués par l'introduction des fines minérales dans une matrice cimentaire, en association ou pas avec un adjuvant fluidifiant.
- 2- Dégager, après avoir élucidé les principaux mécanismes d'action des additions minérales, des règles qui conduisent, pour une application donnée, à proposer une formulation optimale de béton prenant en compte la nature, la quantité et la procédure d'introduction de l'addition minérale, avec ou sans la présence d'un adjuvant.

Dans le cas de la rhéologie, ceci se traduit par le schéma suivant :



Stratégie de l'étude

La cohérence de notre démarche impose de commencer, avant l'étude des mécanismes d'action des additions minérales, par s'assurer de la valeur des résultats des essais de caractérisation, puisque la compréhension de ces mécanismes s'appuiera nécessairement sur les caractéristiques de ces matériaux.

Suite à un premier stade de recherche préparatoire à nos travaux de thèse [Cyr (1996)], il nous est apparu que deux techniques de caractérisation physico-chimiques, bien que couramment employées, nécessitaient une sérieuse mise au point :

La détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en verre d'une fine minérale

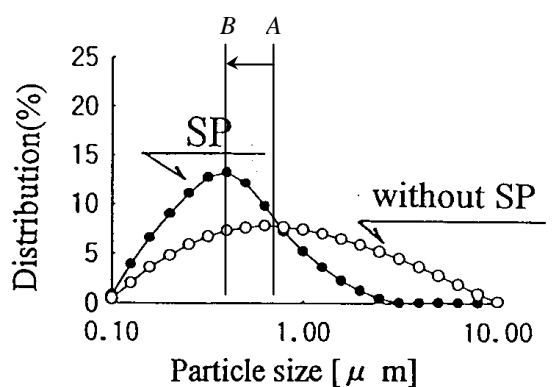
La connaissance précise de la teneur en phase amorphe est importante, dans la mesure où une fine minérale manifesterait une activité chimique dans une matrice cimentaire. En effet, on considère généralement que les activités chimiques, telle que la réaction pouzzolanique, sont fortement dépendantes de la teneur en verre des matériaux présents. Or, actuellement, cette teneur en verre est surtout évaluée en soustrayant de 100% la somme des teneurs des phases cristallisées, ces dernières étant déterminées en DRX par analyse quantitative. Les matériaux utilisés étant généralement polycristallins, l'erreur relative sur la teneur mesurée reste donc élevée dans beaucoup de cas réels.

La granulométrie d'une fine minérale

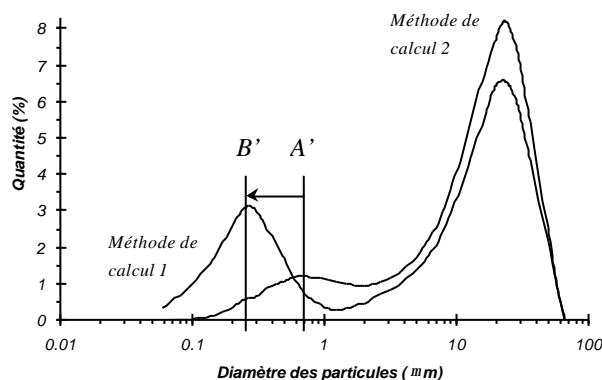
La connaissance précise de la granularité d'une fine minérale est également importante, puisque son activité (physique ou chimique) dans une matrice cimentaire est souvent liée à sa finesse. L'exemple proposé ci-dessous (beaucoup d'autres pourraient être cités) est éloquent à ce sujet [Yammamuro et al (1997)].

Un auteur y montre que l'action d'un adjuvant, sur le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de fines particules de TiO_2 , est liée au changement de granularité de la fine provoqué par l'adjuvant. Cette variation de granularité est illustrée, dans ce cas, par le déplacement AB (figure 1a). Or, nos propres travaux ont établi que sur des suspensions riches en particules de TiO_2 , on obtient une incertitude $A'B'$, selon le choix de la méthode d'exploitation de l'analyse granulométrique (figure 1b).

De cet exemple résulte une certaine préoccupation, liée au fait que si AB et $A'B'$ ne sont pas très différents, il est alors possible que des conclusions expliquant des modifications de comportements soient infondées.



(a) d'après [Yammamuro et al (1997)]



(b) d'après nos résultats

figure 1 – Variation de la granularité de fines particules.

Suite à cette première partie à dominante métrologique, nous avons tenté de mettre en évidence les effets de l'introduction de fines minérales, adjuvantées ou non, sur le comportement des matériaux à matrice cimentaire et d'en comprendre les mécanismes d'action.

Notre travail, comme nous l'avons déjà spécifié, n'est que le début d'un programme plus vaste ; son secteur a été défini selon les principes suivants :

Choix du matériau étudié

Chronologiquement, un béton se présente d'abord comme un matériau hautement déformable – le béton frais –, puis se transforme en béton durci, pour remplir un rôle généralement structural. C'est de la qualité du béton frais, et plus particulièrement de son état rhéologique convenable lorsque celui-ci est mis en place avec plus ou moins de compacité et de ségrégation, que dépendront les performances du béton durci, tant au niveau des résistances mécaniques que de la durabilité.

Nous avons donc logiquement consacré notre expérimentation à l'étude du comportement rhéologique des matrices cimentaires.

Modélisation du matériau

Nous assimilons, dans notre étude, le béton à un mélange biphasique – matrice cimentaire agglomérant des granulats –, ce qui justifie que la compréhension du comportement du matériau global nécessite différentes étapes :

- 1- une première étude primordiale de la matrice cimentaire, puisque dans la plupart des cas, c'est elle qui influence le comportement de l'ensemble;
- 2- une étude ultérieure, mais souvent plus succincte, des granulats ;
- 3- une étude terminale des interactions matrice cimentaire/granulats ; cette dernière est décisive, bien que souvent négligée, car le comportement du béton n'est pas la simple addition des comportements des phases pris séparément.

Plan de notre mémoire

La première partie concerne tout d'abord la caractérisation des fines minérales (*chapitre 1*) : dans ce chapitre sont exposées les principales propriétés physico-chimiques nécessaires à la poursuite de l'étude.

Ensuite sont traitées l'évaluation et l'optimisation des méthodes de caractérisation. Ainsi, le *chapitre 2* traite de l'analyse d'un paramètre indicatif du degré de réactivité du matériau: la teneur en verre ; le *chapitre 3* fournit des précisions sur un paramètre qui définit la finesse du matériau et qui donne un indice sur son éventuel activité: la granularité.

La seconde partie de ce document traite de la rhéologie des suspensions que sont les matrices cimentaires ; nous y abordons les effets des fines minérales et des adjuvants de type superplastifiant.

Après le rappel des concepts concernant la rhéologie (*chapitre 4*) et la justification des choix expérimentaux pour les études qui suivent (*chapitre 5*), nous présentons une étude expérimentale sur les modifications des propriétés rhéologiques engendrées par l'utilisation de ces produits.

Ainsi, le *chapitre 6* fait état d'études préliminaires qui, même si elles sont effectuées grâce à des essais empiriques largement utilisés pour caractériser la consistance des pâtes, mortiers et bétons, montrent que ces tests restent très limités puisqu'ils ne permettent qu'une compréhension fragmentaire des phénomènes en jeux.

Les *chapitres 7 et 8* rapportent les résultats d'études rhéométriques en cisaillement simple et montrent que l'incorporation de ces produits mène à des modifications des grandeurs rhéologiques (*chapitre 7*) et du comportement rhéologique des suspensions (*chapitre 8*), laissant apparaître, dans ce dernier cas le phénomène de rhéoépaississement, jusqu'à présent rarement mis en évidence dans les matériaux cimentaires.

Enfin, le *chapitre 9* propose une courte étude de confirmation sur béton des différents phénomènes étudiés dans les chapitres précédents.

Pour un meilleur confort de lecture, nous avons placé les annexes et références bibliographiques non pas à la fin du mémoire, mais à la fin du chapitre concerné.

Références

- Cyr M. (1996) « Utilisation de la fumée de titane dans les bétons », Mémoire de DEA, INSA de Toulouse.
- Yammamuro H., Izumi T. and Mizunuma T. (1997) « Study of non-adsorptive viscosity agents applied to self-compacting concrete », Proceedings of the 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, Italy, SP-173, paper 22, pp.427-444.

Chapitre 1

Les matériaux et leur caractérisation

1. INTRODUCTION.....	9
2. CHOIX DES MATÉRIAUX.....	9
2.1 FINES MINÉRALES.....	9
2.1.1 Pour la DRX (chapitre 2)	9
2.1.2 Pour la granulométrie laser (chapitre 3).....	9
2.1.3 Pour la rhéologie (chapitres 4 à 9).....	9
2.2 ADJUVANTS.....	10
3. CARACTÉRISATION DES FINES MINÉRALES	11
3.1 CIMENT	11
3.2 CENDRES MICRONISÉES (CM).....	12
3.3 FUMÉE DE SILICE (FS).....	13
3.4 MÉTAKAOLIN (MK).....	14
3.5 QUARTZ BROYÉ (QTZ).....	15
3.6 FUMÉE DE TITANE (FT).....	16
3.7 AUTRES FINES MINÉRALES UTILISÉES	17
3.7.1 Matériaux de laboratoire	17
3.7.2 Matériaux de production industrielle.....	17
4. RÉFÉRENCES.....	19

1. Introduction

Les études expérimentales exposées dans ce document ont nécessité l'utilisation de différentes fines minérales. Nous en proposons dans ce chapitre une caractérisation sommaire.

2. Choix des matériaux

Cette section a pour but de justifier les choix des différents matériaux utilisés, et dont la caractérisation est donnée plus loin (§ 3).

2.1 Fines minérales

2.1.1 Pour la DRX (chapitre 2)

Une des seules exigences concernant le choix des fines pour les études de diffraction des rayons X est l'existence d'une phase amorphe, présente en quantité suffisante pour qu'elle puisse être dosée quantitativement.

En plus des composants utilisés pour fabriquer des matériaux synthétiques (oxydes de fer, de titane, verre à vitre, etc.), nous avons donc opté pour les matériaux de production industrielle polyphasiques suivants : un métakaolin américain (*MK*), différents types de cendres volantes de centrales thermiques françaises (*Cor*, *L/R*), américaine (*Br*) et australiennes (*KF*, *CM*), ainsi que la fumée de titane (*FT*).

2.1.2 Pour la granulométrie laser (chapitre 3)

Les matériaux ont été choisis principalement pour leur finesse, mais aussi pour quelques propriétés particulières telles que leur forme, leurs propriétés optiques (indice de réfraction, transparence ou opacité), leur minéralogie (monophasique ou polyphasique) et leur état physique (degré d'agglomération des particules élémentaires).

Ainsi, nous avons employé différents types de fines : des matériaux de laboratoire (billes de verre ou de latex) et des matériaux de production industrielle (ciment (§ 2.1.3), cendre volante (*Br*), métakaolin (*MK*), quartz broyé (*Qtz*), slurry de fumée de silice (*SFS*), fumée de titane (*FT*)).

2.1.3 Pour la rhéologie (chapitres 4 à 9)

Le liant utilisé pour les essais est un ciment Portland de type CEM I 52,5R (NF P 15-301). Les additions minérales ont été choisies, d'une part, en fonction de leur fréquence d'utilisation réelle dans l'industrie bétonnière et, d'autre part, de façon à ce que leurs propriétés physico-chimiques, supposées influencer les paramètres rhéologiques des suspensions dans lesquelles elles sont incorporées, soient les plus contrastées possible.

Ces propriétés ont été choisies d'après les nombreuses études existantes traitant des additions minérales incorporées dans les matrices cimentaires [par exemple Legrand (1971), Tattersall et al (1983)].

Pour cette première étude, nous avons donc utilisé quatre fines minérales, entraînant la plus large variation possible de trois principaux paramètres (*figure 1.1*) : la finesse (surface spécifique et diamètre moyen des particules), la morphologie des particules et la composition chimique et minéralogique. Les propriétés physico-chimiques de ces fines sont données plus loin (§ 3).

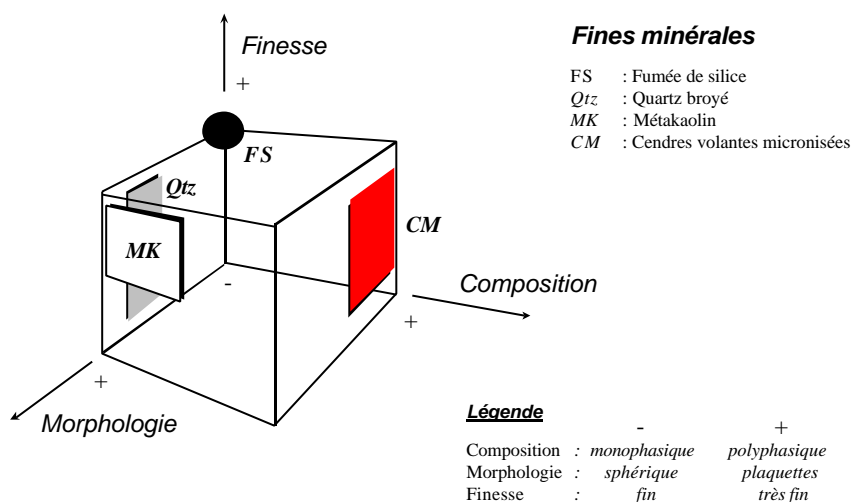


figure 1.1 – Choix des fines minérales en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

2.2 Adjuvants

Ils ont été utilisés dans le cadre des études rhéologiques, mais aussi pour certaines mesures au granulomètre laser. Il s'agit de superplastifiants (*tableau 1.1*), disponibles sur le marché, et qui se différencient principalement par leur mode d'action : effet électrostatique (SP1, SP2, SP3), effet stérique (SP4) ou effets combinés (SP5).

TABLEAU 1.1

Caractéristiques des superplastifiants					
	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
<i>Molécule</i>	Naphtalène sulphonate	Copolymère vynilique	Polyacrylate	Polyphosphonate	Polycarboxylate
<i>Extrait sec</i>	40%	20%	30%	30%	35%
<i>Mode d'action</i>	effet électrostatique	effet électrostatique	effet électrostatique	effet stérique	effets combinés

Dans les chapitres suivants, les dosages des différents superplastifiants sont exprimés non pas en extrait sec, mais en pourcentage de liquide par rapport à la masse de liant.

3. Caractérisation des fines minérales

Différentes fines et ultrafines minérales sont utilisées pour les essais. Elles se distinguent principalement par leurs propriétés physico-chimiques (finesse, réactivité). Leur caractérisation détaillée, n'incluant que les propriétés pertinentes nécessaires aux essais, est donnée au pages suivantes.

3.1 Ciment

Description

- Le ciment Portland utilisé est de type CEM I 52,5R (NF P 15-301).

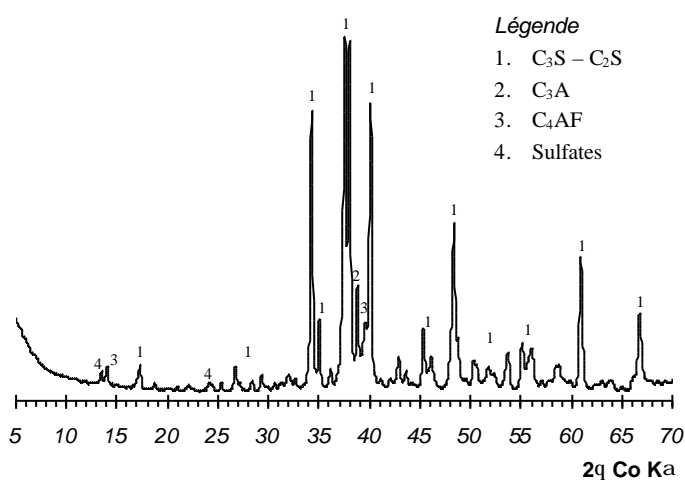
Propriétés physiques

Couleur	Beige
Masse volumique	3100 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	1 m ² /g (Blaine :4000cm ² /g)
Granularité approximative	d ₅₀ ≈ 12µm
Morphologie	particules anguleuses

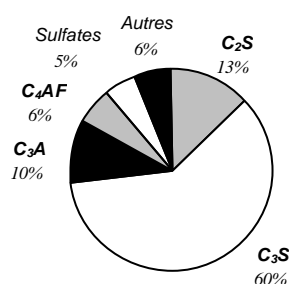
Propriétés chimiques

Analyse chimique moyenne (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
20	5	2	2	63
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
n.d.	0,6	0,1	3	2

Propriétés minéralogiques



Composition potentielle de Bogue



3.2 Cendres micronisées (CM)

Description

- Constituées par les particules fines obtenues par séparation granulométrique de cendres volantes brutes, leur diamètre moyen varie de 5 à 10 μm .
- Les cendres utilisées pour les essais proviennent d'Australie.

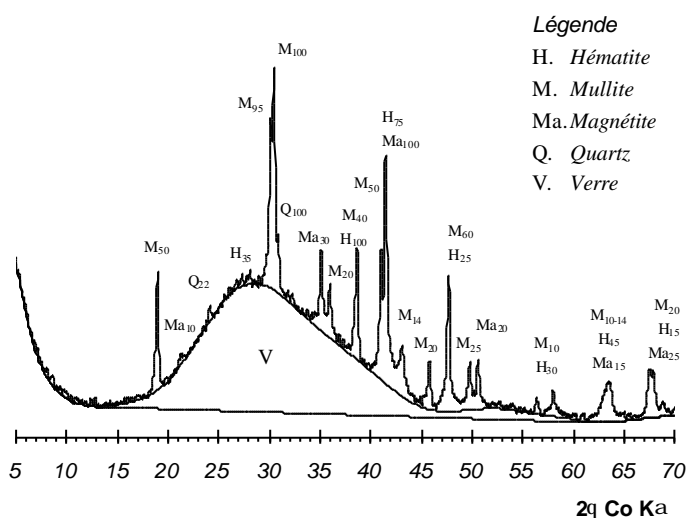
Propriétés physiques

Couleur	brun-beige
Masse volumique	2650 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	3 m ² /g
Granularité approximative	d ₅₀ \approx 2 μm d _{max} \approx 15 μm
Morphologie	particules sphériques

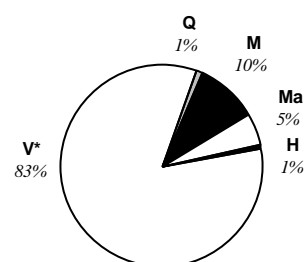
Propriétés chimiques

Analyse chimique moyenne (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
37	29	19	3	7
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
3	0,2	0,2	0,1	0,8

Propriétés minéralogiques

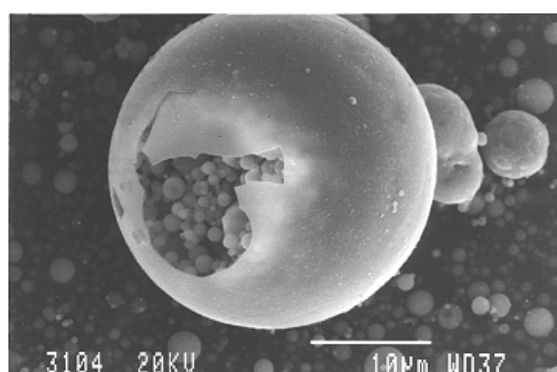
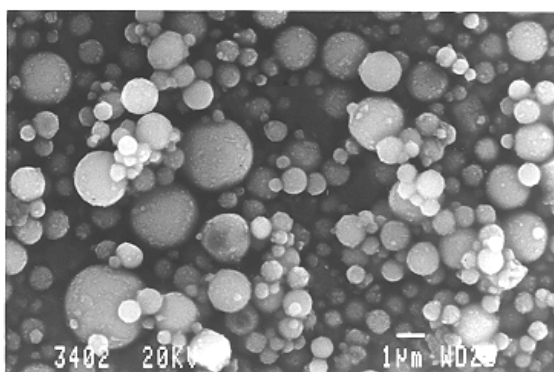


Matériau majoritairement amorphe



*Déterminé par DRX [Cyr et al (1998)]

Photographie (MEB)



3.3 Fumée de silice (FS)

Description

- Elle est un sous-produit de l'industrie de la fabrication du silicium. Elle fut largement étudiée depuis une quinzaine d'années car elle présente une finesse très élevée et une réactivité importante lorsqu'elle est mise en présence de chaux.
- La fumée de silice densifiée utilisée pour les essais de rhéologie provient de France et elle est commercialisée par Condensil. Le slurry employé pour l'étude de la granulométrie laser se différencie par l'état dispersé de ses particules élémentaires.

Propriétés physiques

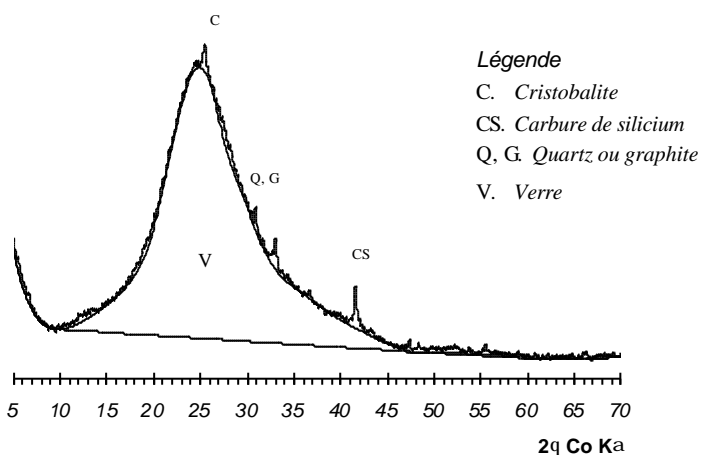
Couleur	Gris-bleu
Masse volumique	2400 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	20 m ² /g
Granularité approximative	d ₅₀ ≈ 0,3 μm d _{max} < 10 μm
Morphologie	particules sphériques

Propriétés chimiques

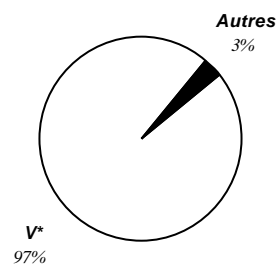
Analyse chimique moyenne (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
> 95	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Propriétés minéralogiques

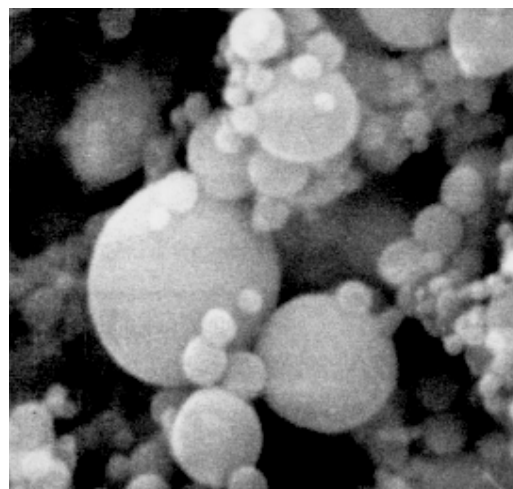
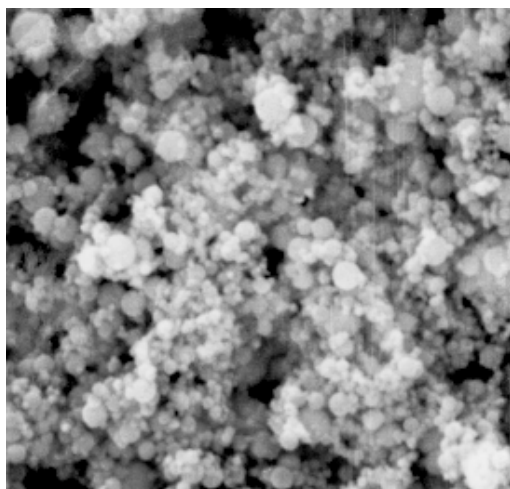


Matériau presque exclusivement amorphe



*Déterminé par DRX

Photographie (MEB)



1 μm

3.4 Métakaolin (MK)

Description

- C'est un produit pulvérulent, partiellement amorphe, obtenu par chauffage (température de l'ordre de 700°C) de kaolin ou, plus généralement, d'argiles.
- Le métakaolin utilisé pour les essais provient des Etats-Unis et il est commercialisé par Trading Europe.

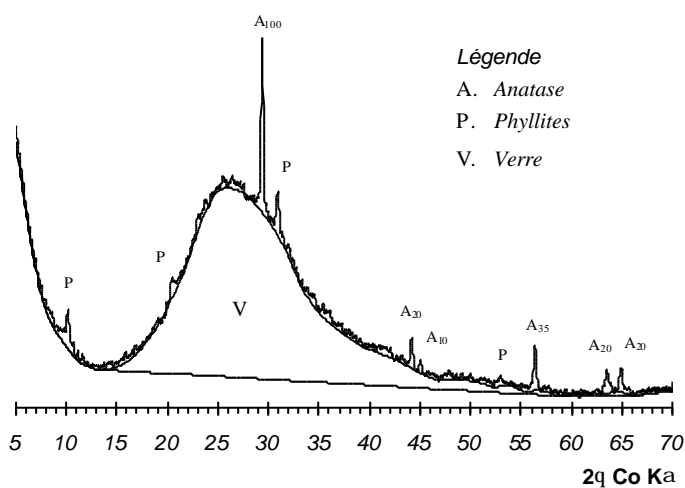
Propriétés physiques

Couleur	blanc
Masse volumique	2600 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	23 m ² /g
Granularité approximative	d ₅₀ ≈ 4μm d _{max} ≈ 60μm
Morphologie	particules lamellaires

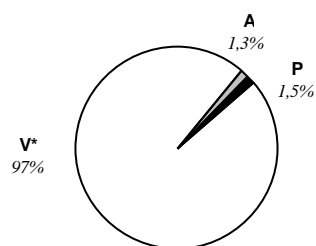
Propriétés chimiques

Analyse chimique moyenne (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
52	44	1	0	0
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
2	0,2	0,4	tr	1,1

Propriétés minéralogiques

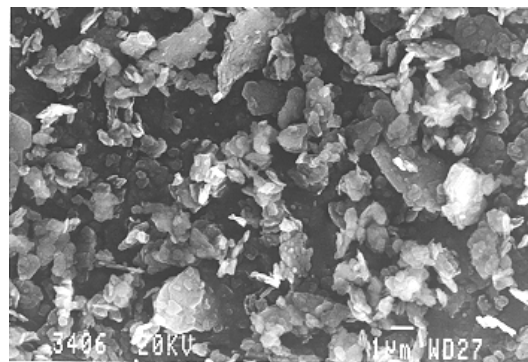
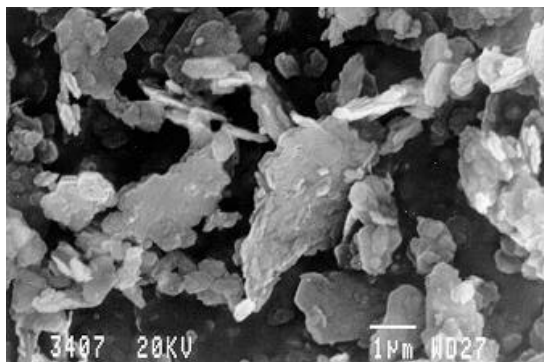


Matériau presque exclusivement amorphe



*Déterminé par DRX [Cyr et al (1998)]

Photographie (MEB)



3.5 Quartz broyé (Qtz)

Description

- Il est disponible commercialement et il peut être obtenu à différentes granularités.
- Le quartz utilisé pour les essais provient de France et il est commercialisé par Sifrac.

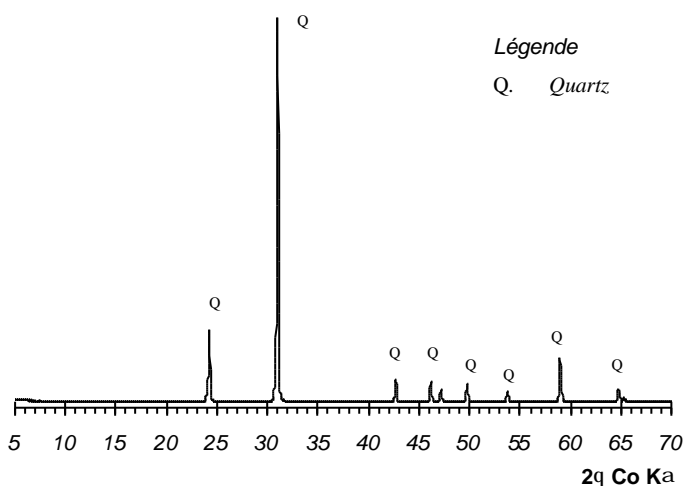
Propriétés physiques

Couleur	Blanc
Masse volumique	2650 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	6 m ² /g
Granularité approximative	d ₅₀ ≈ 2 μm d _{max} < 25 μm
Morphologie	particules anguleuses

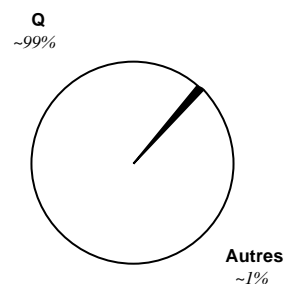
Propriétés chimiques

Analyse chimique moyenne (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
99	0,6	0,1	n.d.	0
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	pf
0	0,4	n.d.	n.d.	0,1

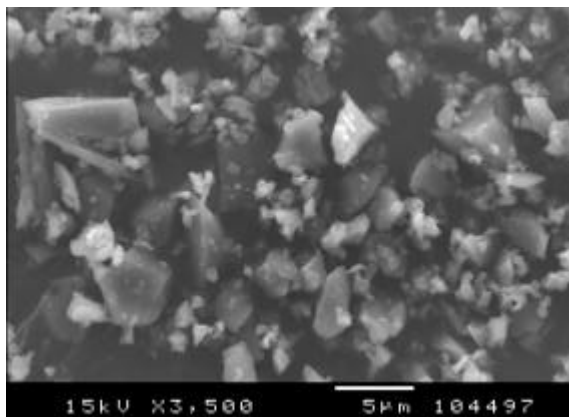
Propriétés minéralogiques



Matériau totalement cristallisé



Photographie (MEB)



3.6 Fumée de titane (FT)

Description

- Elle est fabriquée dans des fours à arc électrique lors de la fusion de l'ilménite (minerai riche en fer et en titane) pour produire du fer métallique et de la scorie de titane. Le processus est semblable à celui de l'élaboration du silicium.
- Des détails supplémentaires sur l'origine et la caractérisation de la fumée de titane sont fournis par Cyr et al (1999).

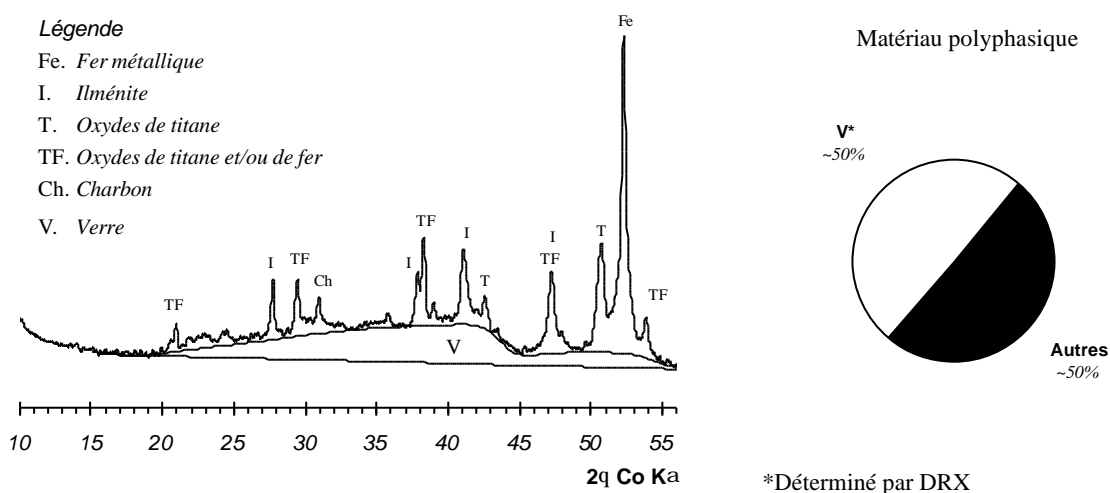
Propriétés physiques

Couleur	noire
Masse volumique	2920 kg/m ³
Surface spécifique (BET)	90 m ² /g
Granularité approximative	d ₅₀ < 1 μm d _{max} ≈ 10 μm
Morphologie	particules sphériques

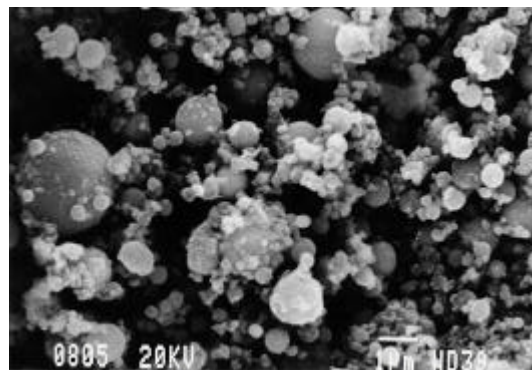
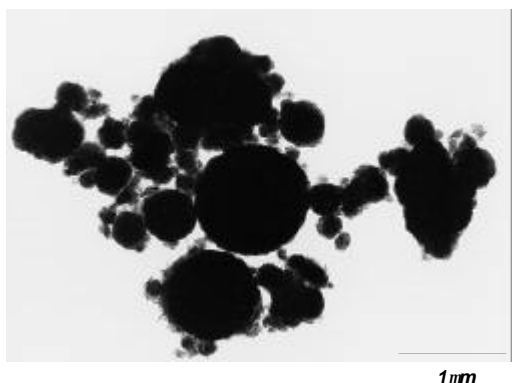
Propriétés chimiques

Analyse chimique moyenne (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
17	3	25	10	1
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
33	1	1	tr	8

Propriétés minéralogiques



Photographie (MET et MEB)



3.7 Autres fines minérales utilisées

3.7.1 Matériaux de laboratoire

Ils sont utilisés pour les mesures au granulomètre laser.

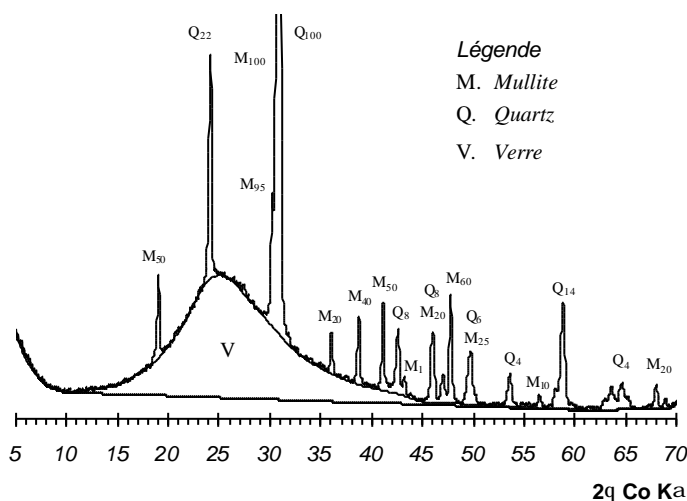
Matériaux	Propriétés
Billes de verre	Elles sont transparentes (indice de réfraction : 1,53 ; 0), leur étendue granulaire varie entre environ 10 et 70 μm et leur diamètre moyen, garanti par le fabricant, est de 33 μm .
Sphères de latex	Elles sont presque opaques (indice de réfraction : 1,60 ; 0,3) et leur diamètre moyen, garanti par le fabricant, est de 0,81 μm .

3.7.2 Matériaux de production industrielle

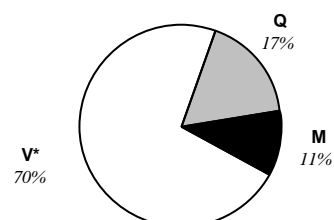
Ils sont utilisés pour les dosages de la phase amorphe.

Cendre volante KF

Diffractogramme de rayons X



Analyse minéralogique (%)



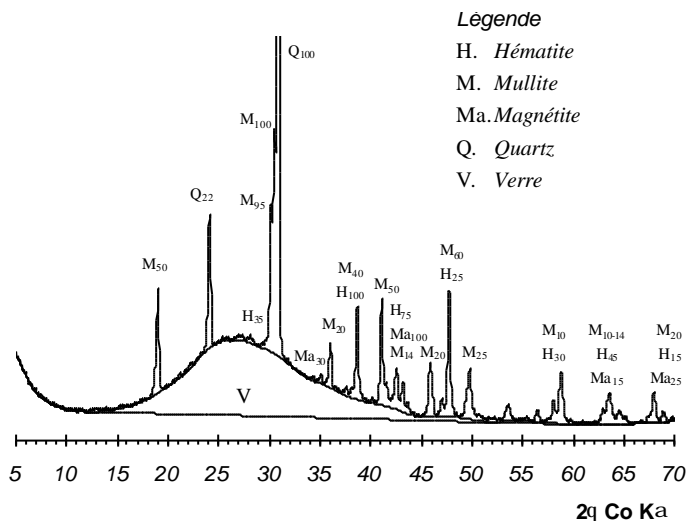
*Déterminé par DRX [Cyr et al (1998)]

Analyse chimique moyenne (%)

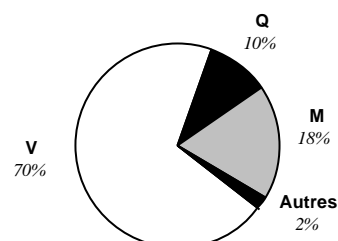
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
74	21	1	0,2	0,2
TiO_2	K_2O	Na_2O	Sulfates	PF
2	0,7	0,2	0,1	0,7

Cendre volante Br

Diffractogramme de rayons X



Analyse minéralogique (%)

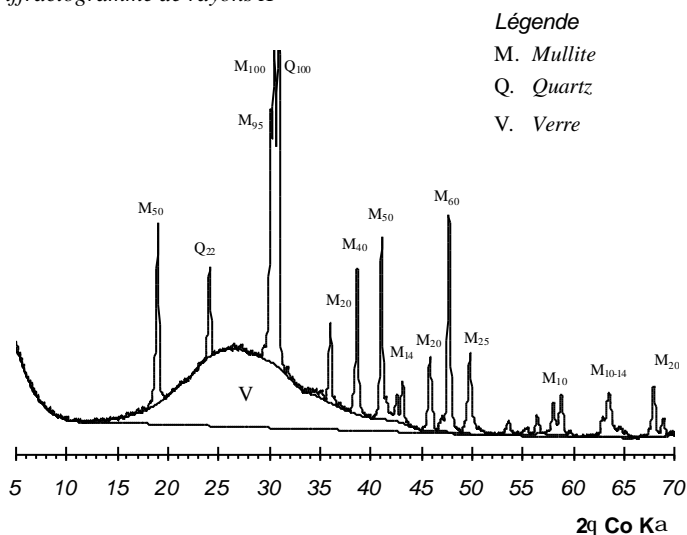


Analyse chimique moyenne (%)

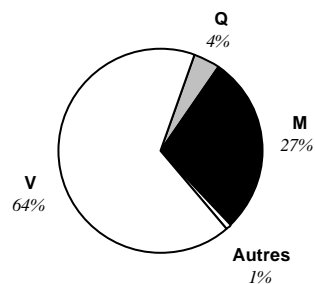
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
58	26	4	1	0,7
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
n.d.	2	0,5	0,3	2,3

Cendre volante Cor

Diffractogramme de rayons X



Analyse minéralogique (%) [Naproux (1995)]

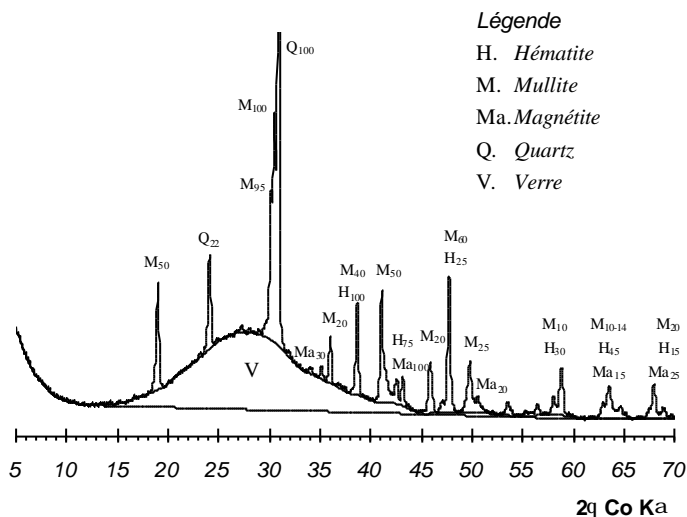


Analyse chimique moyenne (%) [Naproux (1995)]

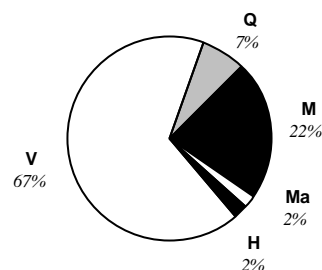
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
57	27	6	0,7	2,9
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
n.d.	2	0,1	0,6	2,5

Cendre volante L/R

Diffractogramme de rayons X



Analyse minéralogique (%) [Delsol (1995)]



Analyse chimique moyenne (%) [Delsol (1995)]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO
55	22	5	1	0,4
TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Sulfates	PF
1,5	3	tr	0,4	8,6

4. Références

- Cyr M., Husson B. and Carles-Gibergues A. (1998) « Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux » J.Phys. IV France, **8**, Pr5 23-30.
- Cyr M., Carles-Gibergues A. and Tagnit-Hamou A. (1999) « Titanium fume and ilmenite fines characterization for their use in cement based materials », soumis à Cement & Concrete Research.
- Delsol C. (1995) « Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire » Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Naproux P. (1994) « Les microcendres (cendres volantes traitées) et leurs emplois dans les bétons hydrauliques », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, France.

Chapitre 2

Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe des fines minérales

1. INTRODUCTION.....	23
1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LE DOSAGE DES VERRES	23
1.2 DRX QUANTITATIVE POUR LE DOSAGE DES VERRES.....	23
2. STRUCTURE DES MINÉRAUX ET DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	25
2.1 STRUCTURE DES VERRES.....	25
2.2 DIFFRACTION DES RAYONS X.....	26
3. MÉTHODES GÉNÉRALES DE DOSAGE (DRX QUANTITATIVE).....	27
3.1 INTENSITÉ DES RAIES DE DIFFRACTION.....	27
3.2 COEFFICIENTS D'ABSORPTION MASSIQUE	29
3.3 DRX QUANTITATIVE DES MATÉRIAUX CRISTALLISÉS	29
3.3.1 Méthodes utilisant une seule raie pour chaque minéral.....	30
3.3.2 Méthodes utilisant la totalité du spectre de diffraction	30
4. ANALYSE PAR DRX QUANTITATIVE DES MATÉRIAUX AMORPHES	31
4.1 INTENSITÉ DE LA BOSSE DE DIFFUSION	31
4.2 MÉTHODES DE QUANTIFICATION DES MATÉRIAUX AMORPHES	32
4.2.1 Méthode du rapport des surfaces.....	32
4.2.2 Méthode de Zevin	33
4.2.3 Méthode par addition.....	34
4.2.4 Méthode de l'étalon externe simplifiée.....	35
4.2.5 Autres méthodes.....	35

5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....	36
5.1 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....	36
5.2 DOSAGE PAR LA MÉTHODE D'ADDITION GÉNÉRALISÉE.....	36
5.3 DOSAGE PAR LES MÉTHODES DÉVELOPPÉES.....	37
5.4 DISCUSSION.....	38
5.4.1 Précision des dosages.....	38
5.4.2 Principales limites des méthodes de dosage des verres.....	39
5.4.2.1 Méthode du rapport des surfaces	39
5.4.2.2 Méthode de Zévin	42
5.4.2.3 Méthode par addition.....	42
5.4.2.4 Méthode de l'étalon externe simplifiée.....	43
5.5 SYNTHÈSE DES MÉTHODES.....	43
6. CONCLUSION.....	43
7. RÉFÉRENCES.....	45
ANNEXE 1 – COEFFICIENTS MASSIQUES D'ABSORPTION	49
1. VARIATION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION	49
i) Variation de l'absorption avec la longueur d'onde du rayonnement X (pour un élément donné)	49
ii) Variation de l'absorption avec la nature de l'élément (pour une longueur d'onde donnée)	49
2. DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS D'ABSORPTION MASSIQUE.....	49
i) Éléments du tableau périodique	49
ii) Composés chimiques et matériaux contenant plusieurs éléments.....	50
ANNEXE 2 – PRINCIPALES MÉTHODES DE QUANTIFICATION DES MINÉRAUX CRISTALLISÉS	51
1. Méthode de l'étalon interne.....	51
2. Méthode de l'étalon externe	52
3. Méthode de l'addition généralisée	53
ANNEXE 3 – EXEMPLES DE CALCUL DES TENEURS EN VERRE.....	55
1. Méthode du rapport des surfaces.....	55
2. Méthode de Zévin.....	55
3. Méthode par addition.....	57
4. Méthode de l'étalon externe simplifiée.....	58

1. Introduction

1.1 Généralités sur le dosage des verres

La réactivité d'une addition minérale dépend fortement de ses propriétés physico-chimiques (composition, structure, solubilité, finesse). Elle est également reliée à la teneur en phase vitreuse, un verre ayant une plus grande facilité à se dissoudre en milieu basique et en présence de chaux que la phase cristallisée de même composition chimique (quoique certains auteurs aient récemment réfuté cette affirmation [Bénezet et al (1997, 1999)]).

Trois principales techniques permettent actuellement d'estimer directement ou indirectement la teneur en verre des matériaux minéraux : les méthodes microscopiques, chimiques et minéralogiques (*tableau 2.1*).

Toutefois, dans la plupart des cas, ces techniques sont longues et difficiles à mettre en œuvre (lourdeur des manipulations, disponibilité de l'équipement, etc.) et peu d'informations sont disponibles quant à leur précision.

Face à cette lacune, il nous a donc semblé nécessaire d'améliorer le protocole de quantification de la phase amorphe pour respecter deux conditions :

- facilité de manipulation, en limitant la longueur et la complexité des opérations;
- accessibilité de la technique, en privilégiant un appareillage couramment utilisé dans les laboratoires de caractérisation ou de génie civil : la diffraction des rayons X (DRX).

1.2 DRX quantitative pour le dosage des verres

Habituellement, le principe utilisé pour déterminer la teneur en verre des matériaux consiste à soustraire de 100% la somme des teneurs des phases cristallisées, ces dernières étant déterminées en DRX par analyse quantitative. Cette façon de procéder demande un investissement de temps important et offre une précision décroissante avec le nombre de phases cristallisées présentes dans l'échantillon à analyser, puisque l'erreur associée à la teneur en verre calculée est la somme des erreurs effectuées sur la détermination de chacune des phases cristallisées.

Il existe donc un intérêt à développer des méthodes, basées sur la diffraction des rayons X, permettant d'évaluer directement la teneur en verre de ces matériaux ou encore de simplifier les méthodes indirectes existantes.

Notre démarche vise, d'une part, à mettre en application des méthodes existantes de mesure de la phase amorphe (directes et indirectes); d'autre part, elle a pour but de développer des nouvelles méthodes de mesures directes de la teneur en verre des matériaux minéraux. Elle comprend deux principales étapes : la première consiste à passer en revue les différentes méthodes couramment utilisées pour le dosage des minéraux cristallisés et à en appliquer une au cas particulier du dosage des verres. La deuxième étape prévoit le développement de nouvelles méthodes, qui sont parfois des variantes des

techniques quantitatives connues, et à les appliquer au dosage de la phase amorphe de matériaux synthétiques (composition connue) et de production industrielle. L'hypothèse à la base de ces méthodes est que l'intensité de la bosse de diffusion est proportionnelle à la concentration en matériau amorphe contenu dans l'échantillon.

TABLEAU 2.I

**Principales techniques d'évaluation
de la teneur en verre des matériaux minéraux**

Comptage de particules au microscope optique

Cette méthode n'est pas vraiment quantitative puisqu'elle ne permet pas de détecter les très fines particules ni les inclusions cristallines de certains grains (comme on en retrouve dans les cendres volantes).

Hooton (1983)
Pietersen (1993)

Dissolution du verre dans l'acide concentré

La méthode s'appuie sur le principe de dissolution sélective de la phase vitreuse par attaque à l'acide. L'une de celles-ci est l'attaque à l'acide fluorhydrique, développée principalement pour les cendres issues de la combustion du charbon des centrales thermiques.

Sa principale imprécision est due à la dissolution d'une partie des phases cristallines.

Hulett et al (1980)
Carles-Gibergues (1981)
Murat et al (1988a et b)
Fletcher et al (1994)
Pichon et al (1996)
Arjunan et al (1997)

Diffraction des rayons X (quantitative)

L'analyse de la minéralogie du matériau par DRX quantitative, suivie par le calcul de la teneur en verre par différence, est jusqu'ici la méthode la plus fréquemment employée.

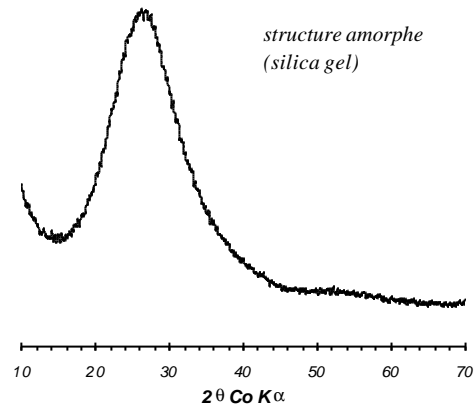
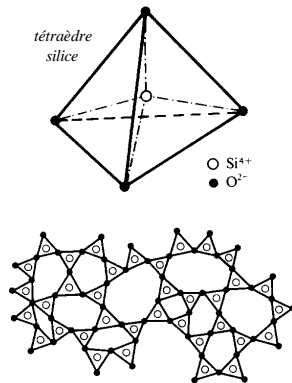
L'utilisation de la DRX permet également de caractériser en partie la composition des verres de ces matériaux.

par exemple :
Pietersen et ses références (1993)
Van Rooode et al (1987)

2. Structure des minéraux et Diffraction des Rayons X (DRX)

Les matériaux minéraux peuvent être constitués d'une structure amorphe ou cristallisée, en fonction du degré d'ordre de leur arrangement atomique. La *figure 2.1a* illustre le cas de la silice, qui peut se présenter sous la forme vitreuse (verre siliceux, silica gel, fumée de silice) ou cristallisée (quartz, cristoballite).

(a) matériau amorphe



(b) matériau cristallisé

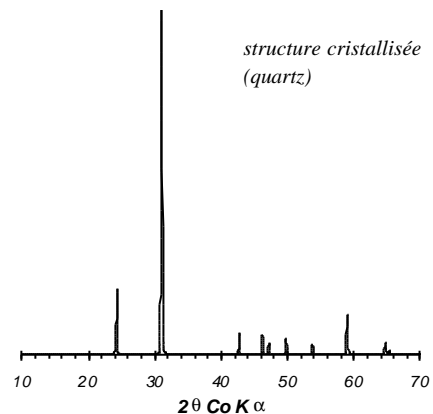
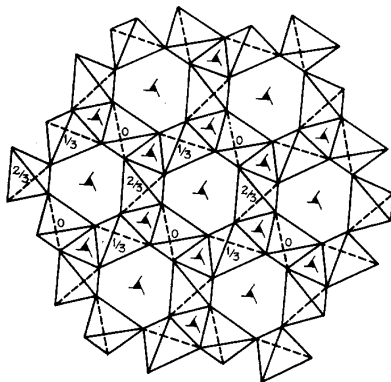


figure 2.1 – structures et diffractogrammes de rayons X de la silice sous forme (a) amorphe [Dorlot et al (1986)] et (b) cristallisée [Pascal et al (1965)].

2.1 Structure des verres

Certains atomes, appelés formateurs de réseau, composent la structure de base des verres. Les principaux formateurs de réseau sont le silicium Si (tétraèdre de silice), le bore B et le phosphore P.

Des atomes métalliques, appelés modificateurs de réseau, viennent s'insérer dans le réseau vitreux et modifient la structure des verre et leurs propriétés. Parmi les principaux modificateurs de réseau, on retrouve le sodium Na, le potassium K, le calcium Ca, le magnésium Mg et le baryum Ba. Enfin, certains éléments ont un rôle intermédiaire (Al, Pb, Ti). La *figure 2.2* illustre la structure bidimensionnelle simplifiée d'un verre à vitre.

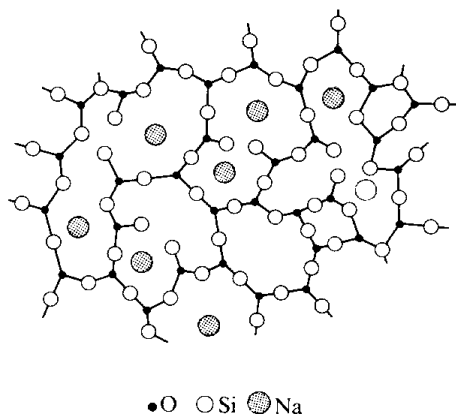


figure 2.2 – Structure bidimensionnelle d'un verre à vitre [Dorlot et al (1986)].

2.2 Diffraction des rayons X

La technique la plus couramment utilisée pour l'étude de la minéralogie des matériaux est la diffraction des rayons X (DRX), qui utilise la loi de Bragg (*relation (2.1)*).

$$2 \cdot d \cdot \sin q = k \cdot l \quad (2.1)$$

avec	d	distance entre deux plans réticulaires voisins d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller (h,k,l)
	q	angle des rayons incidents avec le plan réticulaire
	k	nombre entier désignant l'ordre de la réflexion
	l	longueur d'onde du rayonnement X

Connaissant l et q , il est possible de calculer la suite des distances réticulaires correspondant à un minéral particulier (identification des minéraux d'un échantillon).

Les résultats d'un balayage de l'échantillon à différents angles incidents sont exprimés sur un diagramme donnant l'intensité I diffusée en fonction de l'angle θ . Le diagramme d'un minéral bien cristallisé présente des raies de diffraction, plus ou moins fines (*figure 2.1b*). Chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline.

L'augmentation du degré de désordre dans un matériau a pour conséquence l'élargissement et la réduction de la hauteur des raies de diffraction. À la limite, lorsqu'il ne subsiste plus qu'un ordre à très courte distance (cas des liquides ou des solides amorphes), les ondes émises par les atomes ne s'annulent plus rigoureusement par interférence. Expérimentalement, cela se traduit par l'obtention d'un diagramme ayant la forme d'une bosse (*figure 2.1b*).

En réalité cette bosse n'est pas nécessairement unique. La *figure 2.3* illustre la décomposition d'une bosse de diffusion du verre d'une cendre volante silico-alumineuse. Dans certains cas, cette technique de décomposition peut être utile pour l'étude de ce type

de matériaux, par exemple pour l'identification (ou la quantification) de composés amorphes comme le charbon.

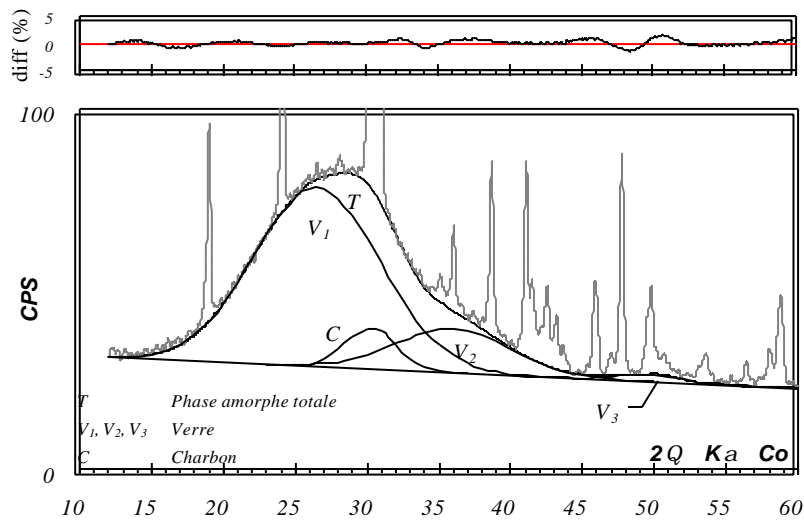


figure 2.3 – Étude, par décomposition, de la bosse de verre d'une cendre volante (Br)

3. Méthodes générales de dosage (DRX quantitative)

3.1 Intensité des raies de diffraction

La plupart des méthodes d'analyses quantitatives par DRX s'appuient sur la relation (2.2) définissant l'intensité de raies individuelles en fonction du volume de minéral analysé [Bunn (1961)]:

$$I = \left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \cdot \left(\frac{I_o I^3}{32 p R} \right) \cdot (N^2 P F^2) \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2q}{\sin^2 q \cos q} \right) \cdot (e^{-2M}) \cdot \left(\frac{1}{2m} \right) \cdot V \quad (2.2)$$

où $\left(\frac{e^4}{m^2 c^4} \right)$	Constantes physiques
$\left(\frac{I_o I^3}{32 p R} \right)$	Conditions de mesure
$(N^2 P F^2)$	Paramètres liés à la phase cristalline
$\left(\frac{1 + \cos^2 2q}{\sin^2 q \cos q} \right)$	Facteur lié à l'angle de diffraction q
(e^{-2M})	Facteur de température
$\left(\frac{1}{2m} \right)$	Facteur d'absorption
V	Volume relatif d'échantillon analysé

Pour des conditions identiques de mesure et pour un minéral donné, la *relation* (2.2) peut se simplifier et l'intensité d'une raie de diffraction peut alors s'exprimer en fonction de la concentration du minéral dans l'échantillon. Il s'agit de la *relation* (2.3) développée par Klug et Alexander (1974) :

$$I = \frac{K_I \cdot x_I}{r_I \cdot [x_I \cdot (\mu_I - \mu_m) + \mu_m]} = \frac{K_I \cdot x_I}{r_I \cdot \mu_r} \quad (2.3)$$

où I est l'intensité de la raie du minéral, x_I est la concentration (en masse) du minéral dans l'échantillon, μ_I et μ_m sont respectivement les coefficients d'absorption massique du minéral et de la matrice (constituants autres que le minéral), r_I est la masse volumique du minéral (g/cm^3), K_I est un coefficient qui dépend (a) de la nature du minéral (paramètre de la phase cristalline) et (b) des conditions de travail (conditions géométriques et de fonctionnement de l'appareil) et

$$\mu_r = \sum_{i=1}^n x_i \cdot \mu_i = x_1 \cdot \mu_1 + x_2 \cdot \mu_2 + \dots + x_n \cdot \mu_n, \text{ avec } \sum_{i=1}^n x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$$

L'équation (2.3) est celle d'un arc d'hyperbole (figure 2.4) concave vers le haut lorsque $\mu_1 > \mu_m$ et vers le bas lorsque $\mu_1 < \mu_m$. Cette courbe devient linéaire lorsque les coefficients d'absorption massique du minéral et de la matrice sont égaux. L'intensité de la raie du minéral est alors directement proportionnelle à la concentration x de ce minéral dans l'échantillon. C'est le cas par exemple d'un verre siliceux dont une partie de la silice est cristallisée (SiO_2).

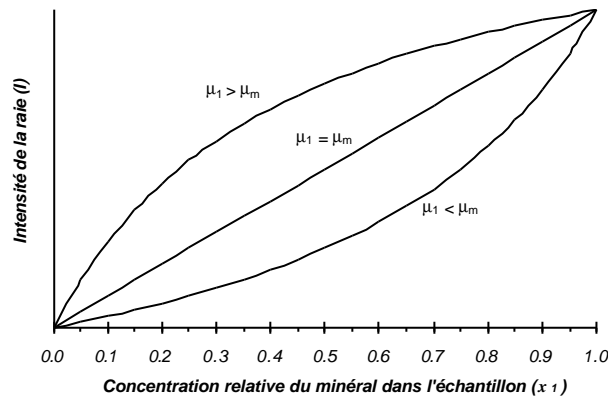


figure 2.4 - Représentation graphique de la relation de Klug et Alexander, donnant l'intensité d'une raie de diffraction en fonction des coefficients d'absorption massique et de la concentration du minéral dans l'échantillon.

Plusieurs facteurs peuvent influencer les résultats des analyses quantitatives obtenues suite à l'utilisation de la *relation* (2.3) [Bish et al (1988a)]. Parmi ceux-ci se trouve la taille des particules, qui a un effet important sur les intensités diffractées des poudres cristallines ayant des dimensions supérieures à $5\mu\text{m}$ [Klug et al (1974), Parrish et al (1983)]. Une telle finesse étant souvent difficile à obtenir et à contrôler, il est malheureusement devenu courant d'effectuer les analyses sur des particules de diamètre supérieur (quoiqu'il soit généralement conseillé de ne pas dépasser $45\mu\text{m}$). Des pertes de précision sur les mesures d'intensités sont alors obtenues, principalement causées par une hétérogénéité statistique des particules et par les effets d'extinction primaire [Davis (1987)].

3.2 Coefficients d'absorption massique

Lorsque qu'un rayonnement X d'intensité I_o pénètre dans un matériau, il s'en suit une absorption du faisceau provoquant une diminution de son intensité selon une loi de type Beer-Lambert (relation (2.4)) :

$$I = I_o \cdot e^{-m r \cdot x} \quad (2.4)$$

I	Intensité du faisceau après avoir traversé le matériau
I_o	Intensité initiale du faisceau
m	Coefficient d'absorption massique du matériau
r	Masse volumique du matériau (g/cm^3)
x	Épaisseur du matériau traversé par le faisceau (cm)

Le coefficient d'absorption massique μ est caractéristique d'une substance donnée, quel que soit son état physique. En effet, l'absorption des rayons X par la matière est un phénomène atomique: pour un matériau donné, elle est simplement la somme des absorptions des éléments présents et ne dépend pas de leurs modes de liaison (en première approximation).

Quant au coefficient d'absorption d'un élément, il est à la fois fonction de la longueur d'onde du rayonnement X (λ) et du nombre atomique (Z) de l'élément en question.

La variation des coefficients massiques d'absorption des 30 premiers éléments du tableau périodique, pour les longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre et du cobalt, est illustrée à la *figure 2.5* et commentée à l'*annexe 1* (fin de ce chapitre). On trouve également à cette annexe la méthode de calcul de coefficient pour les différents composés chimiques.

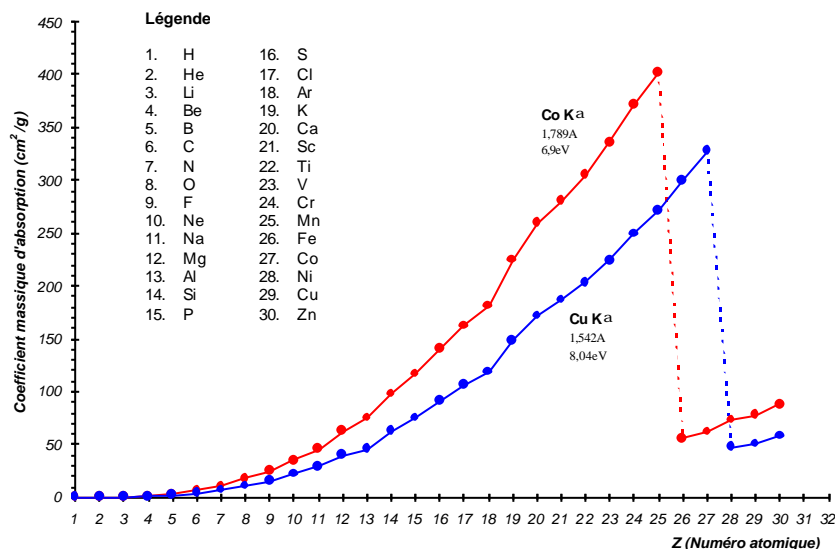


figure 2.5 – Coefficients massiques d'absorption pour les 30 premiers éléments du tableau périodique.

3.3 DRX quantitative des matériaux cristallisés

Les méthodes quantitatives de dosage par DRX, qui se sont largement développées depuis une trentaine d'années, se classent généralement en deux grandes catégories :

3.3.1 Méthodes utilisant une seule raie pour chaque minéral

Historiquement, elles sont les premières à avoir fait leur apparition. L'utilisation de la relation (2.3) a ainsi mené à l'élaboration de plusieurs techniques d'analyse quantitative, les principales étant les méthodes de l'étalon interne et externe [Klug et al (1974)], la méthode d'addition généralisée [Alègre (1965)] et la méthode des ratio de référence (RIR - Reference Intensity Ratio) [Chung (1973a, 1974a, 1974b, 1975), Hubbard et al (1976)]. Les trois premières méthodes sont décrites à l'annexe 2 (fin de ce chapitre).

À ces méthodes s'en sont ajoutées beaucoup d'autres, plus ou moins complexes [Alexander (1976), Popovic et al (1979, 1983, 1985), Wolfel (1981), Rius (1987), Zangalis (1991)]

Ce type de méthodes, quoique largement utilisé, fait l'objet de plusieurs critiques [Bish et al (1988a), Von Dreele et al (1995)] : celles-ci portent essentiellement sur les erreurs liées à la superposition des raies et aux orientations préférentielles des minéraux, ainsi qu'à l'imprécision causée par l'utilisation d'une raie unique pour le dosage d'un produit donné. Enfin, on leur reproche souvent un manque d'information quant à leur précision relative [Szabo (1980)].

3.3.2 Méthodes utilisant la totalité du spectre de diffraction

Les techniques décrites précédemment s'appuient sur une relation générale définissant l'intensité de raies individuelles en fonction du volume de minéral analysé. Or, il existe une autre approche, utilisant l'ensemble du spectre pour calculer les dosages, et qui mène à deux principales méthodes : la méthode de Rietveld [Rietveld (1969), Post et al (1989), Hill et al (1987), Bish et al (1988), Taylor et al (1993), Esteve et al (1997), Aylmore et al (1998)] et la méthode « Whole-powder-pattern decomposition (WPPD) » [Pawley (1981), Toraya et al (1993, 1995a, 1995b), Cressey et al (1996), El-Sayed et al (1994)].

Ces méthodes s'appuient sur le principe de minimisation, par moindres carrés, de la somme des différences entre les spectres observés et calculés des mélanges de minéraux. Leur principale différence se situe au niveau du calcul des intensités diffractées, qui dépend des paramètres structuraux des minéraux pour la première, alors que ce n'est pas le cas pour la seconde (variables indépendantes).

L'utilisation de ces techniques présente certains avantages par rapport aux méthodes classiques. Ainsi, elles permettent de minimiser ou d'éliminer les effets des extinctions primaires ou secondaires, de la microabsorption, des orientations préférentielles et de la superposition des raies [Esteve et al (1997)]. Par contre, elles sont généralement plus complexes à utiliser.

Les différentes méthodes énumérées dans cette section sont utilisées pour quantifier les minéraux cristallisés et ne permettent pas, *a priori*, le dosage de la phase amorphe (sauf par différence). L'application d'une de ces méthodes à la détermination de la quantité de verre (§ 5.2) montre qu'il est nécessaire de développer des techniques (ou simplifier certaines techniques existantes) s'appliquant spécifiquement à ces matériaux.

4. Analyse par DRX quantitative des matériaux amorphes

4.1 Intensité de la bosse de diffusion

Les matériaux amorphes sont caractérisés par une structure désordonnée, ne possédant qu'un ordre à faible échelle : l'incohérence des rayons diffusés engendre donc la formation d'une bosse qui se détache clairement du fond continu. D'un point de vue quantitatif, il existe certaines relations entre l'intensité de la bosse de diffusion [voir par exemple Guinier (1964)]. Toutefois, ces dernières sont complexes et difficiles à utiliser concrètement.

Crespo (1975), dans son étude de la phase amorphe par DRX, a déduit une relation semblable à la relation (2.3), mais qui s'applique exclusivement aux matériaux amorphes :

$$I = K(2q) \cdot \frac{\bar{A}}{m_f} \cdot x \quad (2.5)$$

où I est l'intensité diffusée par la phase amorphe de concentration x , $K(2q)$ est une constante dépendant entre autre de l'angle de mesure, m_f est le coefficient d'absorption du matériau, et \bar{A} est la masse quadratique du corps amorphe.

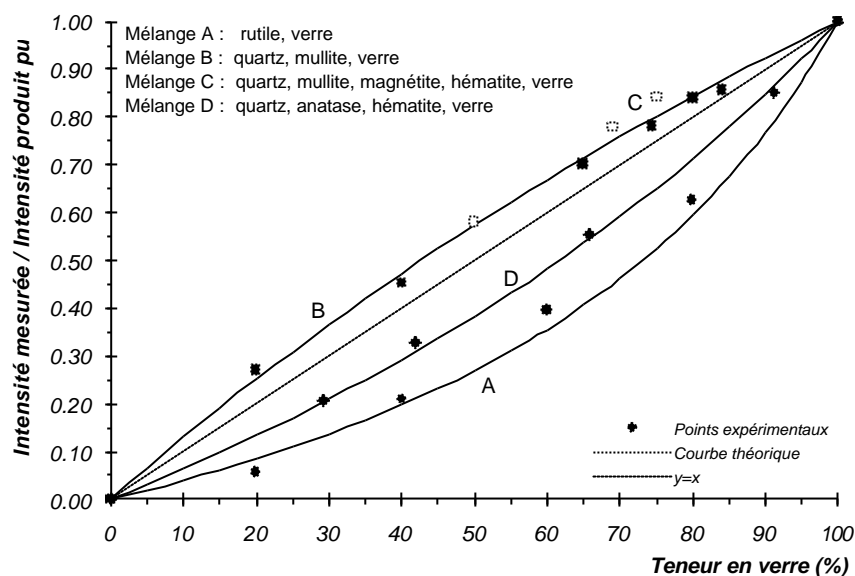
Ce dernier paramètre est fonction de la nature et de la composition chimique de la phase amorphe. Pour un composé A_xB_y , la masse quadratique est $\bar{A} = \frac{x \cdot M_A^2 + y \cdot M_B^2}{x \cdot M_A + y \cdot M_B}$, M_A et M_B étant les masses atomique de A et B.

Afin de vérifier la validité de ce type de relation, nous avons effectué des mesures d'intensité de la bosse de diffusion sur des matériaux de composition connue. Les résultats de ces essais montrent l'existence d'un lien de proportionnalité entre l'intensité diffusée (surface de la bosse) et la concentration en verre dans le mélange. Ces résultats, illustrés à la figure 2.6, ont été obtenus à partir des mélanges verre à vitre-minéraux cristallisés donnés ci-dessous. Notons que les courbes théoriques de la figure 2.6 sont calculées à partir d'une relation de type $I = f(x)$.

On remarque que les points expérimentaux se rapprochent bien des courbes théoriques calculées. Cela nous a permis de confirmer l'hypothèse que la bosse de diffusion est relié à la teneur en verre selon une relation semblable à celle développée par Crespo (1975). Nous avons donc utilisé ce type de relation pour le développement des méthodes de calcul de la teneur en verre des matériaux minéraux.

Notons enfin qu'il est habituellement nécessaire d'apporter certaines corrections à la valeur de la surface mesurée avant de l'utiliser comme intensité diffusée. Parmi ces corrections, on compte celles pour les diffusions incohérentes, Compton et thermique [Crespo (1975), Schwartz et al (1995)]. Cette dernière (la diffusion thermique) peut devenir très importante et représenter jusqu'à 20% de l'intensité diffusée par le verre [Crespo (1975)].

Mais, étant donné la difficulté occasionnée par le calcul de ces termes correctifs, nous avons décidé de les omettre, du moins dans un premier temps.



Mélanges	Composition de la phase cristallisée	Coef. abs (cm ² /g)	Origine du verre	Coef. abs. (cm ² /g)	Pourcentages de verre des mélanges
Mélange A	100% rutile	190	100% vitre	64	0, 20, 40, 60, 80, 100%
Mélange B	71% mullite; 29% quartz	52	100% vitre	64	20, 40, 65, 74, 80, 84, 95, 100%
Mélange C	60% mullite; 20% quartz 10% magnétite; 10% hématite	50	100% vitre	64	50, 69, 75, 100%
Mélange D	40% anatase; 20% quartz 40% hématite	103	100% vitre	64	29, 42, 66, 91%

figure 2.6 - Intensités mesurées des bosses de verre des mélanges A à D en fonction de la teneur réelle en verre de ces échantillons. Les lignes pleines représentent la courbe théorique calculée à partir d'une relation du même type que l'équation (2.5)

4.2 Méthodes de quantification des matériaux amorphes

L'utilisation de l'hypothèse de proportionnalité entre la bosse de diffusion et la concentration en verre nous permet de développer et d'appliquer différentes méthodes de dosage semi-quantitatives et quantitatives des matériaux amorphes.

4.2.1 Méthode du rapport des surfaces

C'est une méthode semi-quantitative qui est largement utilisée dans l'industrie des polymères [Matthews et al (1949), Hermans et al (1961), Johnson (1981), Wims et al (1986), Schwartz et al (1995)], et même dans certains autres domaines tel que l'industrie pharmaceutique [Durbetaki et al (1982)].

Elle est généralement désignée sous le nom de *méthode absolue de mesure du degré de cristallinité*. Elle consiste à calculer le rapport de la somme des intensités des raies de tous les minéraux cristallisés présents dans l'échantillon par rapport à l'intensité totale diffractée et diffusée (incluant la bosse de diffusion). Transposée au dosage de la phase amorphe, la

relation à appliquer (2.6), permettant de calculer directement à l'aide d'un seul diffractogramme la quantité de verre, prend la forme suivante :

$$V(\%) \approx \frac{I_v}{I_v + \sum_{\text{minéraux}} SI_i} \quad (2.6)$$

où $V(\%)$ est la teneur en verre de l'échantillon, I_v est l'intensité (surface) de la bosse de verre, SI_i est la somme des intensités de tous les pics du minéral i .

Cette méthode s'appuie sur le principe que, pour un matériau de composition chimique donnée, l'intensité totale diffractée (ou diffusée) entre 0 et l'infini (après correction) demeure constante quelque soit l'état de l'échantillon (amorphe ou cristallisé).

Pour son utilisation, deux remarques s'imposent :

- (a) Certaines corrections doivent être apportées aux valeurs d'intensités brutes observées [Sahores (1973), Schwartz (1995)]. Mais l'expérience a montré que ces corrections peuvent être négligées si on réduit la plage angulaire de mesure des différentes intensités diffractées ou diffusées. Dans le cas des polymères, la plage optimale de calcul se situe entre 5 et 40° (2θ Cu Kα) [Wims et al (1986), Schwartz et al (1995)]. Dans le cas des matériaux minéraux, les essais préliminaires ont établi qu'elle se situe entre 10 et 60° (2θ Co Kα), ce qui correspond approximativement à l'étendue de la bosse de diffusion.
- (b) Cette méthode suppose que la composition chimique de la phase amorphe soit la même que celle des phases cristallisées. Il est alors possible de négliger les coefficients d'absorption de ces phases. Dans le cas contraire, il peut devenir difficile d'évaluer la précision de la méthode (§ 5.4.2.1).

4.2.2 Méthode de Zevin

Cette méthode, développée par Zevin (1977) pour la quantification des minéraux cristallisés, a été appliquée au dosage de la phase amorphe. Son intérêt est qu'elle ne nécessite pas l'emploi d'étalon, de standard ou de minéral pur. Son principe consiste à quantifier toutes les phases contenues dans un produit, en procédant à la résolution d'un système d'équations composé des résultats d'analyses des intensités diffractées ou diffusées de plusieurs échantillons contenant chacun les mêmes phases, à des concentrations variables. Cette méthode nécessite l'identification de toutes les phases en présence, ainsi que la connaissance de leurs coefficients d'absorption (μ) respectifs. Le nombre d'échantillons à utiliser (ou de diffractogrammes à effectuer) est égal au nombre de phases à quantifier.

Lorsque les coefficients d'absorption des phases sont connus, le système d'équation linéaires est donné par le développement de la relation (2.7):

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i \cdot \left(I - \frac{I_{ij}}{I_{is}} \right) \cdot x_{is} = 0 \\ \sum_{i=1}^n x_{is} = 1 \end{cases} \quad (2.7)$$

où I_{ij} et I_{is} sont les intensités de la raie de la phase i dans les échantillons j ou s , x_{is} est la fraction massique de la phase i dans l'échantillon s et \mathbf{m}_i est le coefficient d'absorption massique de la phase i .

4.2.3 Méthode par addition

Cette technique s'appuie sur la méthode d'addition généralisée, rapportée à l'annexe 2 à la fin de ce chapitre. Elle consiste à appliquer l'équation (2.8) à l'échantillon brut et à celui additionné de quantités connues de minéraux purs. La résolution du système d'équations pour x et \mathbf{m} permet d'éliminer le coefficient K . Contrairement à la méthode d'addition généralisée, la méthode proposée ne requiert pas le diffractogramme des produits purs. En contrepartie, il est nécessaire de connaître la composition chimique de l'échantillon étudié, afin d'en déduire le coefficient d'absorption μ . Cette méthode peut être utilisée de façon directe ou indirecte pour la détermination de la teneur en verre.

Détermination directe de la quantité d'amorphe : le verre pur est le produit à ajouter à l'échantillon brut. La teneur en verre (x_v) est alors donnée par l'équation (2.8) :

$$x_v = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(I + a \frac{\mathbf{m}_v}{\mathbf{m}_r} \right) - I} \quad (2.8)$$

où I' est l'intensité diffractée ou diffusée par la phase à doser après ajout de a grammes de cette dernière par gramme d'échantillon, I est l'intensité diffractée ou diffusée par la phase à doser dans l'échantillon, \mathbf{m}_v et \mathbf{m}_r sont respectivement les coefficients d'absorption du verre et de l'échantillon.

Cette façon de procéder demande que le verre d'addition soit de même composition que celui de l'échantillon brut, ce qui limite la méthode aux matériaux synthétiques ou aux matériaux issus de procédés dont toutes les phases pures sont disponibles (différents états structuraux d'un polymère, présence de SiO_2 amorphe dans le quartz ou la cristobalite, etc.).

Détermination indirecte de la quantité d'amorphe : il suffit d'ajouter une certaine quantité de chacun des minéraux cristallisés présents dans l'échantillon brut, ce qui permet de doser toutes les phases individuellement. Par différence, on obtient alors la quantité de phase amorphe, $x_v = 1 - \sum x_c$, où chacune des teneurs en minéraux cristallisés est calculée à partir de l'une des deux relations suivantes, selon qu'on ajoute un minéral pur à la fois (relation (2.9)) ou qu'on procède par ajout simultané de tous les minéraux à doser (relation (2.10)). Dans ce dernier cas, le dosage s'effectue en une seule étape, d'où un gain de temps important par rapport aux méthodes classiques.

$$x_c = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(I + a \frac{\mathbf{m}_c}{\mathbf{m}_r} \right) - I} \quad (2.9) \quad x_c = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(I + a \cdot \frac{\mathbf{m}_c}{\mathbf{m}_r} + \sum b \cdot \frac{\mathbf{m}_b}{\mathbf{m}_r} \right) - I} \quad (2.10)$$

4.2.4 Méthode de l'étalon externe simplifiée

Cette technique indirecte de calcul de la phase vitreuse n'est pas nouvelle puisqu'elle n'est qu'une simplification de la méthode de l'étalon externe [Klug et al (1974)]. Son principe consiste à utiliser les coefficients d'absorption massique de l'échantillon et des minéraux qu'il renferme ainsi que les diffractogrammes de chacun de ces minéraux purs. Cela évite d'établir les courbes d'étalonnage du mélange, comme dans le cas de la méthode de l'étalon externe.

La quantité de verre est obtenue par différence (comme dans le cas des méthodes classiques), mais un gain de temps est obtenu lors du dosage des différents minéraux.

$$x_{\text{verre}} = 1 - \sum_{\text{minéraux}} \frac{I_i \cdot m_T}{I_{i,100\%} \cdot m_i} \quad (2.11)$$

où I_i est l'intensité de la raie du minéral dans l'échantillon à analyser, $I_{i,100\%}$ est l'intensité de la même raie du minéral mesurée sur le diffractogramme du produit pur, m_T est le coefficient d'absorption massique total de l'échantillon et m_i est le coefficient d'absorption massique du minéral pur

4.2.5 Autres méthodes

Il existe d'autres techniques de quantification de la phase amorphe. Certaines ont été développées exclusivement dans ce but, tandis que d'autres, habituellement utilisées pour les matériaux cristallisés, pourraient être applicables au dosage du verre.

Crespo (1975), après avoir établi une expression simple quantifiant l'intensité diffusée de la bosse de verre, a mis au point une méthode de dosage de la phase amorphe des matériaux minéraux. Sa méthode demande la mesure de l'intensité Compton, utilisée pour calculer un facteur d'absorption permettant de corriger les intensités diffusées.

Millet et al (1977) ont dosé la phase vitreuse de pouzzolanes naturelles en partant du principe que la bosse de diffusion due au verre est proportionnelle à sa teneur. En se référant à une droite d'étalonnage établie avec des mélanges synthétiques contenant du verre volcanique, ils ont dosé le verre de diverses pouzzolanes d'origine italienne et française.

Récemment, Zangalis (1998) a proposé une méthode d'analyse minéralogique quantitative des roches, basée sur la résolution d'un système d'équations linéaires, combinant les données des compositions chimiques avec celles de la diffraction des rayons X quantitative. D'après l'auteur, il semblerait possible de doser, en plus des minéraux cristallisés présents dans la roche, la ou les phases amorphes.

Les informations sur d'autres méthodes peuvent être trouvées dans les articles suivants :

- Méthode de Ruland [Vonk (1983), James et al (1986), Polizzi et al (1990), Yang (1996)]
- Degré de cristallinité de polymères [Chung et al (1973b)]
- Rietveld applicable à la phase amorphe [Riello et al (1995)]
- WPPD [El-Sayed (1994)]
- Autres [Lapaquellerie (1987)]

5. Résultats expérimentaux et discussion

5.1 Conditions expérimentales

Tous les essais de DRX ont été réalisés à l'aide d'un appareil Siemens D5000, muni d'un monochromateur arrière ainsi que de fentes de Soller arrières et utilisant une anticathode de cobalt ($\text{Co K}\alpha$, $\lambda=1,789\text{\AA}$). L'appareil est piloté par le logiciel d'exploitation Diffrac-AT. Le mélange des constituants a été effectué au mortier d'agate pendant 10 minutes, de façon à bien les homogénéiser et afin de s'assurer que les particules sont inférieures à $45\mu\text{m}$. Les analyses ont été exécutées sur une plage de 4 à 70° (2θ $\text{Co K}\alpha$), avec un pas d'avancement de $0,02^\circ$ et un temps de comptage de 5 ou 10 secondes, sur des échantillons mis en rotation. Les conditions de mesure ont été préalablement optimisées afin d'obtenir un fond continu le plus stable possible, minimisant ainsi l'intensité du bruit de fond et les erreurs de mesure pouvant y être associées.

L'exploitation des diffractogrammes a été effectuée par traitement informatique. Les intensités des raies de diffraction, caractérisées par l'énergie totale diffractée par le cristal, ont été obtenues par intégration de la courbe (l'intensité est proportionnelle à l'aire du pic, en excluant le fond continu). Notons que la hauteur de la raie, même si elle est quelquefois acceptée pour une première approximation, ne traduit pas directement son intensité. Son emploi peut entraîner des erreurs importantes d'interprétation, qui peuvent atteindre l'ordre de 20% [Hubbard (1976)]. De la même façon, les intensités des bosses de diffusion ont été calculées par intégration des courbes.

5.2 Dosage par la méthode d'addition généralisée

Nous avons appliqué l'une des techniques d'analyse quantitative, la méthode d'addition généralisée, pour le dosage de la phase vitreuse de différents matériaux synthétiques de compositions connues. Cette méthode a été choisie car, parmi les méthodes classiques, elle est l'une des plus rapides et précises.

Les résultats de l'application de cette méthode sur différents matériaux synthétiques sont donnés au *tableau 2.II*.

Ces résultats montrent que cette technique donne, pour des raisons inconnues, un niveau de précision inacceptable pour le calcul de la teneur en phase amorphe, d'où la nécessité d'appliquer d'autres méthodes de calcul.

TABLEAU 2.II

Méthode d'addition généralisée appliquée au dosage de la phase vitreuse de différents mélanges synthétiques composés de verre à vitre et de minéraux cristallisés

Conditions expérimentales : addition de verre, pas de $0,02^\circ$ (2 θ Co K α), temps de comptage de 5s

Composition du mélange	Intensités mesurées	a (g/g)	Teneur calculée	Teneur réelle	Écart absolu	Écart relatif
65% verre à vitre; 10% quartz; 25% mullite	I = 3640 u I' = 4582 u; I ₀ = 5140 u	1,204	51%	65%	14%	22%
50% verre à vitre; 30% mullite; 10% quartz; 5% magnétite; 5% hématite	I = 3109 u I' = 4370 u; I ₀ = 5140 u	1,012	37%	50%	13%	26%
66% verre à vitre; 14% quartz; 14% anatase; 6% hématite	I = 2816 u I' = 4343 u; I ₀ = 5140 u	2,873	82%	66%	16%	24%

5.3 Dosage par les méthodes développées

Afin de tester et de comparer les résultats et les précisions de chacune des méthodes, nous avons effectué des essais sur les mélanges A à D (décrits en 4.1) et sur différents types de matériaux de production industrielle : les principales caractéristiques de ces derniers sont décrites au *tableau 2.III*. Les résultats des dosages de la phase amorphe de ces matériaux, donnés au *tableau 2.IV* et illustrés à la *figure 2.7*, montrent un niveau de précision s'échelonnant de 0 à 9%, en valeur absolue (dans beaucoup de cas inférieure à 5%). Un exemple de calcul illustrant chacune des quatre méthodes est donné à l'*annexe 3* à la fin de ce chapitre, pour le dosage du verre dans le matériau synthétique B (65% verre).

TABLEAU 2.III

Principales caractéristiques des matériaux de production industrielle utilisés

Nom	Composition minéralogique	m (Co K α)	Description
KF	Verre, quartz, mullite	55	Cendre de combustion australienne
Cor	Verre, quartz, mullite, magnétite	56	Cendre de combustion française
L/R	Verre, quartz, mullite, magnétite	54	Cendre de combustion française
Br	Verre, quartz, mullite, magnétite	55	Cendre de combustion américaine
CM	Verre, quartz, mullite, magnétite, hématite	58	Cendre de combustion australienne
MK	Verre, anatase, phyllites	54	Métakaolin (argiles calcinées)

TABLEAU 2.IV

Détermination de la teneur en phase amorphe										
	Mél A	Mél B	Mél C	Mél D	KF	Cor	L/R	Br	CM	MK
<i>Teneur (%)</i>	80	65	50	66	70	64	67	70	83	97
<i>Surfaces</i>	84	65	51	59	70	66	71	71	78	96
<i>Zevin</i>	83	66	52	69	72	68	74	79	91	97
<i>Addition</i>	85	64	49	61	71	67	71	71	84	98
<i>Étalon</i>	87	66	53	69	68	61	72	72	83	97

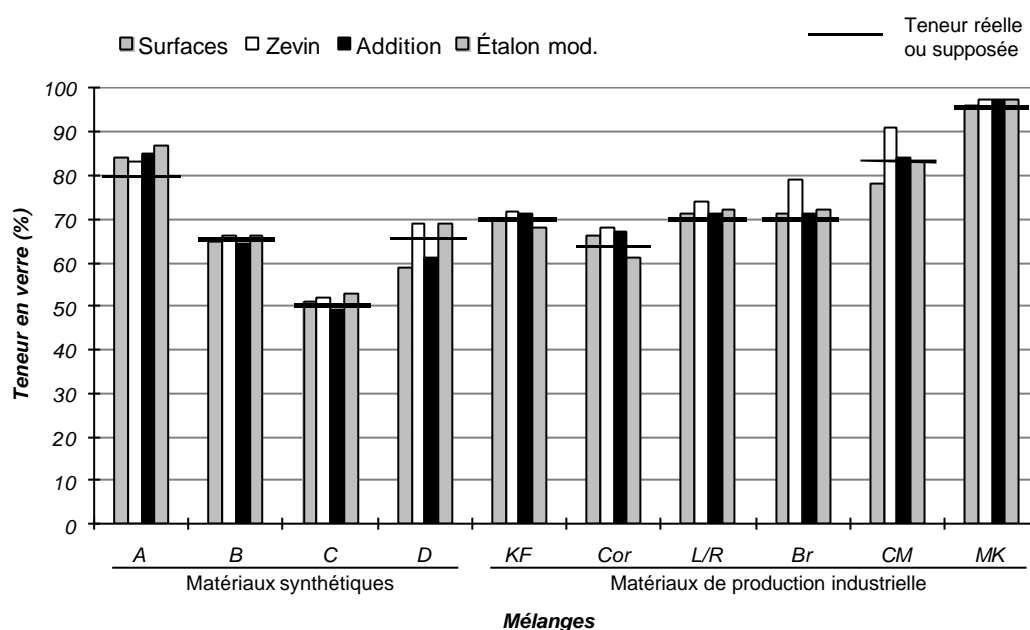


figure 2.7 – Résultats des dosages de la phase amorphe des matériaux synthétiques et des matériaux de production industrielle.

5.4 Discussion

5.4.1 Précision des dosages

La précision des différentes méthodes proposées dépend évidemment de la mesure de la surface de la bosse de verre. Or, le tracé du contour de la bosse est généralement arbitraire et fortement dépendant du manipulateur. De faibles variations de la surface mesurée peuvent ainsi entraîner des écarts importants sur les intensités obtenues [Chung et al (1973b), Polizzi (1990)]. Ce phénomène est d'autant plus important que la teneur en phase amorphe est faible [Von Dreele et al (1995)]. Notons que dans notre cas, l'importance des erreurs dépend surtout de l'équation utilisée pour le dosage (§ 5.4.2).

Certaines méthodes ont été proposées pour la détermination du positionnement vertical de la bosse de verre [Polizzi et al (1990), Chung et al (1973b) et les références qu'ils contiennent]. Elles restent pour l'instant peu utilisées, si bien que le traçage manuel nous semblait dans notre cas mieux approprié.

5.4.2 Principales limites des méthodes de dosage des verres

5.4.2.1 Méthode du rapport des surfaces

La méthode des surfaces est directe, simple et rapide : elle a donné des résultats satisfaisants dans la plupart des dix cas étudiés. Elle offre l'avantage de nécessiter très peu d'informations, puisqu'un seul diffractogramme suffit pour doser la teneur en verre.

La réussite d'un dosage par cette méthode exige que les compositions du verre et de la matrice cristalline soient identiques ou, du moins, pas trop différentes.

Cette condition est nécessaire afin de négliger les coefficients d'absorption des différentes phases. C'est généralement le cas pour les polymères où, pour une même composition chimique, on étudie les changements d'états structuraux du matériau. Par contre, c'est rarement le cas pour les matériaux minéraux, où la phase amorphe est habituellement d'une composition différente de celle des phases cristallisées.

Une méthode proposée par Sahores (1973), permettant d'annuler les effets d'absorption, consiste à prendre en compte l'intensité Compton pour les calculs. Elle est par contre difficilement réalisable pour la plupart des appareils disponibles dans les laboratoires d'analyse.

(a) Effets des écarts entre les coefficients d'absorption du verre et de la matrice

La *figure 2.8* montre les résultats du dosage, par la méthode des surfaces, de tous les matériaux synthétiques étudiés (*figure 2.6*). On observe des écarts importants entre les teneurs réelles et mesurées dans le cas des mélanges A et D. Or, ces mélanges contiennent des oxydes de titane (rutile et anatase) ayant une absorption élevée ($\mu_{\text{TiO}_2}=190\text{cm}^2/\text{g}$) par rapport à celle du verre ($\mu_v=64\text{cm}^2/\text{g}$). Ainsi, les erreurs sont importantes (>5%) dans les cas où la différence d'absorption entre la matrice cristallisée et le verre est importante (>20cm²/g pour nos mélanges, comme illustré à la *figure 2.9*). Dans les autres cas (mélanges B et C), les écarts sont inférieurs à 5%.

Ces résultats confirment donc qu'il est important de considérer les variations d'absorption verre-matrice cristallisée. Or, le problème rencontré, dans le cas de la plupart des matériaux, est la méconnaissance de la composition exacte du verre. Par conséquent, il devient difficile de comparer les absorptions respectives des phase amorphes et cristallisées, d'où la difficulté à évaluer la précision des dosages effectués.

Parmi les éléments généralement présents dans les additions minérales (principalement Si, Al, Fe, (Ca) et habituellement en quantité moindre (Ca), alcalins (Na et K), Mg, Ti, S), très peu sont susceptibles de perturber les dosages du verre. Les éléments perturbateurs ont un coefficient d'absorption très éloignés de ceux des principaux éléments formant la majorité du matériau (Si, Al). Comme le montre la *figure 2.10*, il s'agit des oxydes K₂O, CaO et TiO₂ lorsqu'on utilise une anticathode de cobalt. A ceux-ci doit s'ajouter le Fe₂O₃ pour l'anticathode de cuivre¹.

¹ Cette remarque devrait inciter les analystes de matériaux du génie civil à préférer l'anticathode au cobalt.

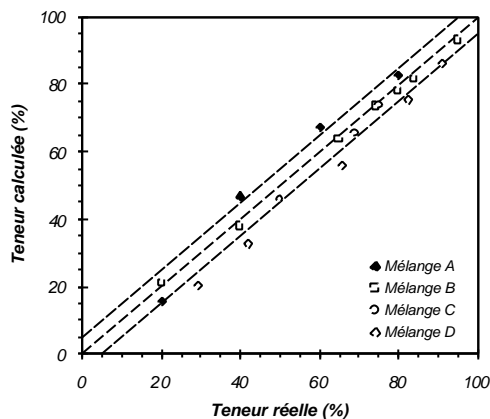


figure 2.8 – Comparaison des teneurs réelles en phase amorphe avec celles obtenues par la méthode des surfaces, dans le cas des matériaux synthétiques A, B, C et D.

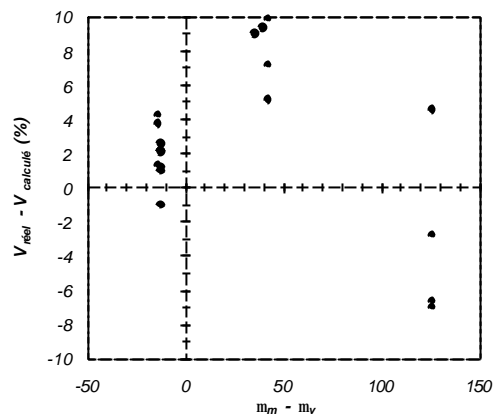


figure 2.9 – Écart absolu entre les teneurs réelles en phase amorphe et celles mesurées par la méthode des surfaces, en fonction de la différence des coefficients d'absorption de la matrice cristallisée (m_m) et du verre (m_v).

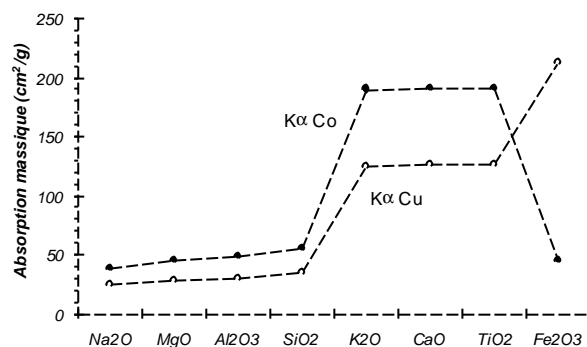


figure 2.10 – Variation des coefficients massiques d'absorption pour les principaux oxydes présents dans les fines minérales utilisées dans le domaine des bétons.

(b) Évaluation semi-quantitative de la teneur en CaO du verre

Il existe une façon simple et relativement rapide d'évaluer la présence dans la matrice vitreuse d'éléments tel que le calcium. Cette méthode consiste à étudier, sur un diffractogramme, la position du maximum de la bosse de verre. En effet, dans le cas des matériaux minéraux, il est possible de relier semi-quantitativement l'emplacement du centre de la bosse à la composition chimique du verre.

Afin de mettre ce phénomène en évidence et de l'utiliser de façon semi-quantitative, nous avons étudié la position de la bosse de diffusion en fonction de la **teneur estimée en CaO dans le verre** (et non totale). Les matériaux utilisés sont ceux définis précédemment, auxquels se sont ajoutés un large éventail de matériaux utilisés en génie civil : des cendres volantes silico-alumineuses [Diamond et al. (1987)], des cendres silico-calciques [Aitcin et al (1986)], une cendre sulfiteuse [Husson (1991)], une cendre à lit fluidisé circulant (LFC) [Delsol (1995)], quatre cendres d'incinération des ordures ménagères brutes ou traitées (REFIOM) [Verdier (1998), Aubert (1999)], une fumée de silice, un métakaolin, un verre à vitre, un verre de type pyrex, un silica gel, une brique en terre cuite et un laitier vitrifié moulu.

La figure 2.11 montre une corrélation nette entre la teneur en CaO du verre et la position

du centre de la bosse de diffusion. Il semble donc licite d'utiliser, en première approximation, ce type de diagramme afin d'évaluer la quantité de CaO présente dans un échantillon à doser. Il devient alors possible de connaître qualitativement l'incertitude sur les dosages effectués.

Par exemple, les verres siliceux (ex. : fumée de silice) et silico-alumineux (ex. : cendres volantes silico-alumineuses) présentent des bosses centrées respectivement à environ 4Å et 3,8Å. L'introduction d'atomes modificateurs de réseaux (Ca, Na, K, etc.) entraîne le déplacement du centre de la bosse vers les angles plus élevés (distances réticulaires plus faibles). C'est le cas entre autre des verres silico-calciques des cendres de combustion de classe C.

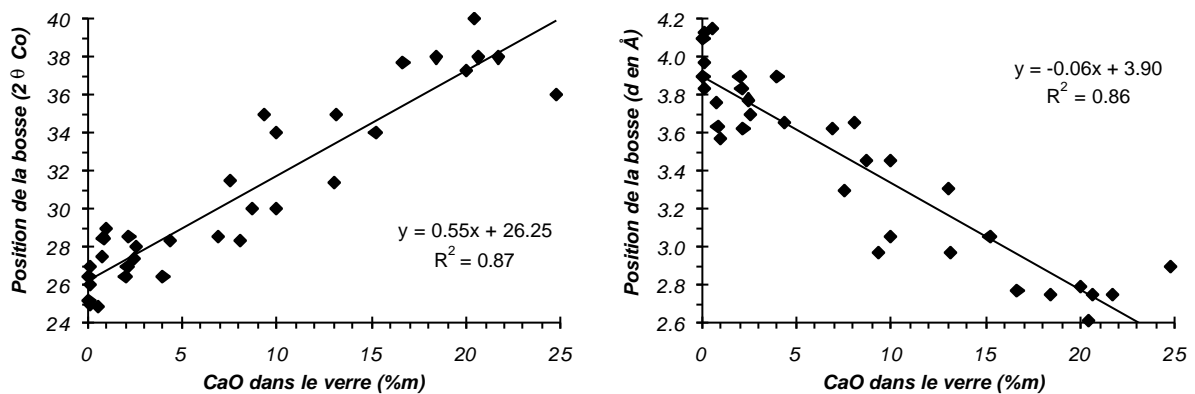


figure 2.11 – Position du centre de la bosse de diffusion (2θ Co Ka ou d en Å) en fonction de la teneur estimée en CaO (% massique) dans le verre, pour différentes fines minérales (énumérées dans le texte).

Ce type de corrélation a déjà été mis en évidence par Diamond (1983) et McCarthy et al (1987) qui, comme le montre la figure 2.12, ont évalué que le centre de la bosse varie en fonction de la teneur **totale** en CaO. Ils n'ont toutefois pas considéré qu'une partie du calcium peut être contenue dans une des phases cristallisée. Des écarts importants peuvent donc être observés entre leur approche et la nôtre, par exemple pour tous les matériaux contenant des minéraux tels que la calcite (CaCO_3).

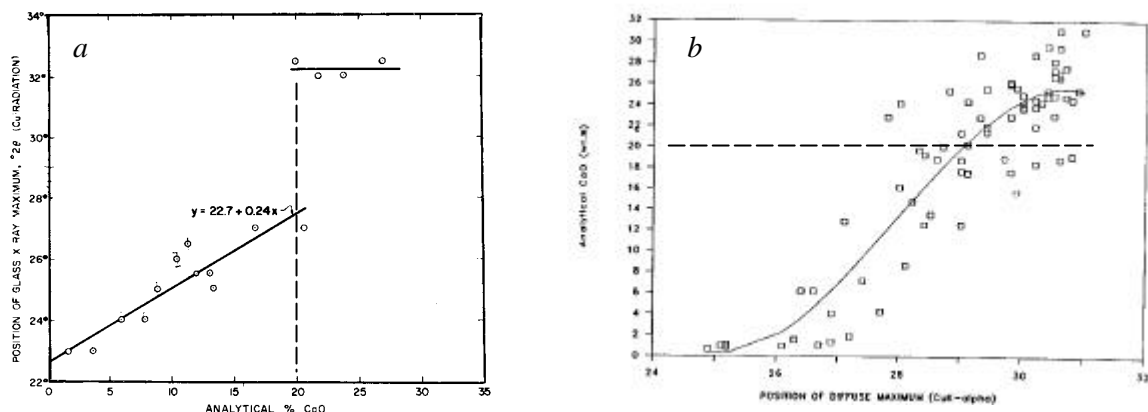


figure 2.12 – Variation de la position du maximum de la bosse de diffusion du verre de cendres volantes, en fonction de la quantité totale de CaO présent dans le matériau (selon (a) Diamond (1983) et (b) McCarthy et al (1987))

5.4.2.2 Méthode de Zévin

Une analyse de la forme de l'équation (2.7) montre que des erreurs importantes de dosage sont à prévoir dans le cas où les différents échantillons sélectionnés pour effectuer les essais ont des compositions voisines, c'est-à-dire lorsque les minéraux sont présents en quantités semblables (exemple : deux échantillons contenant respectivement 18 et 20% de quartz, 11 et 10% de mullite et 71 et 70% de verre). C'est le cas des matériaux *Br* et *CM*, où les écarts observés avec les teneurs réelles sont de 9%.

Afin de diminuer les erreurs relatives, une variante de cette méthode a été proposée par Jinsheng et al (1989). Ils proposent d'utiliser la régression par moindres carrés pour résoudre le système d'équations (2.7). Il est alors nécessaire d'avoir plus d'équations (donc plus d'échantillons) que de phases à doser. Ce surplus de travail est toutefois compensé par une meilleure précision des calculs, réduisant par le fait même les erreurs de quantification.

5.4.2.3 Méthode par addition

Le principal inconvénient de cette méthode est la forte dépendance du résultat calculé par rapport aux erreurs de mesure sur chacun des paramètres composant l'équation (2.8). Les résultats d'un calcul d'erreurs, appliqués lors du dosage du matériau B, montrent (figure 2.13) que l'erreur relative sur la teneur en verre calculée peut atteindre 18% pour une erreur de 10% sur l'une des intensités mesurées (on double l'erreur totale si les deux intensités sont erronées). Dans le cas des coefficients d'absorption, la même incertitude sur le paramètre entraîne une erreur globale de 8%.

Enfin, la figure 2.14 montre la dépendance du calcul de la teneur en verre face à la quantité de produit pur ajouté au mélange (paramètre *a*). Pour cet exemple (matériau B), un ajout inférieur à 0,25 gramme de verre par gramme d'échantillon entraîne une erreur importante sur le dosage de la phase amorphe.

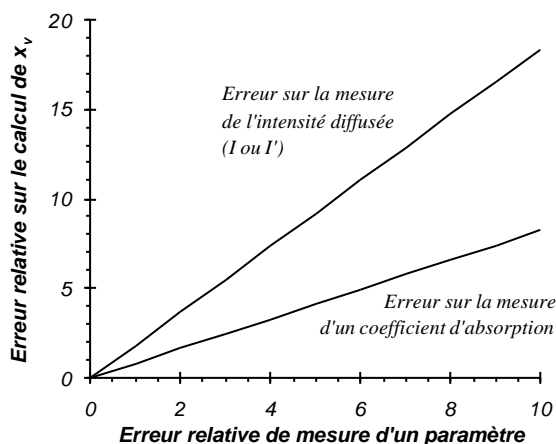


figure 2.13 – Erreur relative sur le calcul de la teneur en verre (méthode par addition appliquée au matériau B) en fonction de l'incertitude sur les paramètres de l'équation de dosage.

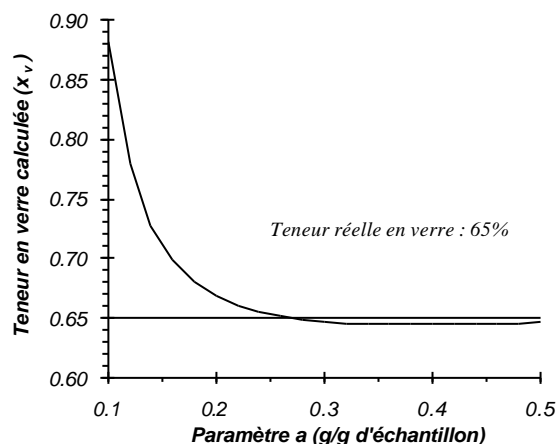


figure 2.14 – Teneur en verre calculée (méthode par addition appliquée au matériau B) en fonction de la valeur du paramètre *a*.

5.4.2.4 Méthode de l'étalon externe simplifiée

Cette méthode doit ses erreurs aux dosages individuels de chacune de ses phases cristallisées. Outre les erreurs expérimentales liées à la mesure des intensités diffusées ou des coefficients d'absorption, une des sources possible d'imprécision est l'oubli d'un minéral dont les raies peuvent être superposées à celle d'un autre produit.

5.5 Synthèse des méthodes

Le *tableau 2.V* donne une synthèse des quatre méthodes utilisées dans ce travail et peut également être utilisé comme outil décisionnel pour le choix d'une méthode.

TABLEAU 2.V

Synthèse des quatre méthodes proposées pour la détermination de la teneur en phase amorphe							
Méthode	Type	Données nécessaires			Résultats		
		Identification des minéraux	Composition chimique	Nb min de diagrammes	Complexité des calculs	% phases cristallisées	Précision
Rapport des surfaces	directe semi-quant.	non (1 ^{ère} approx.)	non	1	faible	non	a
Zevin	directe quantitative	oui	non	autant qu'il y a de constituants	élevée	oui	b
Addition	directe/ind. quantitative	oui	oui	2	moyenne	non/oui	c
Étalon ext. modifiée	indirecte quantitative	oui	oui	minéraux cristallisés + 1	faible	oui	d

a faible si les compositions du verre et de la matrice cristallisée sont très différents (§ 5.4.2.1)
b faible si les échantillons ont des compositions minéralogiques quantitatives semblables (§ 5.4.2.2)
c faible si l'incertitude sur les paramètres de l'équation de calcul est élevée (§ 5.4.2.3)
d décroît avec l'augmentation du nombre de phases cristallisées. (§ 5.4.2.4)

6. Conclusion

La **méthode des surfaces** est directe, simple et rapide. Elle donne des résultats plutôt satisfaisants dans la plupart des cas. Même si elle offre l'avantage de nécessiter très peu d'informations (un seul diffractogramme suffit), on doit par contre s'assurer que les compositions du verre et de la matrice cristalline ne soient pas trop différentes, sous peine de voir les erreurs d'interprétation augmenter. Il est donc nécessaire d'être vigilant lorsque le matériau à analyser contient des éléments ayant de forts indices d'absorption, tels le calcium, le titane et le potassium (et le fer lorsqu'une anticathode de Cu est utilisée). On doit donc s'attendre à une perte de précision de la méthode lorsque les coefficients d'absorption des phases amorphe et cristallisées sont éloignés.

La **méthode de Zevin**, même si elle fut développée pour la quantification de minéraux cristallisés, donne des résultats cohérents en ce qui concerne le dosage des matériaux amorphes. Cette technique présente alors l'avantage de donner directement non seulement la teneur en verre de l'échantillon mais également les dosages de tous les minéraux présents dans cet échantillon. Toutefois, la forme même de l'équation de calcul explique que les erreurs analytiques de dosages deviennent importantes si les échantillons sélectionnés ont des compositions voisines. Cette méthode demande autant d'échantillons de compositions différentes qu'il y a de phases dans le matériau à analyser. Ces différents échantillons peuvent être obtenus par addition de substances pures au matériau de base, dans des proportions connues. Par exemple, dans le cas de la cendre KF (trois phases), il a suffi d'utiliser le matériau brut, puis deux mélanges de la cendre brute avec des substances pures (KF+quartz et KF+mullite). Cette façon de procéder permet également d'utiliser la méthode d'addition pour vérifier le dosage obtenu.

Les **méthodes d'addition** et de **l'étalon externe modifiée** sont relativement rapides. Même si elles sont indirectes, elles permettent un gain appréciable de temps par rapport aux méthodes classiques. De plus, elles présentent l'avantage de fournir, tout comme la méthode de Zevin, un dosage complet des minéraux présents dans l'échantillon. Il est néanmoins nécessaire de connaître la composition chimique de l'échantillon à analyser.

Le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes dépend principalement du but recherché pour l'analyse. Ainsi, pour sa simplicité, la méthode des surfaces est à privilégier par rapport aux trois autres. Par contre, elle ne permet pas d'obtenir une analyse aussi complète du matériau puisqu'aucun renseignement n'est fourni sur les quantités de chacun des minéraux cristallisés, contrairement aux autres méthodes proposées.

Quant aux résultats expérimentaux, ces derniers montrent un niveau de précision s'échelonnant de 0 à 9%, en valeur absolue (dans beaucoup de cas inférieure à 5%). Ils pourraient sûrement être améliorés, d'une part, par une augmentation du nombre d'essais de dosage de chacun des échantillons et, d'autre part, par une automatisation du traçage (arbitraire dans notre cas) de la bosse de diffusion. Ce dernier point est déjà évoqué dans plusieurs publications [Johnson (1981), Bish et al (1988a)].

Néanmoins, ces méthodes sont intéressantes pour une première analyse, particulièrement dans le domaine du génie civil, où les précisions à moins de 1% ne représentent pas le but principal des analyses des matériaux. Ces différentes techniques sont donc un compromis entre les méthodes de grande précision et les mesures qualitatives et semi-quantitatives habituelles (comparaison directe, sans correction, de la hauteur des raies).

Dans l'état actuel des connaissances, ces méthodes fonctionnent bien pour la plupart des additions minérales, mais elles ne permettent pas de doser avec une grande certitude des matériaux complexes tels les C-S-H du ciment hydraté.

Ajoutons enfin que, dans un premier temps, nous avons volontairement omis d'inclure certaines méthodes utilisant le diffractogramme entier du matériau à analyser (méthode de Ruland et méthode de Rietveld). Il est probable que ces techniques modernes puissent être utilisées pour le dosage des verres.

7. Références

- Aitcin P.C., Autefage F., Carles-Gibergues A.C. and Vaquier A. (1986) « Comparative Study of the Cementitious Properties of Different Fly Ash » in Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete - Proceedings Second International Conference, Madrid, Spain, **1**, pp.91-114.
- Alègre R. (1965) « Généralisation de la Méthode d'Addition pour l'Analyse Quantitative par Diffraction X » Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, (88), pp.569-574.
- Alexander L.E. (1976) « Forty Years of Quantitative Diffraction Analysis » Advances in X-Ray Analysis, **20**, pp.1-13.
- Arjunan P., Silsbee M.R. and Roy D.M. (1997) « Quantitative Determination of the Crystalline and Amorphous Phases in Low Calcium Fly Ashes » in Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg, Sweden, **3**, 3v020, 4 pages.
- Aubert J.E. (1999) « Influence de la température de calcination sur les propriétés d'une cendre d'incinération traitée par le procédé Revasol » Mémoire de DEA, INSA de Toulouse.
- Aylmore M.G. and Walker G.S. (1998) « The Quantification of Lateritic Bauxite Minerals Using X-ray Powder Diffraction by the Rietveld Method » Powder Diffraction, **13** (3), pp.136-143.
- Bénezet J.C. (1997) « Réactivité pouzzolanique dans le système quartz-oxyde de calcium-eau. Influence de la dimension et de la température », Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- Bénezet J.C. and Benhassaine A. (1999) « Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz », Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **219**, pp.17-28.
- Bish D.L. and Chipera S.J. (1988a) « Problems and Solutions in Quantitative Analysis of Complex Mixtures by X-ray Powder Diffraction » Advances in X-Ray Analysis, **31**, pp.295-308.
- Bish D.L. and Howard S.A. (1988b) « Quantitative Phase Analysis Using Rietveld Method » Journal of Applied Crystallography, **21**, pp.86-91.
- Bunn C.W., Chemical Crystallography (Oxford : Univ. Press., 1961) pp. 223.
- Carles-Gibergues A. (1981) « Les ajouts dans les microbétons – Influence sur l'auréole de transition et sur les propriétés mécaniques », Thèse de doctorat d'état, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Chung, Frank H. (1973a) « A New X-Ray Diffraction Method for Quantitative Multicomponent Analysis » Advances in X-Ray Analysis, **17**, pp.106-115.
- Chung F.H. and Scott R.W. (1973b) « A New Approach to the Determination of Crystallinity of Polymers by X-Ray Diffraction » Journal of Applied Crystallography, **6** (3), pp.225-230.
- Chung, Frank H. (1974a) « Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. I. Matrix-Flushing Method for Quantitative Multicomponent Analysis » Journal of Applied Crystallography, **7** (6), pp.519-525.
- Chung, Frank H. (1974b) « Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-Ray Diffraction Analysis of Mixtures » Journal of Applied Crystallography, **7** (6), pp.526-531.
- Chung, Frank H. (1975) « Quantitative Interpretation of X-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. III. Simultaneous Determination of a Set of Reference Intensity » Journal of Applied Crystallography, **8** (1), pp.17-19.
- Crespo A. (1975) « Étude par diffractométrie des rayons X de matériaux amorphes et partiellement cristallisés » Thèse de doctorat, Université de Pau.
- Cressey G. and Schofield P.F. (1996) « Rapid Whole-Pattern Profile-Stripping Method for the Quantification of Multiphase Samples » Powder Diffraction, **11** (1), pp.35-39.

- Davis B.L. (1987) « Discussion : Quantitative determination of mineral content of geological samples by x-ray diffraction » *Amer. Mineral.*, **72**, p.438.
- Delsol C. (1995) « Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire » Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Diamond S. (1983) « On the Glass Present in Low-Calcium and in High-Calcium Fly Ashes » *Cement & Concrete Research*, **13**, pp.459-464.
- Diamond S. and Olek J. (1987) « Some properties of contrasting end-member high calcium fly ashes » *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **86**, pp.315-324.
- Dorlot J.M., Baillon J.P. and Masounave J. (1986), *Des Matériaux*, Éditions de l'École Polytechnique de Montréal, 2^e édition.
- Durbetaki A.J. and Quail T.F. (1982) « X-ray Diffraction and Fluorescence in the Analysis of Pharmaceutical Excipients » *Advances in X-Ray Analysis*, **25**, pp.383-388.
- El-Sayed K. and Heiba Z.K. (1994) « Quantitative Phase Analysis from X-ray Powder Diffraction Data Using a Two-stage Method » *Powder Diffraction*, **9** (4), pp.246-249.
- Esteve V., Carda J.M., Reventos M.M. and Amigo J.M. (1997) « Quantitative X-ray Diffraction Phase Analysis of Airborne Particulate Collected by a Cascade Impactor Sampler Using the Rietveld Full-pattern Fitting Method » *Powder Diffraction*, **12** (3), pp.151-154.
- Fletcher A., Phillips D. and Barrow I. (1994) « Determination of Crystalline Silica in Silica Fume » *Talanta*, **41** (10), pp.1663-1668.
- Guinier A, *Théorie et technique de la radiocristallographie* (Paris : Dunod, 1964) pp. 126.
- Hermans P.H. and Weidinger A. (1961) *Text. Res. J.*, **31**, p.558.
- Hill R.J. and Howard C.J. (1987) « Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using Rietveld Method » *Journal of Applied Crystallography*, **20**, pp.467-474.
- Hooton R.D. and Emery J.J. (1983) « Glass content determination and strength development predictions for vitrified blast furnace slag » *Proceedings of the First International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Others Mineral By-Products in Concrete*, SP-79, pp.943-962.
- Hubbard C.R., Evans E.H. and Smith D.K. (1976) « The Reference Intensity Ratio, I/I_c , for Computer Simulated Powder Patterns » *Journal of Applied Crystallography*, **9** (2), pp.169-174.
- Hulett L.D. and Weinberger A.J. (1980) « Some Etching Studies of the Microstructure and Composition of Large Aluminosilicate Particles in Fly Ash from Coal-Burning Power Plants » *American Chemical Society Env. Sci. Tech.*, **14** (8), pp.965-970.
- Husson B. (1991) « Utilisation des cendres volantes à sulfite de calcium dans les bétons hydrauliques » Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Klug H.P., Alexander L.E., *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (New York : John Wiley, 1974).
- James M.R. and Anderson D.P. (1986) « Determination of Crystallinity in Graphite Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites » *Advances in X-Ray Analysis*, **29**, pp.291-303.
- Jinsheng L, Ronghou X., Xiaoqun T. and Nieuwenhuizen C. (1989) « Optimizing the Calculation of Standardless Quantitative Analysis » *Advances in X-Ray Analysis*, **32**, pp.515-522.
- Johnson D.J. (1981) « Crystallinity, Crystallite size and Lattice Perfection in Fibrous Polymers » *Advances in X-Ray Analysis*, **24**, pp.25-36.
- Lapaquellerie Y. (1987) « Utilisation de la Diffractométrie X pour la Détermination des Constituants Amorphes dans les Sédiments Marins (Silice Biogène et Cendres Volcaniques) » *Clay Minerals*, **22**, pp.457-463.
- Matthews J.L., Peiser H.S. and Richards R.B. (1949) « The X-ray Measurement of the Amorphous Content of Polythene Samples » *Acta Crystallographica*, **2**, p.85.
- McCarthy G.J., Johansen D.M. and Steinwand S.J. (1987) « X-ray diffraction analysis of fly ash »

- Advances in X-Ray Analysis, **31**, p.331-342.
- Millet J., Hommey R. and Brivot F. (1977) « Dosage de la phase vitreuse dans les matériaux pouzzolaniques » Bulletin de Liaison du Laboratoire des Ponts et Chaussées, **92**, pp.101-104.
- Murat M. and Driouche M. (1988a) « Chemical Reactivity of Thermally Activated Clay Minerals - Estimation by Dissolution in Hydrofluoric Acid » Cement & Concrete Research, **18**, pp.221-228.
- Murat M. and Arnaud Y. (1988b) « Dissolution d'une Cendre Silico-Alumineuse dans HF dilué. Influence du Broyage » Silicates Industriels, (3-4), pp.43-48.
- Parrish W. and Huang T.C. (1983) « Accuracy and precision of intensities in x-ray polycrystalline diffraction » Advances in X-Ray Analysis, **26**, p.35.
- Pascal P., Calas R. and Wyart J. (1965) Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VIII, Silicium, Masson et Cie.
- Pawley G.S. (1981) « Unit-cell Refinement from Powder Diffraction Scans » Journal of Applied Crystallography, **14**, pp.357-361.
- Pichon H., Gaudon P., Benhassaine A. and Eterradosi O. (1996) « Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques » Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **201**, pp.29-38.
- Pietersen H.S. (1993) « Reactivity of fly ash and slag in cement », Thesis Delft University of Technology.
- Polizzi S., Fagherazzi G., Benedetti A., Battagliarin M. and Asano T. (1990) « A Fitting Method for the Determination of Crystallinity by Means of X-Ray Diffraction » Journal of Applied Crystallography, **23**, pp.359-365.
- Popovic S. and Grzeta-Plenkovic B. (1979) « The Doping Method in Quantitative X-Ray Diffraction Phase Analysis » Journal of Applied Crystallography, **12** (2), pp.205-208.
- Popovic S. and Grzeta-Plenkovic B. (1983) « The Doping Method in Quantitative X-Ray Diffraction Phase Analysis. Addendum » Journal of Applied Crystallography, **16**, pp.505-507.
- Popovic S. and Grzeta B. (1985) « Semiquantitative X-Ray Diffraction Method for Phase Analysis Using Additions of a Foreign Component » Journal of Applied Crystallography, **18**, pp.80-84.
- Post J.E. and Bish D.L. (1989) « Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-ray Diffraction Data » in Modern Powder Diffraction, édité par D.L. Bish et J.E. Post (Mineralogical Society of America, Washington, DC), Reviews in Mineralogy, Vol.20.
- Riello P., Fagherazzi G., Canton P., Clemente D. and Signoretto M. (1995) « Determining the Degree of Crystallinity in Semicrystalline Materials by Means of the Rietveld Analysis » Journal of Applied Crystallography, **28**, pp.121-126.
- Rietveld H.M. (1969) « A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structure » Journal of Applied Crystallography, **2**, pp.65-71.
- Rius J., Plana F. and Palanques A. (1987) « A Standardless X-Ray Diffraction Method for the Quantitative Analysis of Multiple Phase Mixtures » Journal of Applied Crystallography, **20**, pp.457-460.
- Sahores J.J. (1973) « New Improvements in Routine Quantitative Phase Analysis by X-Ray Diffractometry » Advances in X-Ray Analysis, **16**, pp.186-197.
- Schwartz K.B., Cheng J., Reddy V.N., Fone M. and Fisher H.P. (1995) « Crystallinity and Unit Cell Variations in Linear High-Density Polyethylene » Advances in X-Ray Analysis, **38**, pp.495-502.
- Szabo P. (1980) « Optimization of Quantitative X-Ray Diffraction Analysis » Journal of Applied Crystallography, **13** (6), pp.479-485.
- Taylor J.C. and Aldridge L.P. (1993) « Full-profile Rietveld Quantitative XRD Analysis of Portland Cement: Standard XRD Profiles for the Major Phase Tricalcium Silicate (C₃S):

- 3CaO.SiO₂) » Powder Diffraction, **8** (3), pp.138-144.
- Toraya H. (1993) « Applications of Whole-Powder-Pattern Fitting Technique in Materials Characterization » Advances in X-Ray Analysis, **37**, pp.37-47.
- Toraya H. and Tsusaka S. (1995a) « Quantitative Phase Analysis using the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method. I. Solution from Knowledge of Chemical Compositions » Journal of Applied Crystallography, **28**, pp.392-399.
- Toraya H. (1995b) « Quantitative Phase Analysis using the Whole-Powder-Pattern Decomposition Method. II. Solution Using External Standard Materials » Advances in X-Ray Analysis, **38**, pp.69-73.
- Van Roode M., Douglas E. and Hemmings R.T. (1987) « X-Ray Diffraction Measurement of Glass Content in Fly Ashes and Slags » Cement & Concrete Research, **17**, pp.183-197.
- Verdier J. (1998) « Étude des cendres d'incinérations ayant subi différents traitements en vue de leur valorisation dans les matériaux de construction » Mémoire de DEA, INSA de Toulouse.
- Von Dreele R.B. and Cline J.P. (1995) « The Impact of Background Function on High Accuracy Quantitative Rietveld Analysis (QRA): Application to NIST SRMs 676 and 656 » Advances in X-Ray Analysis, **38**, pp.59-68.
- Vonk C.G. and Fagherazzi G. (1983) « The Determination of the Crystallinity in Glass-Ceramic Materials by the Method of Ruland » Journal of Applied Crystallography, **16**, pp.274-276.
- Wims A.M., Myers M.E., Johnson J.L. and Carter J.M. (1986) « Computer Capability for the Determination of Polymer Crystallinity by X-ray Diffraction » Advances in X-Ray Analysis, **29**, pp.281-290.
- Wolfel E.R. (1981) « A New Method for Quantitative X-Ray Analysis of Multiple Mixtures » Journal of Applied Crystallography, **14**, pp.291-296.
- Yang R. (1996) « Crystallinity Determination of Pure Phases Used as Standards for QXDA in Cement Chemistry » Cement & Concrete Research, **26** (9), pp.1451-1461.
- Zangalis K.P. (1991) « A Standardless Method of Quantitative Mineral Analysis Using X-Ray and Chemical Data » Journal of Applied Crystallography, **24**, pp.197-202.
- Zangalis K.P. (1998) « Standardless Quantitative Mineralogical Analysis of Rocks » Powder Diffraction, **13** (2), pp.74-84.
- Zevin L.S. (1977) « A Method of Quantitative Phase Analysis without Standards » Journal of Applied Crystallography, **10** (3), pp.147-150.

Annexe 1 – Coefficients massiques d'absorption

1. Variation des coefficients d'absorption

i) Variation de l'absorption avec la longueur d'onde du rayonnement X (pour un élément donné)

En général, l'absorption μ d'un élément augmente lorsque la longueur d'onde du rayonnement croît. Toutefois, la croissance n'est pas continue et régulière. Il existe en effet des discontinuités dans la courbe d'absorption pour des valeurs de longueurs d'ondes données appelées limites d'absorption (λ_K , λ_L , etc.). Ces discontinuités s'expliquent par le mécanisme de l'effet photoélectrique, non traité dans cette section.

À l'intérieur d'un même domaine de longueur d'onde (entre deux limites d'absorption), le coefficient d'absorption de l'élément varie à peu près comme λ^3 .

ii) Variation de l'absorption avec la nature de l'élément (pour une longueur d'onde donnée)

En général, l'absorption croît avec le nombre atomique de l'élément (Z). Les éléments légers sont peu absorbants (H, C, O, etc.) tandis que les éléments lourds sont très absorbants (Hg, Pb, etc.). Par contre, l'accroissement de l'absorption avec le nombre atomique n'est pas continu (conséquence du phénomène décrit en i). On trouve donc également des discontinuités dans les courbes d'absorptions.

Pour un domaine situé entre deux discontinuités, le coefficient d'absorption est approximativement proportionnel à Z^4 .

2. Détermination des coefficients d'absorption massique

i) Éléments du tableau périodique

Des lois empiriques reliant μ , λ et Z peuvent être utilisées pour calculer des valeurs de coefficients qu'on ne trouve pas dans les tables. L'une de celle-ci est la formule de Bragg-Pierce:

$$\mu = k Z^4 \lambda^3$$

La plupart des appareils de DRX des laboratoires de recherches et d'analyses sont conçus pour utiliser la longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du rayonnement X produit par une anticathode de cuivre (Cu) ou de cobalt (Co). Les coefficients d'absorption massique des trente premiers éléments du tableau périodique qui sont associés à ces longueurs d'onde sont donnés à la figure et au tableau suivants.

ii) Composés chimiques et matériaux contenant plusieurs éléments

Les formules suivantes permettent de déterminer les coefficients d'absorption massique:

Coefficient d'absorption massique d'un composé A_xB_y

$$m = \frac{x \cdot a \cdot m_A + y \cdot b \cdot m_B}{x \cdot a + y \cdot b} \quad (2.12)$$

m Coefficient d'absorption massique du composé A_xB_y
 m_A et m_B Coefficients d'absorption massique des éléments A et B
 x et y Nombre d'atomes des éléments A et B dans la formule chimique du composé
 a et b Poids atomiques des éléments A et B

Coefficient d'absorption massique d'un matériau dont on connaît la composition chimique (composition centésimale en poids)

$$m = \frac{\sum x_i \cdot m_i}{100} \quad (2.13)$$

m Coefficient d'absorption massique du matériau de composition chimique connue
 m_i Coefficients d'absorption massique de l'élément i
 x_i Quantité relative de l'élément i dans matériau

Coefficients massiques d'absorption des éléments (m en cm^2/g)

Raies $K\alpha$ du cuivre et du cobalt

Élément				Élément				Élément			
Z	Symbole	Cu $K\alpha$ 1,542Å	Co $K\alpha$ 1,789Å	Z	Symbole	Cu $K\alpha$ 1,542Å	Co $K\alpha$ 1,789Å	Z	Symbole	Cu $K\alpha$ 1,542Å	Co $K\alpha$ 1,789Å
1	H	0,2	0,2	11	Na	29	46	21	Sc	187	281
2	He	0,2	0,2	12	Mg	40	63	22	Ti	204	305
3	Li	0,4	0,5	13	Al	46	76	23	V	224	336
4	Be	1,0	1,5	14	Si	63	98	24	Cr	249	371
5	B	2,1	3,3	15	P	76	117	25	Mn	272	402
6	C	4,2	6,8	16	S	91	141	26	Fe	300	56
7	N	7,0	11	17	Cl	106	163	27	Co	328	62
8	O	11	18	18	Ar	119	182	28	Ni	48	73
9	F	16	25	19	K	148	225	29	Cu	51	78
10	Ne	22	35	20	Ca	172	260	30	Zn	58	88

Annexe 2 – Principales méthodes de quantification des minéraux cristallisés

1. Méthode de l'étalon interne

Cette méthode consiste à ajouter, dans le matériau à analyser, une quantité connue d'une espèce cristalline (étalon) non contenue dans l'échantillon. On établit alors une relation entre la concentration inconnue x du minéral à doser et le rapport des intensités du minéral et de l'étalon ajouté. Les paramètres de cette relation sont calculés grâce à une courbe d'étalonnage, obtenue à partir de mélanges témoins synthétiques composés de phases pures et d'une quantité constante d'étalon. On peut ainsi évaluer la concentration x du minéral, sans se soucier des effets d'absorption. En effet, le résultat obtenu est indépendant de la nature et de la concentration des phases autres que celle à doser car la méthode supprime l'influence de la composition matricielle.

Pour une concentration donnée d'étalon, le développement des calculs est le suivant: À 1 gramme de mélange contenant $x\%$ du minéral à doser, on ajoute une quantité x_s de l'étalon choisi. Les concentrations deviennent pour la phase et l'étalon :

$$x' = \frac{x}{1 + x_s} \quad \text{et} \quad x_s' = \frac{x_s}{1 + x_s}$$

Les intensités des raies choisies pour le minéral à doser et l'étalon sont obtenues en appliquant l'équation de Klug et Alexander:

$$I' = \frac{K \cdot x'}{r \cdot m'} = \frac{K \cdot x}{r \cdot (1 + x_s) \cdot m'} \quad \text{et} \quad I_s' = \frac{K_s \cdot x_s}{r_s \cdot (1 + x_s) \cdot m'}$$

où m' est le coefficient d'absorption massique du mélange échantillon-étalon, qui dépend des valeurs de x et de x_s .

En effectuant le rapport I'/I_s' et en isolant la concentration inconnue x , on élimine l'effet d'absorption et on obtient l'équation d'une droite de pente m passant par l'origine:

$$x = \frac{K_s \cdot r \cdot x_s}{K \cdot r_s} \cdot \frac{I'}{I_s'} = m \cdot \frac{I'}{I_s'}$$

La concentration x du minéral à doser est donc directement proportionnelle au rapport des intensités du minéral et de l'étalon contenus dans l'échantillon. L'objectif est alors de déterminer la pente m de l'équation en traçant une courbe d'étalonnage $x=f(I'/I_s')$, à partir de mélanges témoins où x est connu et x_s est constant.

Le principal avantage de la méthode est de supprimer l'influence de la composition matricielle de l'échantillon. Néanmoins, cette méthode est longue à mettre en oeuvre et le choix de l'étalon est soumis à certaines restrictions (étalon bien cristallisé, raie aussi proche que possible de celle de la phase à doser, etc.).

2. Méthode de l'étalon externe

La méthode consiste à préparer une série de mélanges contenant la phase à doser en proportion croissante et à noter l'intensité diffractée par cette phase dans chaque mélange, ce qui permet de tracer une courbe d'étalonnage. À partir de cette courbe, il est possible de déterminer, par une simple mesure d'intensité, la concentration inconnue de la phase à doser dans un échantillon.

En équation, l'intensité de la raie du minéral à doser est donnée par

$$I = \frac{K_I \cdot x_I}{r_I \cdot [x_I \cdot (m_I - m_m) + m_m]}$$

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier x_I , la concentration du minéral à doser, dans des mélanges témoin obtenus à partir de phases pures. Notons que dans ces mélanges, il est nécessaire de garder constant le coefficient d'absorption de la matrice m_m (minéraux autres que celui à doser).

La meilleure précision est obtenue lorsque $m_I = m_m$, puisque l'équation est alors celle d'une droite et que les coefficients d'absorption sont toujours constants, peu importe les compositions des mélanges témoin. C'est le cas par exemple du dosage du quartz (SiO_2) dans une matrice composée de silice amorphe (SiO_2). Lorsque les coefficients d'absorption massique sont différents, la courbe d'étalonnage prend une forme concave: vers le haut lorsque $m_I > m_m$ et vers le bas lorsque $m_I < m_m$.

Une variante de la méthode consiste à éliminer le coefficient K_I de l'équation de Klug, dépendant entre autre des conditions de fonctionnement du diffractomètre, en comparant l'intensité I de la raie de diffraction produite par la phase à doser dans l'échantillon étudié, à l'intensité I_o de la même raie émise par la phase pure ($x_I = 1$ et $m_I = m_m$).

$$I = \frac{K_I \cdot x_I}{r_I \cdot [x_I \cdot (m_I - m_m) + m_m]} \quad \text{et} \quad I_o = \frac{K_I}{r_I \cdot m_I}$$

Le rapport des intensités I et I_o est
$$\frac{I}{I_o} = \frac{x_I \cdot m_I}{x_I \cdot (m_I - m_m) + m_m}$$

La courbe $I/I_o = f(x_I)$ peut être construite expérimentalement (variante qui n'apporte pas d'avantage majeur à ce qui a été énoncé précédemment). Elle peut aussi être calculée si on connaît les coefficients d'absorption massique du mélange.

Le principal avantage de la méthode est sa simplicité de mise en oeuvre, puisqu'elle peut se ramener à la mesure d'une seule raie par échantillon. On doit toutefois procéder à la réalisation d'une courbe d'étalonnage. Elle comporte quand même un inconvénient majeur. En effet, la composition élémentaire de l'échantillon analysé ne doit pas s'écarter de celle des mélanges qui ont servi au tracé de la courbe d'étalonnage, afin que l'absorption ne perturbe pas les résultats. Cette condition reste difficile à remplir.

3. Méthode de l'addition généralisée

Cette méthode consiste à comparer les intensités d'une raie du minéral à doser, dans trois poudres différentes: l'échantillon étudié, le minéral pur et un mélange contenant une addition de a gramme de minéral pur par gramme d'échantillon étudié.

En équation, à partir de la relation de Klug:

$$I = \frac{K_I \cdot x_I}{r_I \cdot [x_I \cdot (m_I - m_m) + m_m]}$$

L'ajout de a gramme du minéral pur à l'échantillon ne modifie pas la composition chimique de la matrice (matériaux autres que le minéral à doser). L'intensité diffractée devient alors:

$$I' = \frac{K_I \cdot \frac{x_I + a}{I + a}}{r_I \cdot \left[\frac{x_I + a}{I + a} \cdot (m_I - m_m) + m_m \right]}$$

Les deux équations précédentes permettent d'éliminer m_m et d'exprimer x_I en fonction de quantités mesurables (a , I et I') et de paramètres qui ne sont pas directement accessibles à l'expérience (m_I , r_I et K_I):

$$x_I = a \cdot \frac{\frac{K_I}{r_I \cdot I'} - m_I}{\frac{K_I}{r_I} \cdot \left(\frac{I}{I} - \frac{I}{I'} \right)}$$

Pour éliminer les quantités non mesurables, il suffit d'appliquer l'équation de Klug au minéral pur:

$$I_o = \frac{K_I}{r_I \cdot m_I}$$

La résolution du système permet d'obtenir l'équation de base de la méthode:

$$x = a \cdot \frac{I}{I_o} \cdot \frac{I_o - I'}{I' - I} \quad (2.14)$$

x	Concentration en poids de la phase à doser dans l'échantillon
I	Intensité diffractée par la phase à doser dans l'échantillon
I_o	Intensité diffractée par la phase à doser pure
I'	Intensité diffractée par la phase à doser après ajout de a grammes de cette dernière par gramme d'échantillon

La quantité optimale de a est obtenue lorsque $I' = \sqrt{I \cdot I_o}$ [Alègre (1965)].

Tout comme la méthode de l'étalon interne, le principal avantage de cette technique est de supprimer l'influence de la composition matricielle de l'échantillon. Il est seulement nécessaire que les intensités aient été mesurées dans les mêmes conditions expérimentales (constance de la géométrie et de la puissance générée par l'appareil).

Annexe 3 – Exemples de calcul des teneurs en verre

Cette section a pour but de donner un exemple d'utilisation de chacune des méthodes de dosage de la phase amorphe. Le matériau choisi est le matériau synthétique B, composé de 65% de verre à vitre, 25% de mullite et 10% de quartz, et dont les caractéristiques sont données au *tableau 2.VI*.

TABLEAU 2.VI

Données nécessaires pour les applications numériques
Dosage du verre dans le matériau B

	Coefficients d'absorption		Intensités diffractées ou diffusées				Raies utilisées
			Produits purs		Matériau B		
Verre	m_v	63,9	I_o	5320	I	3720	10 à 60° 2θ Co Kα
Quartz	m_Q	55,2	$I_{Q,100\%}$	1221	I_Q	119	4,26 Å
Mullite	m_M	50,3	$I_{M,100\%}$	647	I_M	133	5,40 Å
Matériau B	m_T	59,6		---			

1. Méthode du rapport des surfaces

Caractéristique

- nécessite un seul diffractogramme

Le dosage de la phase vitreuse s'obtient par la résolution de l'équation suivante :

$$V(\%) \approx \frac{I_v}{I_v + \sum_{\text{minéraux}} SI_i}$$

où $V(\%)$ est la teneur en verre de l'échantillon, I_v est l'intensité (surface) de la bosse de verre, $\sum I_i$ est la somme des intensités de tous les pics du minéral i .

Application numérique

Plage angulaire		Surface		Résultats	
(2θ Co Kα)		Bosses	Raies	Teneur	Erreur
		(Coups*° 2θ)		en verre	relative
4 à 70°	Largeur totale du spectre (analyse de routine)	3720	2267	62%	5%
10 à 60°	Largeur des bosses de diffusion	3687	2090	64%	2%
10 à 45,2°	Largeur de la première bosse	3403	1597	68%	5%

2. Méthode de Zevin

Caractéristiques

- ne nécessite pas d'étalon, de standard ou de minéral pur
- permet de quantifier toutes les phases contenues dans un produit

Besoins

- autant d'échantillons contenant chacun les mêmes phases, à des concentrations variables, qu'il y a de phases (n phases nécessitent n diffractogrammes)
- identification de toutes les phases en présence et connaissance de leur coefficient d'absorption (μ) respectifs.

Pour le dosage d'un seul matériau, il suffit de fabriquer des échantillons contenant chacun un ajout d'un des minéraux présents dans le matériau.

Ex : le dosage des phases du matériau B (Verre, quartz, mullite) nécessite trois échantillons :

Le matériau B ;

Le matériau B additionné de quartz ;

Le matériau B additionné de mullite.

Le dosage des phases demande le développement de la relation suivante , puis la résolution du système (2.7).

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i \cdot \left(1 - \frac{I_{ij}}{I_{is}} \right) \cdot x_{is} = 0 \\ \sum_{i=1}^n x_{is} = I \end{cases} \quad \text{avec } j = 1, 2, 3$$

Pour trois phases, le système est :

$$\begin{array}{ll} \begin{array}{l} j=1 \\ s=2 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{11}}{I_{12}} \right) \cdot x_{12} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{21}}{I_{22}} \right) \cdot x_{22} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{31}}{I_{32}} \right) \cdot x_{32} = 0 & a \\ \begin{array}{l} j=1 \\ s=3 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{11}}{I_{13}} \right) \cdot x_{13} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{21}}{I_{23}} \right) \cdot x_{23} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{31}}{I_{33}} \right) \cdot x_{33} = 0 & b \\ \begin{array}{l} j=2 \\ s=1 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{12}}{I_{11}} \right) \cdot x_{11} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{22}}{I_{21}} \right) \cdot x_{21} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{32}}{I_{31}} \right) \cdot x_{31} = 0 & c \\ \begin{array}{l} j=2 \\ s=3 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{12}}{I_{13}} \right) \cdot x_{13} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{22}}{I_{23}} \right) \cdot x_{23} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{32}}{I_{33}} \right) \cdot x_{33} = 0 & d \\ \begin{array}{l} j=3 \\ s=1 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{13}}{I_{11}} \right) \cdot x_{11} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{23}}{I_{21}} \right) \cdot x_{21} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{33}}{I_{31}} \right) \cdot x_{31} = 0 & e \\ \begin{array}{l} j=3 \\ s=2 \end{array} & \mathbf{m}_1 \cdot \left(1 - \frac{I_{13}}{I_{12}} \right) \cdot x_{12} + \mathbf{m}_2 \cdot \left(1 - \frac{I_{23}}{I_{22}} \right) \cdot x_{22} + \mathbf{m}_3 \cdot \left(1 - \frac{I_{33}}{I_{32}} \right) \cdot x_{32} = 0 & f \\ & x_{11} + x_{21} + x_{31} = I & g \\ & x_{12} + x_{22} + x_{32} = I & h \\ & x_{13} + x_{23} + x_{33} = I & k \end{array}$$

On peut regrouper ces neuf équations en trois systèmes matriciels de la forme :

$$\begin{bmatrix} C_1 & C_2 & C_3 \\ C_4 & C_5 & C_6 \\ C_7 & C_8 & C_9 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ x_{31} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ I \end{bmatrix}$$

Sa résolution, à l'aide d'un tableur tel qu'Excell, permet de déterminer les concentrations des différents minéraux.

L'exemple ci-dessous montre le dosage des minéraux du matériau B

Méthode de ZEVIN

Système de 3 équations (3 phases, incluant le verre)

Données expérimentales

Matériaux	<i>j</i>	<i>s</i>	Coefficients d'absorption
			Verre Mullite Quartz
Phase 1	Verre	Mélange 1 Mat B	64 50.3 55.2
Phase 2	Mullite	Mélange 2 Mat B + Mullite	
Phase 3	Quartz	Mélange 3 Mat B + Quartz	
		Surface pic ou bosse	
		Mat B	3640 175 120
		Mat B + Mullite	2800 349 85
		Mat B + Quartz	2674 118 417

Résolution des équations

Matrice des équations		Mat B			Mat B + Mullite			Mat B + Quartz		
		$\begin{bmatrix} 14.77 & -50.10 & 16.10 \\ 16.98 & 16.31 & -136.62 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} -19.20 & 25.10 & -22.73 \\ 2.88 & 33.27 & -215.60 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} -23.12 & -24.13 & 39.32 \\ -3.02 & -98.26 & 43.95 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$		
Inverse		$\begin{bmatrix} 0.0153 & 0.0066 & 0.6605 \\ -0.0154 & -0.0001 & 0.2299 \\ 0.0001 & -0.0065 & 0.1096 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} -0.0260 & 0.0050 & 0.4864 \\ 0.0228 & -0.0004 & 0.4393 \\ 0.0032 & -0.0046 & 0.0743 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$			$\begin{bmatrix} -0.0241 & 0.0108 & 0.4751 \\ 0.0080 & -0.0106 & 0.1521 \\ 0.0161 & -0.0002 & 0.3728 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix}$		
Résultats		Mat B		réel	Mat B + Mullite		Mat B + Mullite			
	Verre	0.661		0.65	0.486		0.475			
	Mullite	0.230		0.25	0.439		0.152			
	Quartz	0.110	0.10		0.074		0.373			
		1.000	1.00		1.000		1.000			

3. Méthode par addition

Caractéristique

- peut être directe ou indirecte

Besoins

- connaissance de la composition chimique de l'échantillon, afin d'en déduire le coefficient d'absorption μ .

Détermination directe de la quantité d'amorphe :

- le verre pur est le produit à ajouter à l'échantillon brut.

$$x_v = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(1 + a \frac{m_v}{m_r} \right) - 1} \quad \text{où } \mu_v \text{ et } \mu_r \text{ sont respectivement les coefficients d'absorption du verre et de l'échantillon, les autres paramètres étant définis au tableau 2.VI.}$$

À partir des données du tableau 2.VI et pour une addition de verre de $a=0,37$ gramme par gramme de matériau B (total : 1,37 g d'échantillon), qui donne une intensité de la bosse de verre de 4191 (I'), on calcule une teneur de 64%.

Détermination indirecte de la quantité d'amorphe :

- dosage par différence : $x_v = 1 - \sum x_c$, avec

$$x_c = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(1 + a \frac{m_c}{m_T}\right) - 1} \quad (a)$$

$$x_c = \frac{a}{\frac{I'}{I} \cdot \left(1 + a \cdot \frac{m_c}{m_T} + \sum b \cdot \frac{m_a}{m_T}\right) - 1} \quad (b)$$

selon qu'on ajoute un minéral pur à la fois (a) ou qu'on procède par ajout simultané de tous les minéraux à doser (b).

Dans le cas du matériau B, on a $x_v = I - Sx_c = I - x_Q - x_M$

et $x_v = I - \frac{a_Q}{\frac{I'_Q}{I_Q} \cdot \left(1 + a_Q \frac{m_Q}{m_T}\right) - 1} - \frac{a_M}{\frac{I'_M}{I_M} \cdot \left(1 + a_M \frac{m_M}{m_T}\right) - 1}$ dans le cas (a)

ou $x_v = I - \frac{a_Q}{\frac{I''_Q}{I_Q} \cdot \left(1 + a_Q \frac{m_Q}{m_T} + a_M \frac{m_M}{m_T}\right) - 1} - \frac{a_M}{\frac{I''_M}{I_M} \cdot \left(1 + a_M \frac{m_M}{m_T} + a_Q \frac{m_Q}{m_T}\right) - 1}$ dans le cas (b)

4. Méthode de l'étalon externe simplifiée

Caractéristique

- méthode indirecte

Besoins

- coefficients d'absorption massique de l'échantillon et des minéraux qu'il renferme ainsi que les diffractogrammes de chacun des minéraux purs

La quantité de verre est obtenue par différence :

$$x_{\text{verre}} = I - \sum_{\text{minéraux}} \frac{I_i \cdot m_T}{I_{i,100\%} \cdot m_i}$$

où I_i est l'intensité de la raie du minéral dans l'échantillon à analyser, $I_{i,100\%}$ est l'intensité de la même raie du minéral mesurée sur le diffractogramme du produit pur, μ_T est le coefficient d'absorption massique total de l'échantillon et μ_i est le coefficient d'absorption massique du minéral pur

Pour le matériau B, on a $x_{\text{verre}} = I - \left[\frac{I_Q \cdot m_T}{I_{Q,100\%} \cdot m_Q} + \frac{I_M \cdot m_T}{I_{M,100\%} \cdot m_M} \right]$

À partir des données du tableau 2.VI, on calcule une teneur en verre de 65,1% (10,5% de quartz et 24,4% de mullite).

Chapitre 3

Mesure de la granularité des fines minérales par granulométrie laser

1. INTRODUCTION.....	61
2. CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.....	63
2.1 INTERPRÉTATION D'UNE COURBE GRANULAIRE DE PARTICULES NON SPHÉRIQUES.....	63
2.2 LA GRANULOMÉTRIE LASER.....	64
2.2.1 Généralités.....	64
2.2.1.1 Définitions.....	64
2.2.1.2 Principe de fonctionnement.....	65
2.2.2 Description de l'unité optique.....	65
2.2.3 Calcul des courbes granulaires.....	67
2.3.3.1 La théorie de Mie.....	68
2.3.3.2 L'approximation de Fraunhofer.....	69
3. ERREURS ET IMPRÉCISIONS AFFECTANT LES COURBES GRANULAIRES.....	70
3.1 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....	70
3.2 ERREURS ET IMPRÉCISIONS LIÉES AU MATÉRIAU.....	71
3.2.1 La forme des particules.....	71
3.2.1.1 Morphologie des particules.....	71
3.2.1.2 Irrégularités de surface.....	71
3.2.1.3 Cas concret : le métakaolin.....	71
3.2.2 L'indice de réfraction.....	73
3.2.2.1 Cas des billes de verre.....	73
3.2.2.2 Cas de la fumée de silice.....	76

3.2.3	<i>L'hétérogénéité du matériau</i>	79
3.2.3.1	Hétérogénéités intergranulaires	79
3.2.3.2	Hétérogénéités intragranulaires	80
3.2.3.3	Matériaux polyphasiques : effet d'un indice moyen	81
3.3	ERREURS ET IMPRÉCISIONS LIÉES À L'EXPÉRIMENTATION	81
3.3.1	<i>L'échantillonnage</i>	81
3.3.2	<i>La concentration de matériau utilisée</i>	82
3.4	ERREURS ET IMPRÉCISIONS LIÉES AU CALCUL DE LA COURBE GRANULOMÉTRIQUE	85
3.4.1	<i>Domaines de validité des algorithmes</i>	85
3.4.2	<i>Exemples concrets illustrant les limites de l'approximation de Fraunhofer</i>	88
3.4.2.1	Surestimation des fines particules : effet de la réfraction	88
3.4.2.2	Sous-estimation des fines particules : efficacité de diffusion	91
4.	COMMENT RÉDUIRE (OU ANNULER) LES ERREURS ET IMPRÉCISIONS	93
4.1	PRISE EN COMPTE DES CARACTÉRISTIQUES DU MATÉRIAU	93
4.1.1	<i>La forme des particules</i>	93
	Encadré – Quantification de l'anisotropie des particules irrégulières	94
4.1.2	<i>L'indice de réfraction des matériaux</i>	94
4.1.2.1	Détermination de la partie réelle	95
4.1.2.2	Détermination de la partie imaginaire	96
	i- Méthodes utilisant des poudres en suspension diluées	97
	ii- Méthodes n'utilisant pas des poudres en suspension diluées	101
4.1.2.2	L'indice de réfraction des matériaux hétérogènes	103
4.1.3	<i>Autres caractéristiques des matériaux</i>	104
4.1.3.1	La solubilité du matériau	104
4.1.3.2	L'état d'agglomération	106
4.2	PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES	107
4.2.1	<i>Échantillonnage</i>	107
4.2.2	<i>Concentration du matériau</i>	107
4.3	MODE DE CALCUL (OU CALCUL DE LA COURBE GRANULOMÉTRIQUE)	107
5.	CONCLUSION	110
6.	RÉFÉRENCES	111
	ANNEXE – INDICES DE RÉFRACTION (PARTIE RÉELLE)	115

1. Introduction

Les différentes fines minérales employées dans les matrices cimentaires – ciment, fines et ultrafines minérales en remplacement d'une partie du ciment (fumée de silice, cendres volantes, fines inertes, etc.) - doivent leur utilisation à certaines propriétés telle que leur finesse. La mesure de cette dernière peut s'effectuer par granulométrie, suivant diverses techniques, selon la taille des particules étudiées (figure 3.1) :

- *tamissage,*
- *sédimentométrie,*
- *compteur par variation d'impédance (compteur Coulter),*
- *microscopie optique et électronique (comptage et analyse d'images),*
- *séparation physique (élutriation, centrifugation),*
- *méthodes de diffusion de la lumière (granulométrie laser).*

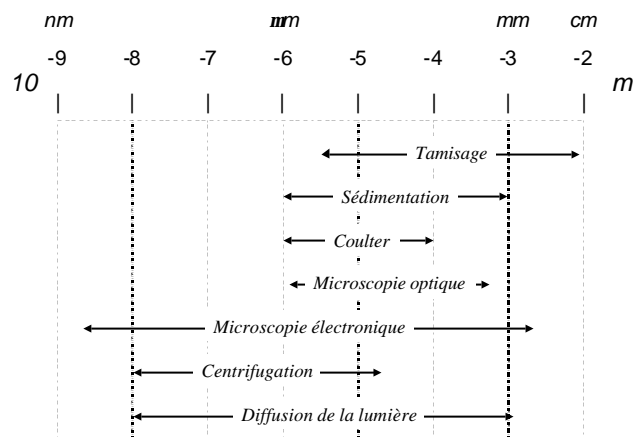


figure 3.1 – Domaines de validité des différentes techniques de granulométrie. [Frisch (1989)]

Ces techniques ne permettent pas toujours de comparer directement entre elles les granularités obtenues car elles reposent sur des définitions différentes de ce qu'est la *dimension* d'une particule. De plus, les phénomènes physiques à l'origine des mesures sont généralement différents [Seville et al (1984), Etzler et al (1995, 1997), Kaye et al (1997)]. Notons toutefois que certains facteurs de conversion peuvent être utilisés pour passer d'une méthode à l'autre [Austin (1998)].

Parmi les techniques énumérées, beaucoup présentent un ou plusieurs inconvénients d'utilisation : temps nécessaire pour effectuer les mesures, reproductibilité, difficulté à évaluer la proportion de particules ayant un diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$, puisque cette dimension représente dans bien des cas la limite de validité de la méthode utilisée.

Le développement et le perfectionnement de la granulométrie laser ont permis de pallier ces inconvénients en assurant une simplicité et une rapidité d'exécution des essais, tout en assurant une bonne reproductibilité des mesures, si bien que cette technique est aujourd'hui l'une des plus employées pour l'étude de la finesse des matériaux divisés.

La granulométrie laser est donc devenue, au fil des ans, d'usage courant dans les laboratoires de génie civil, l'automatisation des appareils permettant à la technique d'être à la portée de n'importe quelle personne sachant utiliser un micro-ordinateur. L'utilisation de l'appareil, même sans aucune connaissance particulière quant à la granulométrie, permet d'obtenir un résultat immédiat et directement exploitable.

Malgré ces avantages apparents, il est nécessaire de se questionner sur la confiance à accorder aux résultats obtenus, chaque fois qu'ils constituent un critère majeur dans la sélection d'une fine minérale préférentiellement à une autre (critère décisionnel), ou dans l'explication du comportement de la fine dans une matrice cimentaire (critère explicatif).

Le but de ce chapitre est d'expliquer les bases théoriques et pratiques de la granulométrie laser, puis de montrer que, derrière l'opération simple de mesure, se cachent des subtilités d'utilisation nous obligeant à prendre en compte des paramètres tels le modèle mathématique utilisé ainsi que certaines propriétés physiques des poudres à caractériser. Des cas pratiques sont énoncés, permettant d'évaluer les erreurs possibles d'interprétation, par exemple le calcul de populations de grains fictifs, qui n'existent pas réellement. Enfin, un aperçu des précautions à prendre sera donné et des amorces de solution seront suggérées, permettant ainsi d'augmenter la confiance accordée à une mesure.

Nous pensons que le contenu de ce chapitre, quoiqu'il soit d'un intérêt général pour tous les utilisateurs de granulomètre laser, concerne particulièrement ceux qui utilisent l'appareil comme un outil de recherche, afin de déterminer les paramètres réels caractérisant le produit, que ce soit les diamètres moyen, minimum ou maximum. Il ne concerne que dans une faible mesure les utilisateurs qui s'intéressent à des résultats comparatifs (tels que les contrôles de fabrication) ou pour ceux qui utilisent cette technique dans le but d'avoir seulement une approximation de la granularité du matériau.

2. Considérations théoriques

2.1 Interprétation d'une courbe granulaire de particules non sphériques

La taille d'une particule élémentaire de forme sphérique peut être représentée par un paramètre unique : son diamètre. Pour les particules de forme irrégulière, on utilise généralement le concept de diamètre associé à une sphère équivalente. Or, cette grandeur est variable suivant le critère d'équivalence choisi (figure 3.2). Dans le cas de la granulométrie laser, la dimension mesurée est le diamètre équivalent de la sphère (D_v) ayant le même volume que la particule.

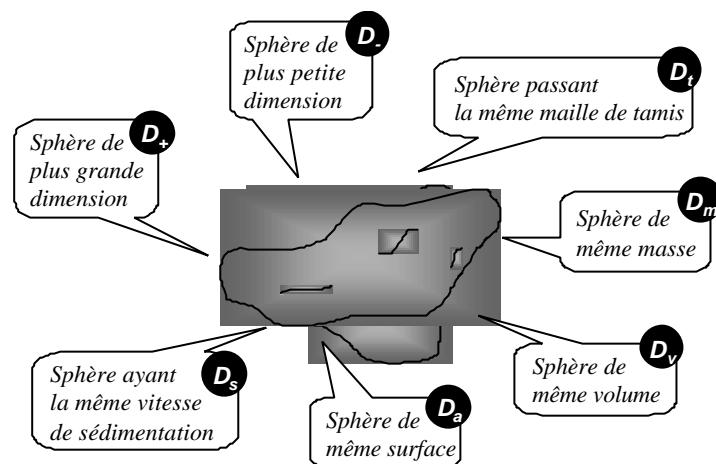


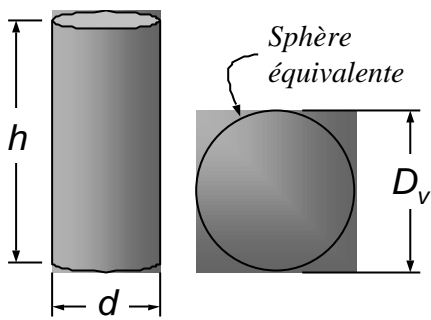
figure 3.2 – Les différents diamètres de la sphère équivalente à une particule de forme irrégulière.

Si on étudie une particule de forme cylindrique (tableau 3.1), on remarque que, lorsque le diamètre du cylindre est constant et que sa hauteur varie largement, mais de façon réaliste, entre deux extrêmes (élancement compris entre 10^{-2} et 20 pour simuler le passage des feuillets aux fibres, en passant par les grains compacts), le diamètre de la sphère équivalente varie moins par rapport à l'élancement et qu'il s'éloigne grandement, dans les cas extrêmes, du diamètre du cylindre. Par exemple, dans le cas d'une population de particules monodisperse composées de disques plats d'élancement 0,01, le granulomètre laser donne un diamètre quatre fois plus petit que le diamètre réel du matériau.

La caractérisation de la dimension des particules irrégulières soulève donc une problématique importante, puisqu'il devient parfois impossible d'utiliser une seule valeur représentative du matériau réel. On doit donc porter une attention particulière à l'interprétation d'une courbe granulométrique d'un matériau ayant des particules non sphériques.

TABLEAU 3.I

**Diamètres des sphères équivalentes
aux volumes de cylindres de différentes tailles**



Taille du cylindre <i>h</i>	<i>d</i>	Élancement (<i>h/d</i>)	Sphère <i>D_v</i>	Matériau équivalent
0,2	20	0,01	4,9	Feuillet
2	20	0,1	10,6	
4	20	0,2	13,4	
10	20	0,5	18,2	
20	20	1	22,9	Grain compact
40	20	2	28,8	
100	20	5	39,1	
200	20	10	49,3	Fibre
400	20	20	62,1	

2.2 La granulométrie laser

2.2.1 Généralités

2.2.1.1 Définitions

La granulométrie laser s'appuie sur le phénomène de diffusion (et plus particulièrement de diffraction) de la lumière. La diffusion d'un rayon lumineux (en anglais *light scattering*) est un terme général traduisant sa déviation, due à plusieurs phénomènes qu'il faut préciser.

Réflexion : c'est la déviation d'un rayon lumineux qui rencontre un corps interposé (retour vers le milieu de propagation initial).

Réfraction : c'est la déviation d'un rayon lumineux qui franchit la surface de séparation de deux milieux où la vitesse de propagation est différente (propagation dans un milieu différent du milieu initial).

Diffraction : c'est un phénomène de déviation (généralement observable par l'apparition de franges sur un écran) qui se produit lorsqu'un rayon lumineux passe près d'un corps.

La diffusion de la lumière est souvent accompagnée d'un autre phénomène appelé l'absorption. Une feuille d'arbre paraît verte parce qu'elle diffuse plus facilement la lumière verte que la lumière des autres longueurs d'onde, ces dernières étant plutôt absorbées.

La diffusion et l'absorption ont en commun l'atténuation d'un faisceau primaire traversant un milieu. Cette atténuation est une perte d'énergie et elle est généralement appelée l'extinction : *Extinction = Diffusion + Absorption*.

2.2.1.2 Principe de fonctionnement

La granulométrie laser est une technique de mesure globale, c'est-à-dire que les mesures ne sont pas effectuées sur des grains individuels, mais sur une population entière de particules. Son principe de fonctionnement se divise en deux étapes. D'une part, l'unité optique de l'appareil effectue une mesure consistant à capturer l'image de diffusion créée par les particules. D'autre part, en utilisant les théories de diffusion de la lumière, l'ordinateur calcule des images de diffusion, en fonction de plusieurs distributions théoriques de la taille des particules, puis il ajuste les images mesurées et calculées par la méthode des moindres carrés.

2.2.2 Description de l'unité optique

Tel qu'illustré à la *figure 3.3*, un faisceau de lumière monochromatique, habituellement émis à partir d'un laser hélium-néon ($\lambda=0,6328\mu\text{m}$), est d'abord traité par un système optique composé de plusieurs lentilles, pour ensuite être dirigé à travers une cellule contenant les particules à analyser. Une partie de l'énergie du faisceau incident est diffractée par les particules, préalablement dispersées dans un milieu liquide ou gazeux (eau, solvant organique, air, etc.). La lumière diffractée est alors reçue par une lentille de Fourier, qui renvoie et focalise l'image sur un écran composé de photodétecteurs, la lumière non diffractée étant quant à elle focalisée au centre de l'écran.

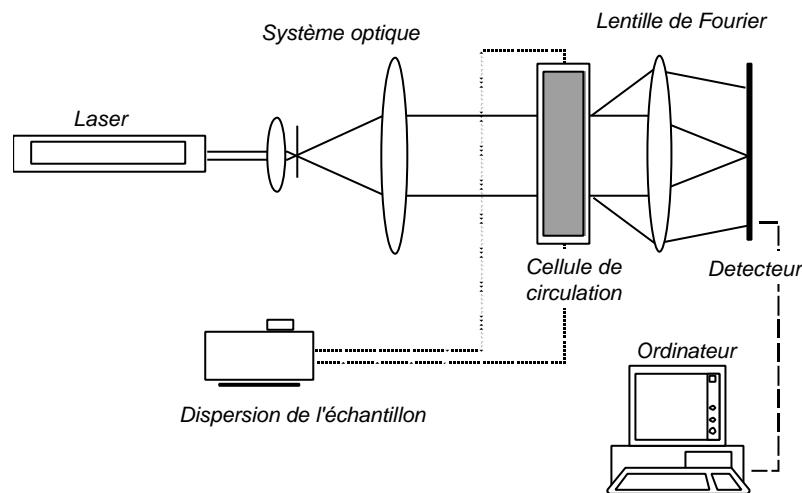


figure 3.3 - Schéma simplifié d'un granulomètre laser.

Les détecteurs convertissent l'énergie lumineuse en signaux électriques, qui sont par la suite traités par un ordinateur. Notons que la lentille de Fourier focalise les anneaux de diffraction des particules de même taille à un même endroit du détecteur, indépendamment de la position des particules dans le faisceau lumineux (*figure 3.4*).

L'image obtenue sur l'écran, représentant la répartition de l'énergie diffractée, forme une série d'anneaux lumineux concentriques, dont les intensités sont proportionnelles à la quantité de particules alors que les diamètres sont liés à la dimension des grains.

L'intensité de la lumière diffusée par une particule $I(q)$, pour un certain angle q , est donnée par la relation (3.1), issue de la théorie générale de Mie [Van de Hulst (1957)].

$$I(q) = \frac{I_o \cdot (i_1 + i_2)}{2k^2 r^2} \quad (3.1)$$

où I_o est l'intensité du faisceau incident, $k=2\pi/\lambda$ (λ est la longueur d'onde du faisceau lumineux), r est la distance entre la particule et le point d'observation et i_1 et i_2 sont les fonctions d'intensité de la lumière, respectivement de polarisation perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion.

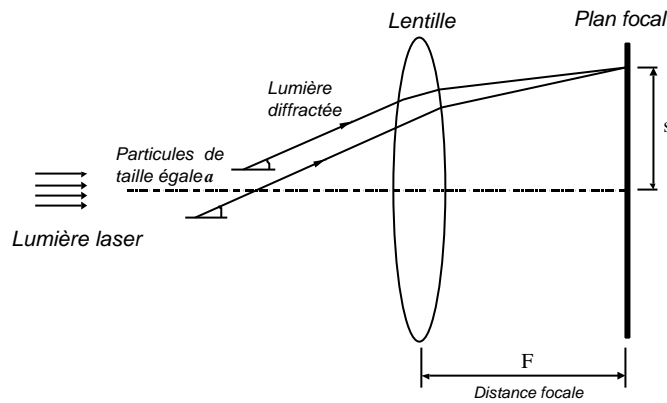


figure 3.4 - Deux particules sphériques de taille égale exposées à un faisceau de lumière monochromatique.

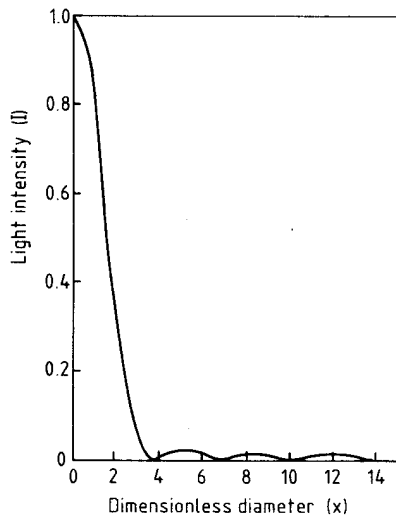


figure 3.5 - distribution de l'intensité de diffusion, d'après [De Boer et al (1987)]

Les fonctions i_1 et i_2 dépendent du paramètre adimensionnel $a=pa/\lambda$ (d est le diamètre de la particule), de l'angle q et de l'indice de réfraction N de la particule [Van de Hulst (1957), Zhang et al (1992)].

L'intensité lumineuse est généralement représentée en fonction du nombre adimensionnel x (relation (3.2)) et, dans le cas simple où on ne considère qu'une seule particule de rayon a , la distribution de l'intensité de diffusion prend une allure semblable à celle donnée à la figure 3.5.

$$x = \frac{2\pi a s}{\lambda F} \quad (3.2)$$

où a est le rayon de la particule, s est la distance radiale, dans le plan de détection, mesurée à partir de l'axe du rayon incident, et F est la distance focale de la lentille de Fourier.

Pratiquement, dans le cas des particules grossières ($>10\mu\text{m}$), l'intensité diffusée est maximum pour $x=1,357$ [Gabas et al (1994), Brown et al (1991), Zhang et al (1992)]. Ainsi, pour une configuration d'appareil donnée (I et F fixés), on obtient une relation où la taille des particules a est inversement proportionnelle à la distance s (relation (3.3)).

$$a = \frac{K}{s} \text{ si l'on pose } K = \frac{1,357 I F}{2p} \quad (3.3)$$

Cela se traduit, comme le montre la *figure 3.6*, que les anneaux de diffraction les plus petits correspondent aux particules les plus grosses.

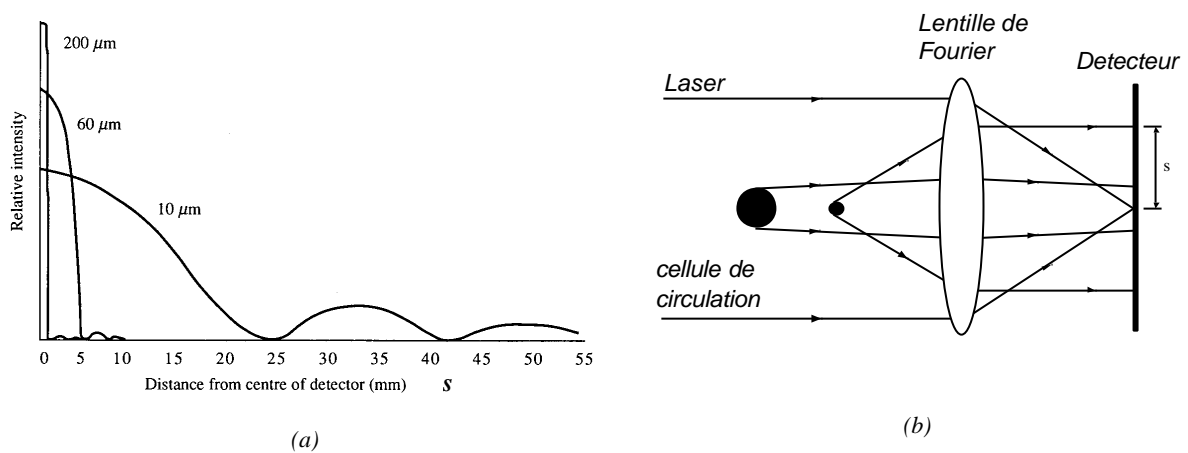


figure 3.6 – (a) Intensité lumineuse diffusée par des particules de différentes tailles, en fonction de la distance s du centre du détecteur. [d'après Hunter (1993)]

(b) Illustration simplifiée de la diffraction des particules

2.2.3 Calcul des courbes granulaires

La détermination de la granularité des particules est obtenue en calant l'image de diffusion observée avec une image calculée par l'application d'un modèle mathématique. Ces modèles s'appuient sur des théories optiques analytiques : Mie, Rayleigh, Fraunhofer, Rayleigh-Gans, etc. Ces théories sont décrites en détail dans des livres classiques tels que celui de Van de Hulst (1957).

Parmi ces théories, deux sont généralement utilisées dans le domaine de la granulométrie laser : la théorie complète de Mie (1908) et une de ses approximations, le modèle de Fraunhofer (1817).

2.3.3.1 La théorie de Mie

La théorie générale permettant de calculer la granularité d'un matériau divisé à partir de sa figure de diffraction, est attribuable à Gustave Mie (1908). Ce dernier a établi une solution exacte des équations de Maxwell, dans les cas où la lumière incidente est monochromatique, où le milieu est transparent et ne présente pas d'absorption, et où les particules sont sphériques, homogènes, isotropes et d'indice de réfraction connu [Van de Hulst (1957)].

Dans son calcul, cet algorithme considère, en plus de la partie diffractée, les composantes réfléchies et réfractées de la lumière. Les expressions obtenues lors de la conversion des répartitions d'énergie diffusée sont alors fonction d'une part de la taille des particules et, d'autre part, des propriétés optiques du matériau. La connaissance des propriétés optiques (indice de réfraction et absorption) est donc nécessaire pour le calcul des courbes granulaires. Elles sont représentées par les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe du matériau, défini par :

$$N = n - ik$$

où n est la partie réelle, dépendant de la nature du matériau puisqu'elle caractérise le rapport des vitesses de la lumière entre le matériau composant la particule traversée et le vide. La partie imaginaire, k , représente l'absorption du faisceau de lumière par la particule traversée. Elle dépend également de la nature du matériau, mais aussi de sa pureté.

Comme le montre la *figure 3.7*, l'utilisation de la théorie de Mie permet de calculer une image de diffusion s'approchant très bien de celle obtenue expérimentalement. Par contre, la résolution des équations du modèle se fait analytiquement et elle est complexe : c'est ce qui explique l'existence d'approximations permettant de simplifier les calculs.

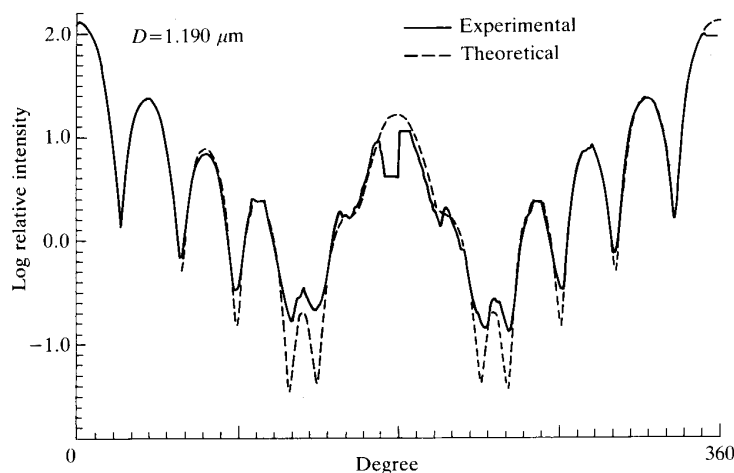


figure 3.7 – Comparaison des données expérimentales de diffusion avec celles calculées par la théorie de Mie, pour des sphères de polystyrène de diamètre $d=1,19\mu\text{m}$. [d'après Marshall et al (1976), cité par Hunter (1993)]

2.3.3.2 L'approximation de Fraunhofer

Jusqu'à récemment, avant le développement des capacités informatiques, les moyens de calcul étaient encore limités, ce qui rendait difficile l'emploi de modèles complexes tel que celui développé à partir de la théorie de Mie. C'est pourquoi le modèle généralement utilisé dans les premiers appareils utilisant le principe de diffraction de la lumière fut celui de Fraunhofer.

Ce modèle, qu'on retrouve sur les premiers granulomètres laser et fréquemment sur d'autres encore en usage dans beaucoup d'appareils de laboratoire, implique des simplifications importantes de la théorie de Mie, ce qui permet de réduire le temps et la complexité des calculs. Il est applicable pour la diffraction simple de la lumière et, selon cet algorithme, les particules sont considérées comme des disques plats et opaques. Il ne nécessite donc pas la connaissance de la nature du matériau, ni de ses propriétés optiques.

La limite de validité du modèle de Fraunhofer, sous laquelle les erreurs peuvent parfois atteindre jusqu'à quelques dizaines de pour-cent, se situe aux alentours de 5 à 6 μm pour les matériaux courants. Elle peut même aller jusqu'à plus de 10 μm pour certains matériaux tels les verres.

3. Erreurs et imprécisions affectant les courbes granulaires

La validité des résultats d'analyse par granulométrie laser est généralement affectée par différents aléas liés à la nature du matériau, à la mesure ou au calcul des courbes granulaires. Les principales sources d'erreurs et d'imprécisions, en grande partie causées par les différents écarts pris par rapport aux hypothèses de base de la méthode, sont recensées au *tableau 3.II* :

TABLEAU 3.II

Principales sources d'erreurs et d'imprécisions affectant la granularité d'un matériau	
<i>Matériau</i>	<ul style="list-style-type: none"> - La forme des particules - L'estimation des propriétés optiques du matériau - L'hétérogénéité du matériau - La solubilité du matériau - L'état physique du matériau, observé par le degré d'agglomération des particules élémentaires
<i>Expérimentation</i>	<ul style="list-style-type: none"> - L'échantillonnage (représentativité du matériau) - La quantité analysée (concentration)
<i>Calcul de la granularité</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Le choix du modèle mathématique

Une étude expérimentale, présentée dans les sections suivantes, a été menée dans le but de préciser l'influence et l'importance de ces paramètres sur la détermination de la granularité d'un matériau.

3.1 Procédure expérimentale

L'appareil utilisé pour effectuer les essais est caractérisé par une plage de mesure qui s'étend de 0,05 à 900 μ m. Les mesures sont effectuées dans un volume total d'un litre, le fluide porteur utilisé étant habituellement l'eau, sauf dans certains cas particuliers, où une solubilisation est à éviter (par exemple, le ciment est analysé dans le méthanol). Les ultrasons constituent un moyen simple de désagglomération des particules, mais l'utilisation d'un dispersant, tel que l'hexamétaphosphate de sodium ou un superplastifiant pour ciment, est quelquefois nécessaire pour parfaire la dispersion. Il faut, dans ce dernier cas, s'assurer que le produit n'absorbe que faiblement la lumière à la longueur d'onde utilisée.

Les mesures de granularité, effectuées sur une masse connue de poudre, variable selon l'échantillon (obscurisation réglée de façon à éviter la diffusion multiple de la lumière § 3.3.2), sont répétées toutes les minutes jusqu'à l'obtention d'une courbe stable dans le temps.

3.2 Erreurs et imprécisions liées au matériau

3.2.1 La forme des particules

Les modèles mathématiques, issus de la théorie de Mie ou de l'approximation de Fraunhofer, établissent les courbes granulaires à partir de diagrammes de diffusion produits par des particules sphériques et sans défaut. Or, ce type de matériau est rare car les particules présentent le plus souvent des morphologies variables et des irrégularités de surface. Ces deux paramètres de forme influencent la diffusion de la lumière et, par le fait même, les courbes granulaires calculées (à cause de l'hypothèse de sphéricité).

3.2.1.1 Morphologie des particules

Plusieurs études ont montré que la morphologie des particules a une grande influence sur l'image de diffusion expérimentale obtenue [Gabas et al (1994), Endoh et al (1998)]. Ainsi, les particules ayant des formes complexes (non sphériques) produisent des images de diffusion contenant des rayons lumineux diffusés sur de larges angles [Seville et al (1984), Etzler et al (1995)], ce qui a pour conséquence de modifier la courbe granulométrique du matériau [Ferreira et al (1993), Naito et al (1998)], en général dans le sens de surestimer le volume de particules fines.

De plus, il est quelquefois remarqué que certaines particules, de type oblongues ou cylindriques, ont tendance à s'aligner dans le sens de l'écoulement lorsqu'elles passent devant le faisceau lumineux [Naito et al (1998), Gabas et al (1994)] : il semble que ce phénomène ait pour conséquence l'élargissement de l'étendue granulaire mesuré des particules [Naito et al (1998)].

3.2.1.2 Irrégularités de surface

Kaye (1981) a montré que les défauts de surface des particules produisent de la diffusion aux grands angles, ce qui peut entraîner, comme c'est le cas pour les particules non sphériques, l'apparition de particules fines virtuelles. Ces irrégularités de surface peuvent également causer des pertes d'intensité du faisceau lumineux, par différents effets de réflexion, de réfraction et d'absorption.

3.2.1.3 Cas concret : le métakaolin

Dans le domaine cimentaire, à l'exception des fumées de silice (*FS*) et des cendres volantes (*CV*), qui présentent une grande proportion de particules sphériques (quoique les *CV* soient des matériaux très hétérogènes), la plupart des matériaux courants sont composés de particules de formes irrégulières : c'est le cas, par exemple, du ciment et de plusieurs additions minérales comme les fines calcaires et quartzeuses, ainsi que les métakaolins.

La figure 3.8 montre la morphologie du métakaolin (MK) et une granularité typique est donnée à la figure 3.9. Si on modélise les plaquettes de MK par des disques d'élancements variables, on constate alors, comme le montre la figure 3.10, que pour un diamètre équivalent moyen (D_v) de $4,2\mu\text{m}$, le diamètre réel des plaquettes (d) varie de plusieurs ordres de grandeur ($d=17\mu\text{m}$ pour $h/d=0,01$). Cet écart prend une grande importance dans le cas où on tente, par exemple, de relier la dimension des particules à la surface spécifique calculée par granulométrie ou aux propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment.

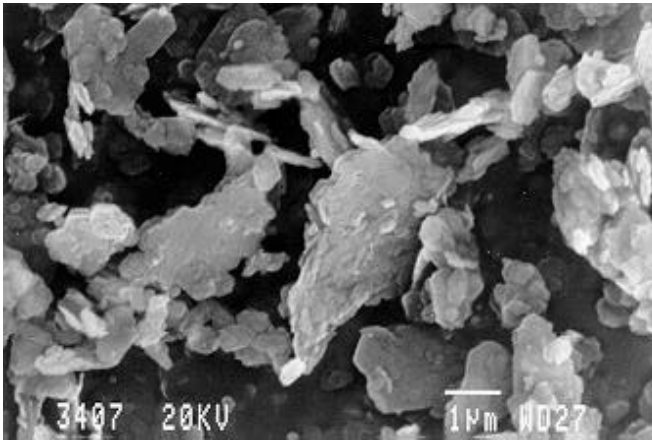


figure 3.8 – Morphologie des particules les plus fines d'un métakaolin, observée au microscope électronique à balayage.

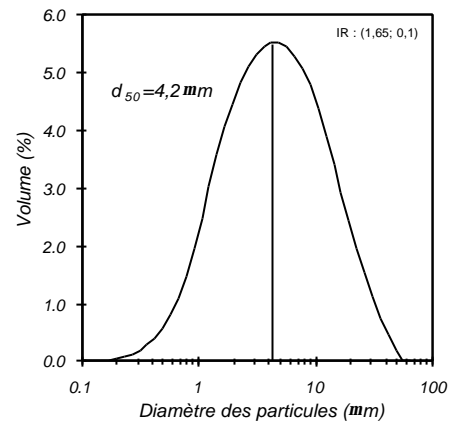


figure 3.9 – Granularité d'un métakaolin mesurée par granulométrie laser.

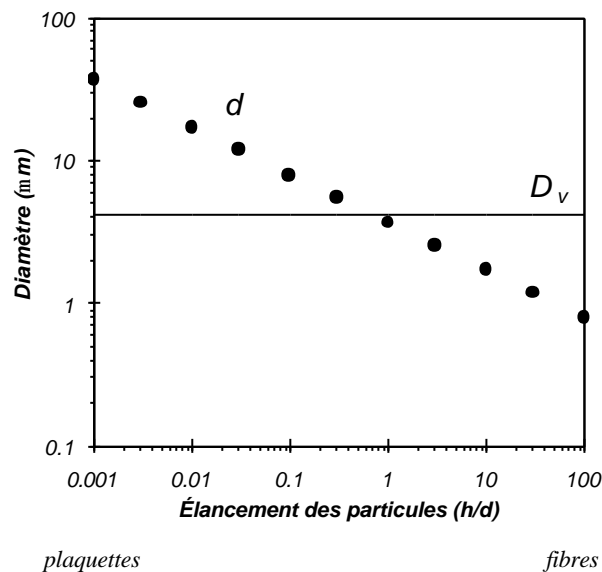


figure 3.10 – Variation du diamètre de particules cylindriques (d) d'élancements (h/d) variables, ayant le même volume que des sphères équivalentes ($D_v=4,2\mu\text{m}$).

3.2.2 L'indice de réfraction

Dans certains cas, qui seront discutés plus loin (§ 3.4), il est préférable d'utiliser la théorie de Mie, plutôt que l'approximation de Fraunhofer. Or, la théorie de Mie nécessite, pour l'interprétation des mesures d'intensités de la lumière diffractée, la connaissance de l'indice de réfraction complexe du matériau. Rappelons que cet indice est formé d'une partie réelle, représentant le rapport des vitesses de la lumière entre le matériau composant la particule traversée et le vide, et d'une partie imaginaire, caractéristique de l'absorption du faisceau de lumière par la particule traversée.

La détermination de l'indice du matériau peut être, comme nous le verrons plus loin, une opération simple ou complexe, dépendant de la nature et de l'hétérogénéité du matériau (§ 4.1.2). Elle représente néanmoins une étape importante puisque de cet indice dépend la validité de la courbe granulaire calculée. Ainsi, comme l'ont relevé certains auteurs, l'utilisation d'une valeur erronée de l'indice de réfraction peut s'avérer aussi catastrophique que peut l'être celle du modèle de Fraunhofer (§ 3.4). De Leeuw et al (1987) ont observé des différences non négligeables sur les intensités diffusées aux grands angles (caractéristiques des particules fines) en fonction de la variation des indices de réfraction, parties réelle et complexe. Roy et al (1990) et Kusters et al (1991) ont obtenu le même type de résultats, en faisant varier l'indice réel entre $m=1,1$ et $m=1,3$ ($m=n_s/n_f$). Enfin, Zhang et al (1992) ont obtenu des erreurs de 10% et plus sur le diamètre moyen calculé lorsqu'ils ont fait varier la partie réelle de l'indice de réfraction.

3.2.2.1 Cas des billes de verre

Étudions le cas classique de billes de verre transparentes, d'étendue granulaire variant entre environ 10 et 70 μm , et dont le diamètre moyen, garanti par le fabricant, est de 33 μm (figure 3.11). La granularité réelle de ce matériau, en considérant un indice réel de 1,53 et un indice imaginaire de 0,0, est donnée à la figure 3.12.

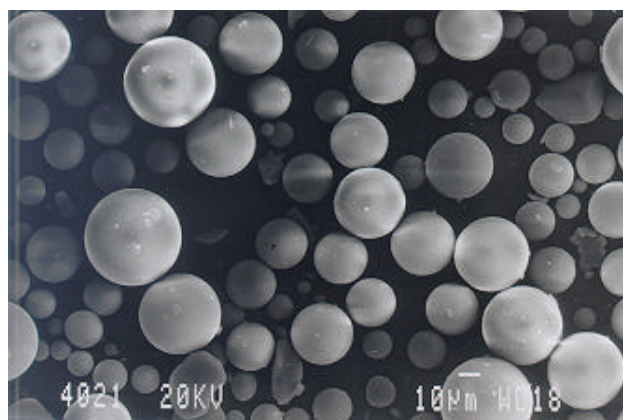


figure 3.11 – Morphologie de billes de verre étalon, observées au microscope électronique à balayage (MEB). Le diamètre moyen garanti est de 33 μm (répartition volumique).

L'effet d'un mauvais choix de l'indice de réfraction, partie réelle et partie complexe, est illustré à la *figure 3.13*. On remarque que la variation (augmentation ou diminution) de la partie réelle de l'indice de réfraction entraîne une mauvaise correction de la partie réfractée du faisceau lumineux, provoquant la création de populations de particules virtuelles, qui n'existent pas vraiment (§ 3.4.2.1). L'accroissement de la partie complexe de l'indice de réfraction, synonyme d'une augmentation de l'absorption, entraîne le même effet. Dans ce dernier cas, on simule l'opacité des particules et la correction à apporter entre l'image de diffraction mesurée et celle calculée par le modèle est de plus en plus faible. On suppose que les particules absorbent une partie de la lumière alors que ce n'est pas le cas.

Un mauvais choix d'indice entraîne donc les mêmes effets que l'utilisation du modèle de Fraunhofer (*figure 3.26*, § 3.4.2.1), à savoir l'apparition de particules fines qui n'existent pas dans l'échantillon.

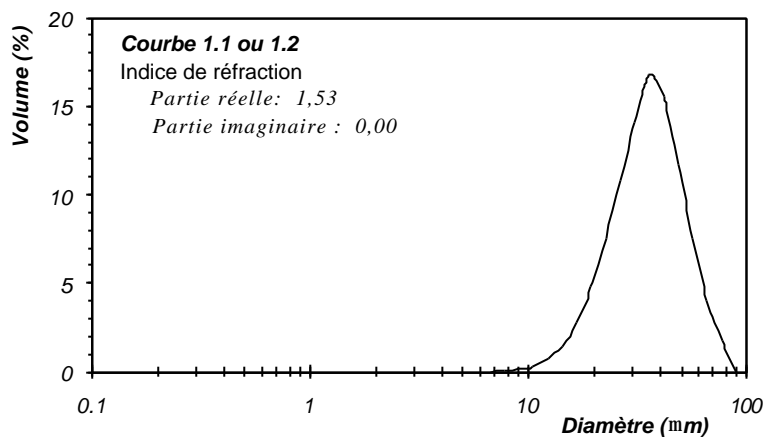
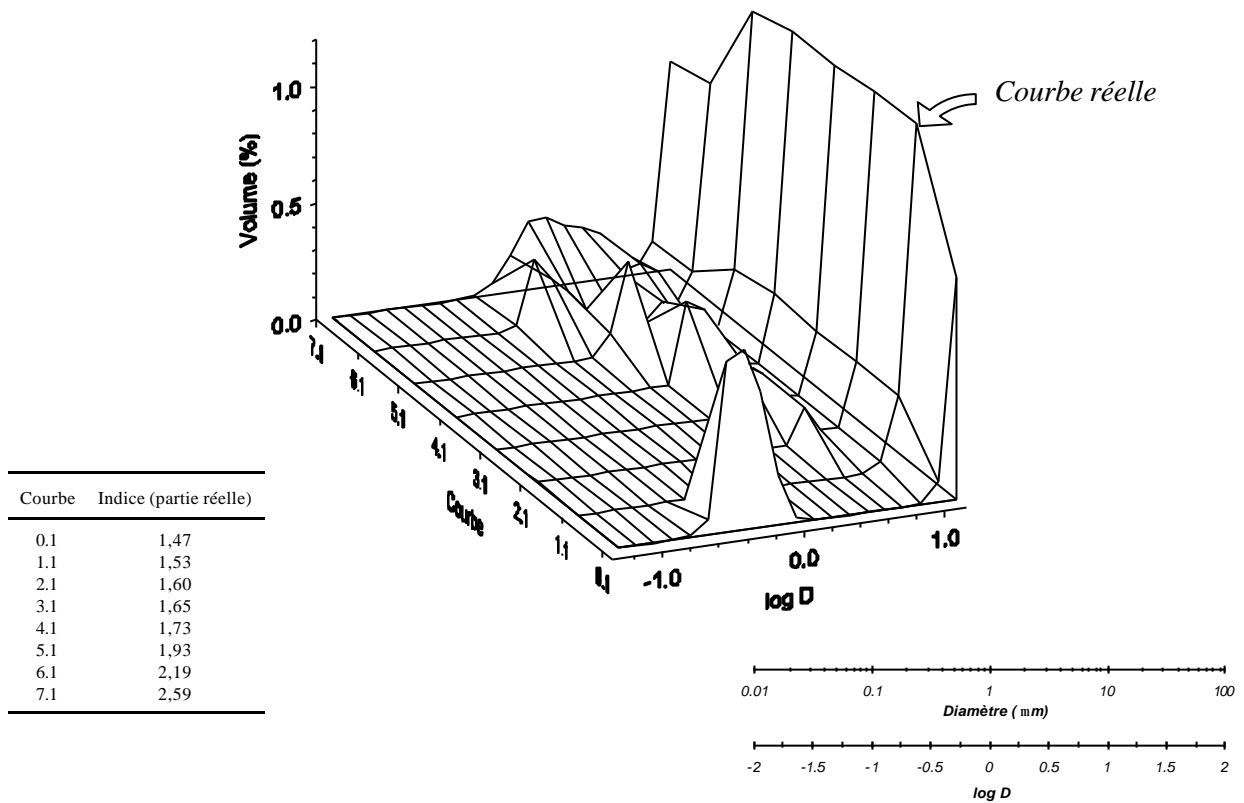


figure 3.12 – Granularité réelle des billes de verre, calculée avec la théorie de Mie.

(a) Variation de la partie réelle de l'indice de réfraction (partie imaginaire : 0,0)



(b) Variation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction (partie réelle : 1,53)

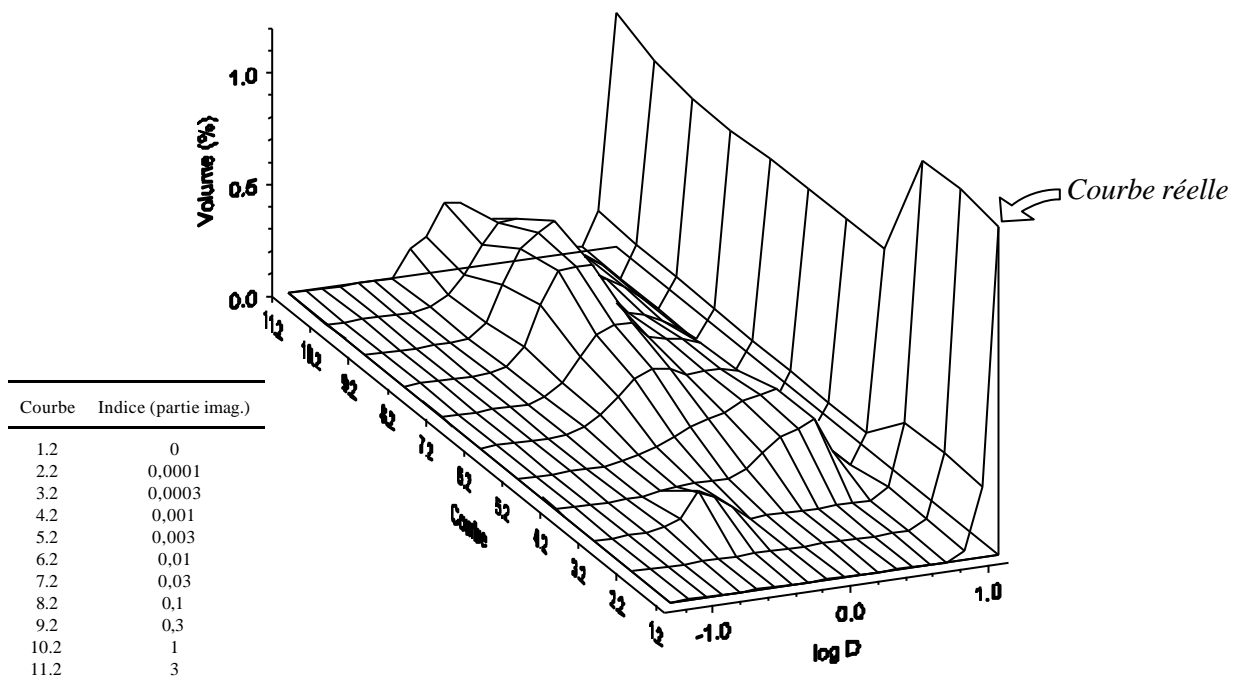


figure 3.13 – Influence de la valeur de la partie réelle (a) et de la partie imaginaire (b) de l'indice de réfraction sur l'importance des populations fictives de billes de verre.

3.2.2.2 Cas de la fumée de silice

L'exemple précédent traite d'un matériau de laboratoire (billes de verre). Nous proposons un deuxième exemple, concernant un produit souvent utilisé dans les bétons : la fumée de silice. La *figure 3.14* illustre l'effet de l'évolution des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction pour le calcul de la granularité d'un slurry de fumée de silice, dont la majorité des particules sont désagglomérées. Des variations importantes sont observées quant à l'allure générale des courbes, ce qui montre encore une fois les conséquences liées au choix des paramètres optiques. La *figure 3.15* illustre de façon quantitative les effets des différents indices, l'augmentation de l'un et l'autre ayant tendance à entraîner une sous-évaluation des fines particules (en quantité et en diamètre moyen). L'utilisation du modèle de Fraunhofer produit le même résultat, mais de façon beaucoup plus importante.

On remarque également qu'une faible variation de la partie réelle autour de sa valeur réaliste (1,53) conduit à des modifications importantes de la courbe et de ses paramètres caractéristiques (*figure 3.15* et *figure 3.16a*). Il devient ainsi difficile de sortir de la fourchette d'indices 1,50-1,55 sans modifier significativement la granularité calculée.

L'effet de la partie imaginaire reste, pour cet exemple, beaucoup moins important. En effet, il semble qu'un choix d'indice compris entre 0 et 0,003 (matériau transparent ou presque transparent) donne des résultats semblables, autant du point de vue de l'allure des courbes (*figure 3.14* et *figure 3.16b*) que de leurs paramètres caractéristiques (*figure 3.15*, où $d_{50} = 0,30 \pm 0,01 \text{ } \mu\text{m}$ et $V_{<1\mu\text{m}} = 84 \pm 1\%$). Par contre, les indices supérieurs à 0,01 (se rapprochant de l'opacité) modifient grandement les granularités calculées. Pour le cas de la fumée de silice, une faible absorption est représentative de la réalité physique.

Le choix des indices est donc une opération délicate et il peut mener à des erreurs importantes d'interprétation lorsqu'il n'est pas fait correctement. La difficulté pour la plupart des matériaux réels est d'évaluer de façon réaliste leurs paramètres optiques. En effet, dans le cas des matériaux vitreux comme la fumée de silice, les données de la littérature donnent une plage d'indices réels compris entre 1,47 et 1,62 (voir l'annexe à la fin de ce chapitre), ce qui représente une précision nettement insuffisante pour ce matériau (*figure 3.14*). L'évaluation des propriétés optiques des matériaux sera traitée plus en détails plus loin (§ 4.1.2).

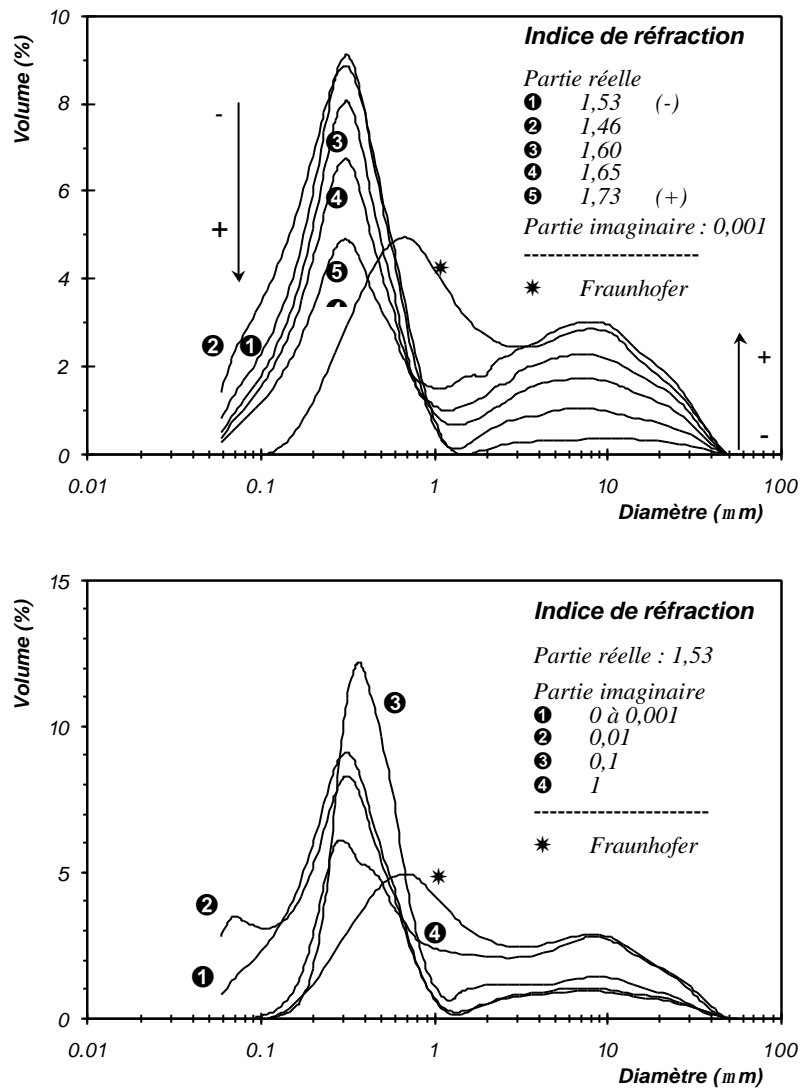


figure 3.14 – Évolution des courbes granulométriques d'un slurry de fumée de silice calculées avec la théorie de Mie, en fonction de différents indices de réfraction (a) réels et (b) imaginaires. Comparaison avec la courbe calculée avec l'approximation de Fraunhofer. La granularité la plus réaliste est donnée par la courbe 1.

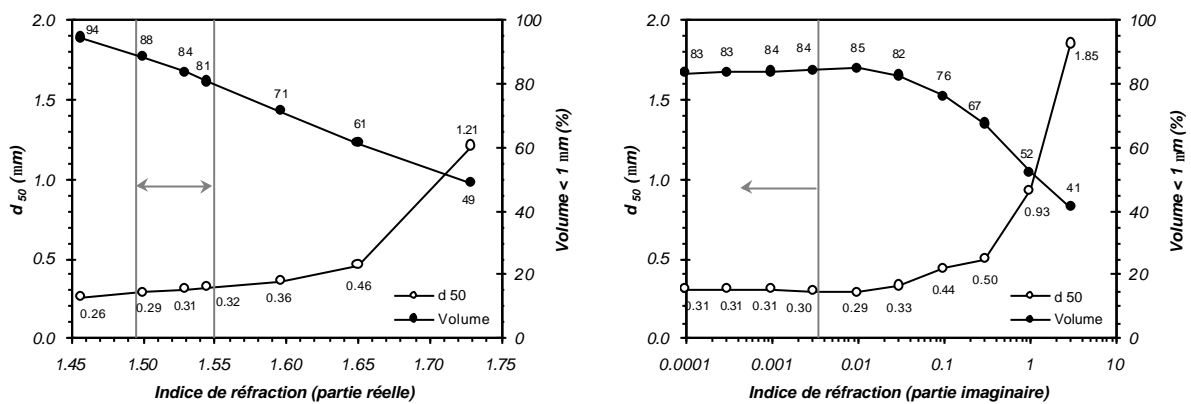
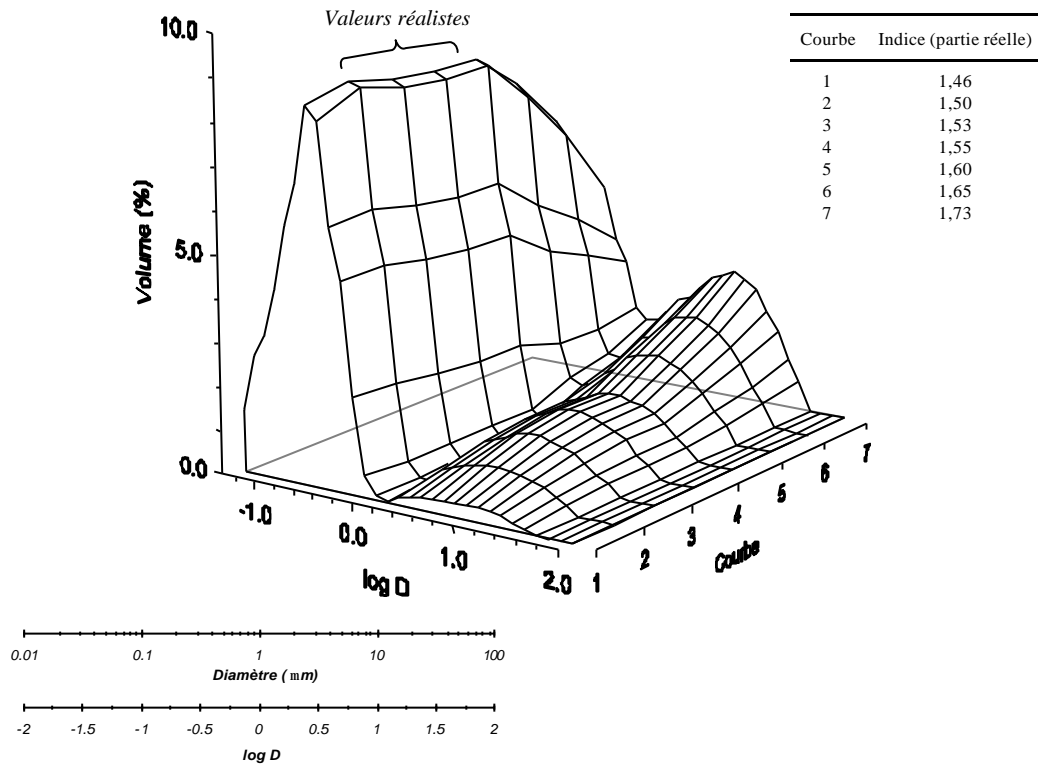


figure 3.15 - Évolution du diamètre moyen et du volume de particules inférieures à 1 mm d'un échantillon de fumée de silice, en fonction de la variation des parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction. Dans ce cas particulier, les valeurs réalistes sont (1,53 ; 0,001).

(a) Variation de la partie réelle de l'indice de réfraction (partie imaginaire : 0,001)



(b) Variation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction (partie réelle : 1,53)

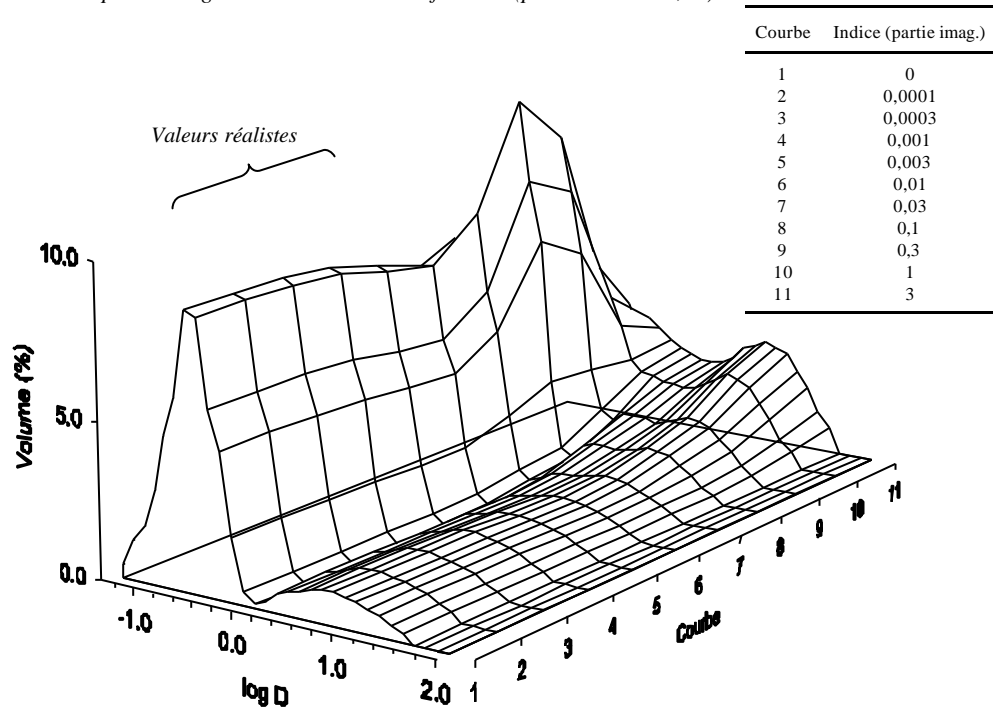


figure 3.16 - Évolution de la granularité *calculée* de la fumée de silice, en fonction de différents indices de réfraction (a) réels et (b) imaginaires.

3.2.3 L'hétérogénéité du matériau

Comme pour toutes les techniques utilisant la diffusion de la lumière, la granulométrie laser suppose que toutes les particules composant l'échantillon sont homogènes (forme, absorption, indice de réfraction, compositions chimiques et minéralogiques). Or, c'est rarement le cas des matériaux utilisés en génie civil, qui présentent une ou plusieurs caractéristiques variables pour un même échantillon.

Les cendres volantes, issues de la combustion du charbon dans les centrales thermiques, représentent un exemple typique où l'hétérogénéité est importante.

3.2.3.1 Hétérogénéités intergranulaires

Les compositions chimique et minéralogique sont variables d'une particule à l'autre. On note ainsi la présence de mullite, de quartz, d'oxydes métalliques (hématite et magnétite), de verre et de charbon (*figure 3.17*) : ceci explique, partiellement, pourquoi les cendres volantes présentent des granularités multimodales (*figure 3.18*).

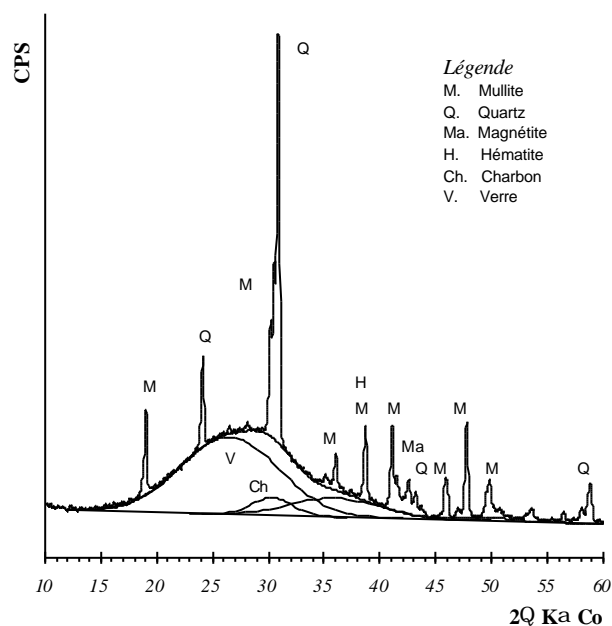


figure 3.17 – Identification, par diffraction des rayons X, des minéraux composant une cendre volante silico-alumineuse classique (Br).

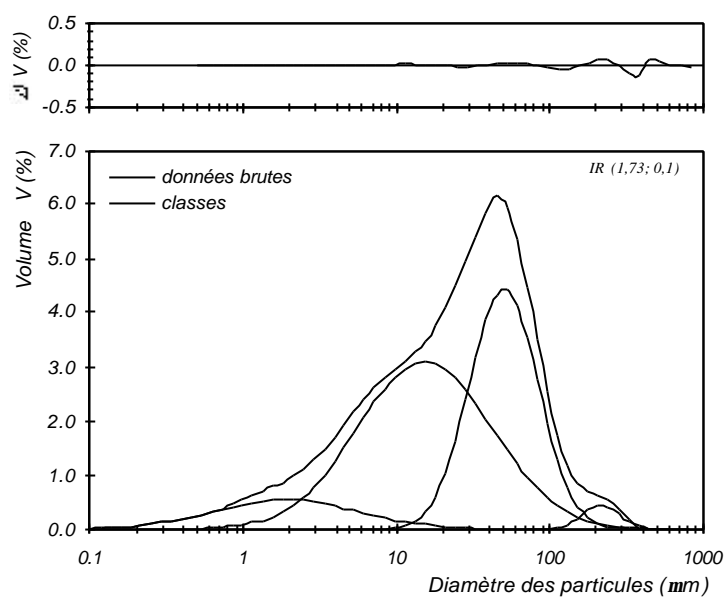


figure 3.18 – Granularité d'une cendre volante silico-alumineuse (Br).
Décomposition en différentes classes et mise en évidence des différents modes.

3.2.3.2 Hétérogénéités intragranulaires

Les hétérogénéités s'observent également à l'intérieur d'une même particule : présence d'une matrice vitreuse silico-alumineuse dans laquelle s'incrudent des phases cristallisées telle que la mullite (figure 3.19).

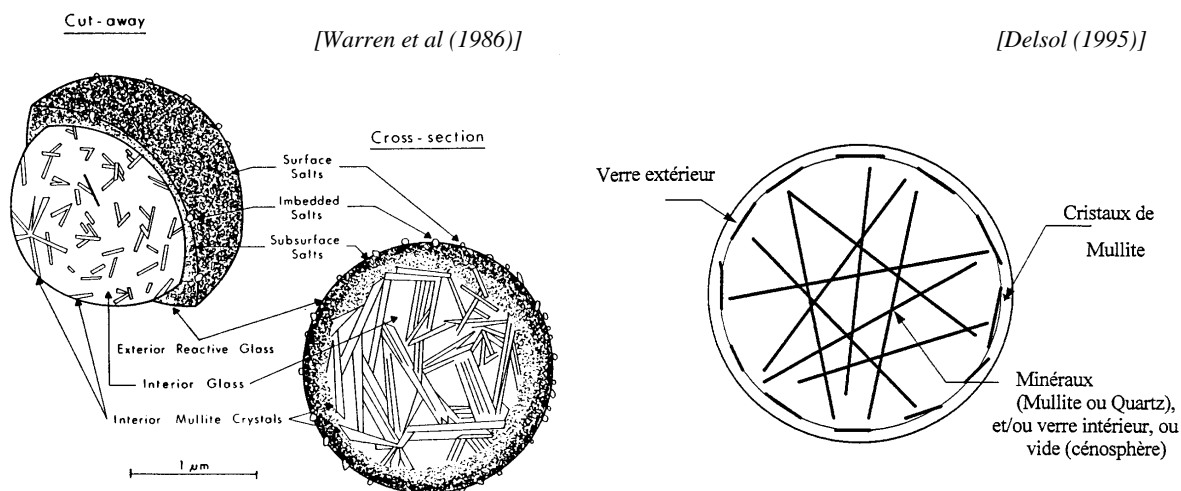


figure 3.19 – Structure d'une cendre volante typique [d'après Warren et al (1986) et Delsol (1995)].

Ces hétérogénéités physico-chimiques confèrent aux particules des propriétés variables, d'où la difficulté à caractériser le matériau par des valeurs moyennes [Wyatt (1980)]. C'est particulièrement le cas pour la granulométrie laser, lorsqu'il devient nécessaire, par exemple, d'évaluer l'indice de réfraction complexe du matériau. En effet, les hétérogénéités conduisent à plusieurs indices N différents pour chacune des phases, alors que les calculs par la théorie de Mie ne permettent de ne considérer qu'un seul indice.

En fonction de l'indice choisi, des répercussions importantes sont enregistrées sur la granularité mesurée (§ 3.2.2).

3.2.3.3 Matériaux polyphasiques : effet d'un indice moyen

En granulométrie laser, le principal problème lié à l'hétérogénéité des matériaux réside dans la difficulté de déterminer un indice de réfraction complexe du matériau, utilisable dans les calculs de la granularité, sans créer de biais.

Les différentes phases d'un matériau complexe possèdent des propriétés optiques qui lui sont propres et l'utilisation d'une valeur unique moyenne n'est pas toujours satisfaisante. En effet, plusieurs auteurs ont affirmé que cette pratique mène à des erreurs de calcul de la granularité du matériau car elle est incompatible avec la théorie de Mie, qui considère un échantillon comme étant composé de particules monophasiques et sphériques [Lindberg et al (1977), Gillespie et al (1978), De Leeuw et al (1987)].

Mais, comme il est difficile de séparer des lots homogènes de particules, voire impossible pour certains matériaux tels les cendres volantes (*figure 3.19*), il est quand même admis que l'évaluation de propriétés optiques moyennes peut être un compromis acceptable dans bien des cas, à condition de choisir judicieusement les valeurs moyennes des indices. La difficulté réside alors dans la façon de calculer ces propriétés optiques moyennes.

3.3 Erreurs et imprécisions liées à l'expérimentation

3.3.1 L'échantillonnage

Aspect important de bien des processus de mesure, l'échantillonnage est une étape particulièrement délicate dans le cas de la granulométrie laser, étant donné la très faible quantité de matière utilisée pour la mesure, de l'ordre de quelques milligrammes à un gramme.

Il est nécessaire de s'assurer, lors des mesures, que l'échantillon soit représentatif du matériau ou de l'échantillon global. Le plus grand danger est rencontré lorsque un échantillon polydisperse est prélevé dans une bouteille, puisque les particules les plus grosses ont tendance à monter à la surface du récipient, alors que les petites tombent au fond.

3.3.2 La concentration de matériau utilisée

En granulométrie laser, un phénomène important à éviter est la diffraction multiple du faisceau lumineux. En effet, les hypothèses de calcul reposent sur la diffraction simple de la lumière, c'est-à-dire que les particules en suspension diffractent, indépendamment l'une de l'autre, une portion de la lumière incidente. En pratique, cette condition est respectée en gardant la fraction solide en concentration relativement faible, en-dessous de 1‰ en volume : si les mesures sont effectuées avec une grande concentration de particules, l'interprétation des résultats est faussée par la diffraction multiple [Frock (1987)].

Le paramètre permettant de régler la concentration à un niveau acceptable est l'obscurité (*Obs*). Il est défini par le calcul de la quantité relative de lumière déviée par les particules en suspension (*relation (3.5)*). Cette dernière comprend la lumière diffusée, par diffraction, réflexion et réfraction, mais également la lumière absorbée par les particules. Il s'agit en fait d'une mesure d'atténuation du faisceau lumineux et, d'une façon générale,

$$I_0 = I + I_{sca} + I_{abs} \quad (3.4) \quad \text{et} \quad Obs = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3.5)$$

où I_0 et I sont les intensités lumineuses mesurées au détecteur central, respectivement lorsque l'échantillon est absent (fluide porteur seulement) et présent (fluide porteur et matériau) de la cellule. Ces mesures correspondent à la fraction de la lumière qui n'a pas été déviée par des particules. I_{sca} et I_{abs} sont les intensités lumineuses diffusées et absorbées par les particules. Ces deux paramètres représentent les phénomènes d'extinction du faisceau lumineux. Notons que dans le cas des particules transparentes, $I_{abs} = 0$.

Une obscurité trop faible rendra le bruit de fond, qui est imputable aux impuretés et au signal électrique, non négligeable et entraînera l'apparition de populations de particules virtuelles n'appartenant pas à l'échantillon étudié. Dans le cas inverse, une obscurité trop forte conduira au phénomène de diffusion multiple, se produisant lorsque la lumière diffusée par une particule l'est de nouveau par une autre, et qui provoque généralement une surestimation de la quantité de fines particules, suite à l'augmentation de l'angle de déviation (*figure 3.20*) [Roy et al (1990), Hitchen (1992)].

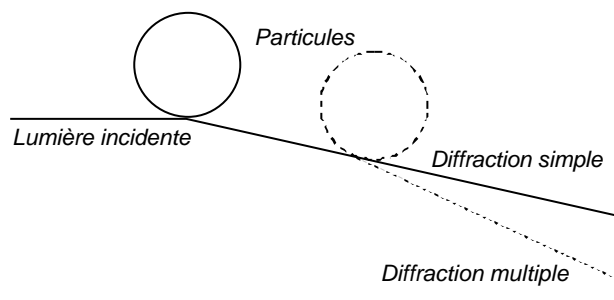


figure 3.20 – Diffraction multiple de la lumière, conduisant à une augmentation de l'angle diffusé, donc à l'accroissement de la population de fines particules.

L'exemple qui suit illustre les effets de l'augmentation de la concentration sur les granularités calculées d'un quartz fin, réputé avoir un diamètre moyen de $3\mu\text{m}$ et une étendue granulaire entre $0,6$ et $10\mu\text{m}$. Neuf mesures ont été effectuées, en faisant varier la concentration volumique de l'échantillon, de façon à obtenir des obscurations entre 5 et 95% (figure 3.21). À chacun des points de la courbe, numérotés de 1 à 9, correspond une courbe granulaire (figure 3.23), calculée avec la théorie de Mie (propriétés optiques : $(1,545;0,001)$). La deuxième courbe, calculée à partir d'une mesure à 10% d'obscurité, est celle qui permet de mieux représenter le matériau (figure 3.22). Les autres courbes montrent l'influence de la concentration sur l'évolution des populations de particules, et laissent apparaître une proportion croissante de grains inférieurs à $1\mu\text{m}$.

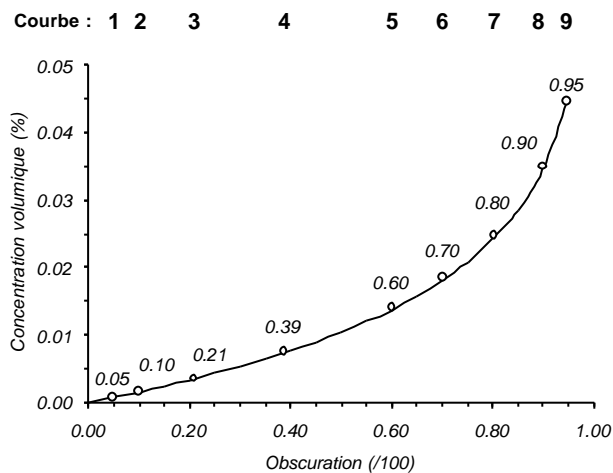


figure 3.21 – Concentrations volumiques (%) d'échantillon injectées dans la cellule de mesure, en fonction des obscurations affichées par l'appareil.

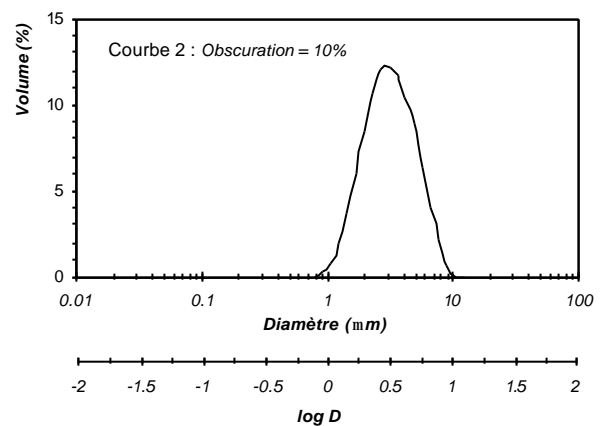


figure 3.22 – Granularité du quartz pour une obscurité de 10%.

La figure 3.24 permet de quantifier cet effet, par le suivi de l'évolution de deux paramètres caractérisant la poudre étudiée, soient le diamètre moyen et le volume de particules ayant un diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$. On observe des variations considérables de ces propriétés, le diamètre moyen passant de $2,90$ à $0,26\mu\text{m}$, tandis que le volume de fines particules atteint 88%.

L'apparition de fines particules virtuelles est attribuable au phénomène de diffusion multiple de la lumière, habituellement observé pour des obscurations supérieures à 30%, mais mis en évidence dans ce cas-ci pour une valeur d'obscurité inférieure à 15%.

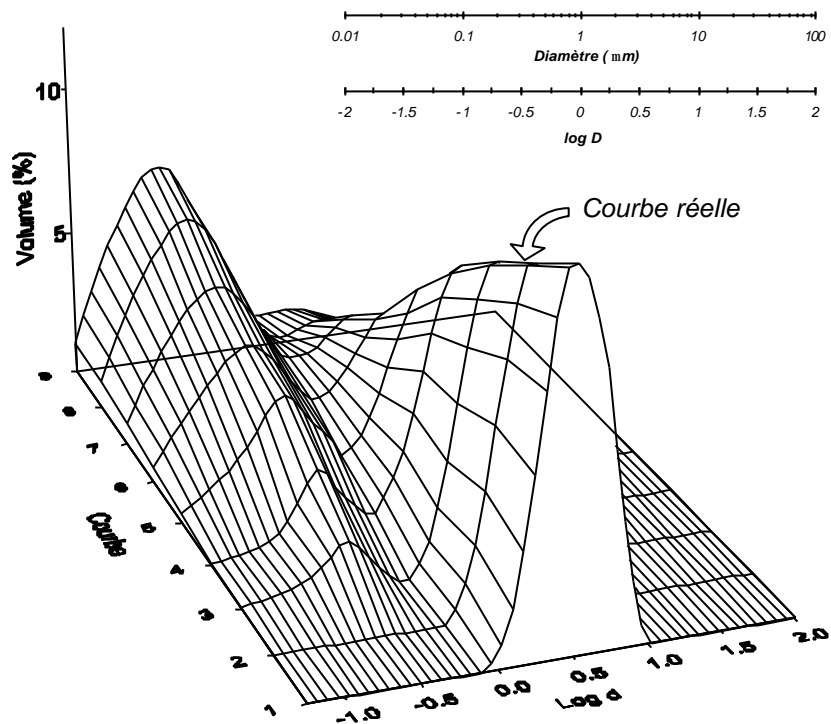


figure 3.23 – Ensemble des courbes granulaires du quartz pour les différents niveaux d'obscurité donnés à la figure 3.21. La courbe 2 est celle qui représente le mieux le matériau réel (figure 3.22).

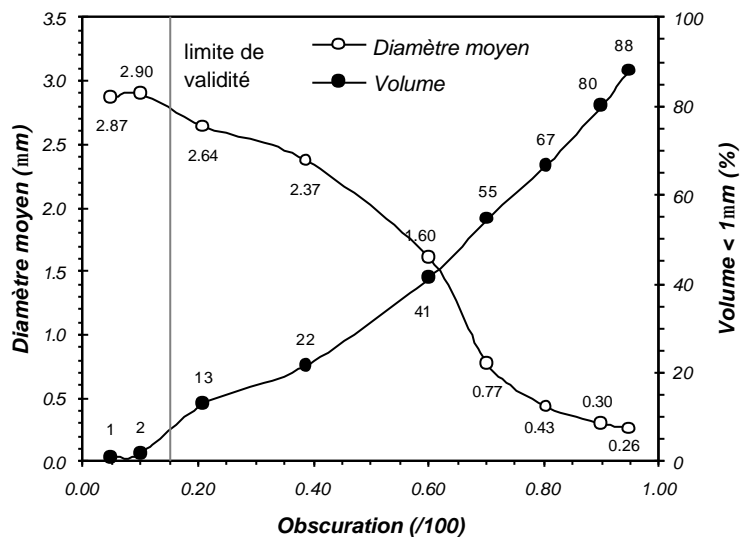


figure 3.24 – Évolution du diamètre moyen et du volume de particules inférieures à 1mm des échantillons de quartz broyé, pour les différentes obscurités de la figure 3.21. Dans ce cas particulier, la limite de validité est inférieure à Obs=15%.

3.4 Erreurs et imprécisions liées au calcul de la courbe granulométrique

3.4.1 Domaines de validité des algorithmes

Parmi les algorithmes de calculs existants, seul celui issu de la théorie de Mie permet de calculer sans approximation la courbe granulaire du matériau, à partir de l'image de diffraction de ses particules.

L'approximation de Fraunhofer possède donc des limites de validité, à l'extérieur desquelles les résultats calculés présentent des erreurs systématiques. Il est généralement admis que le modèle demeure valable si les particules sont opaques et si leur diamètre est largement supérieur à la longueur d'onde de la lumière utilisée ($0,6328\mu\text{m}$).

Van de Hulst (1957) a décrit quantitativement ces limites, qui dépendent de deux paramètres :

- le paramètre de taille des particules (x), qui est fonction du rapport du diamètre des particules (d) et de la longueur d'onde utilisée ($\lambda = \lambda_0/n_f$) : $x = \frac{p d}{I}$
- l'écart des indices de réfraction du matériau (n_s) et du fluide de suspension (n_f), exprimé sous la forme de rapport : $|m - I| = \left| \frac{n_s}{n_f} - I \right|$

Il est d'une pratique courante de remplacer ces paramètres par leur produit, qui est en fait le retard de phase (p) du rayon passant dans la particule par rapport au rayon incident :

$$p = 2x \cdot |m - I| \quad \text{ou} \quad p = \frac{2 p d}{I} |m - I| = \frac{2 p d}{I} |n_s - n_f|$$

Ce paramètre de variation de phase (p) devient alors un critère quantitatif, permettant de fixer les plages d'utilisation des différents modèles mathématiques. Les valeurs suivantes de p sont généralement proposées :

$p \approx 1$	Application de la théorie de Mie
$p \gg 30$	Application de la théorie de Fraunhofer

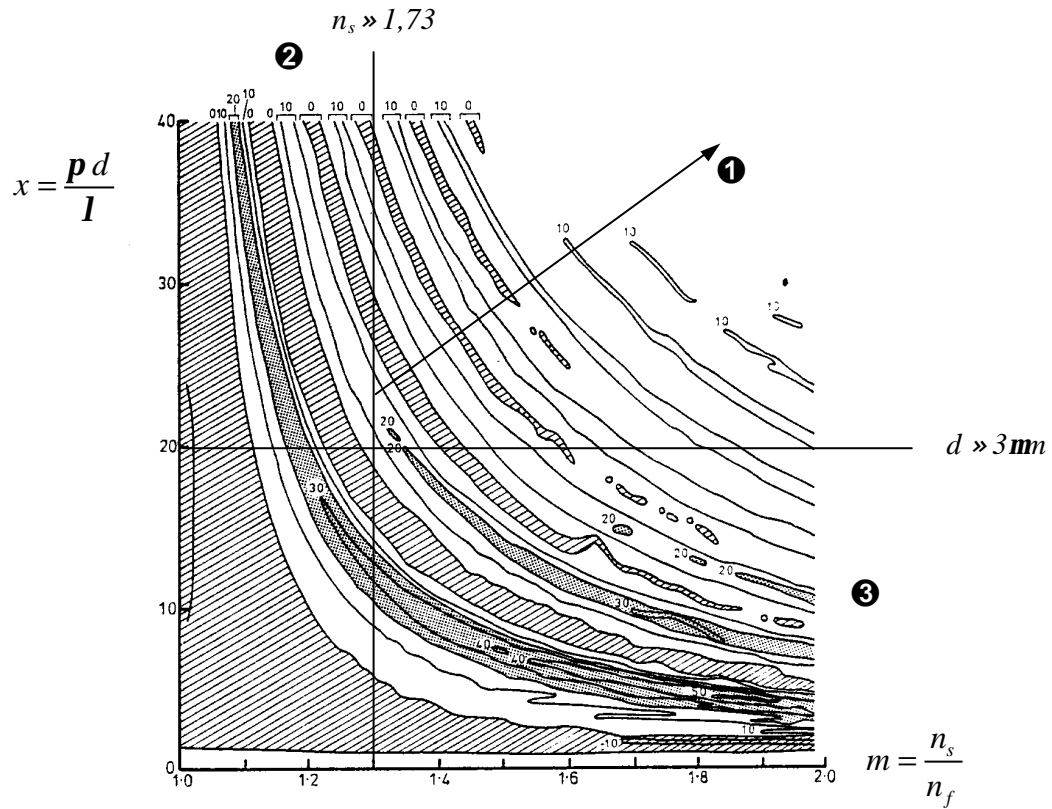
Selon ce critère, le modèle de Fraunhofer n'est donc valable que si p est largement supérieur à 30 et la théorie de Mie doit nécessairement être appliquée lorsque p est environ égal à 1. La limite de validité du modèle de Fraunhofer se situe donc à plus de $8\mu\text{m}$ pour les matériaux ayant un indice de réfraction de 1,7 (la plupart des constituants du ciment et indice moyen des cendres volantes), alors qu'elle est à plus de $18\mu\text{m}$ pour les verres ($n_s \approx 1,5$).

Depuis, plusieurs auteurs ont mis en évidence les limites de l'approximation de Fraunhofer. Parmi, ceux-ci, Naining et al (1986) ont montré, en comparant les diagrammes de diffusion calculés avec Mie et Fraunhofer, que les algorithmes divergent grandement lorsque la taille des particules et le rapport des indices de réfraction ($m = n_s/n_f$) diminuent. Boron et al (1978) ont calculé que les erreurs pouvaient aller jusqu'à 40% dans le cas des

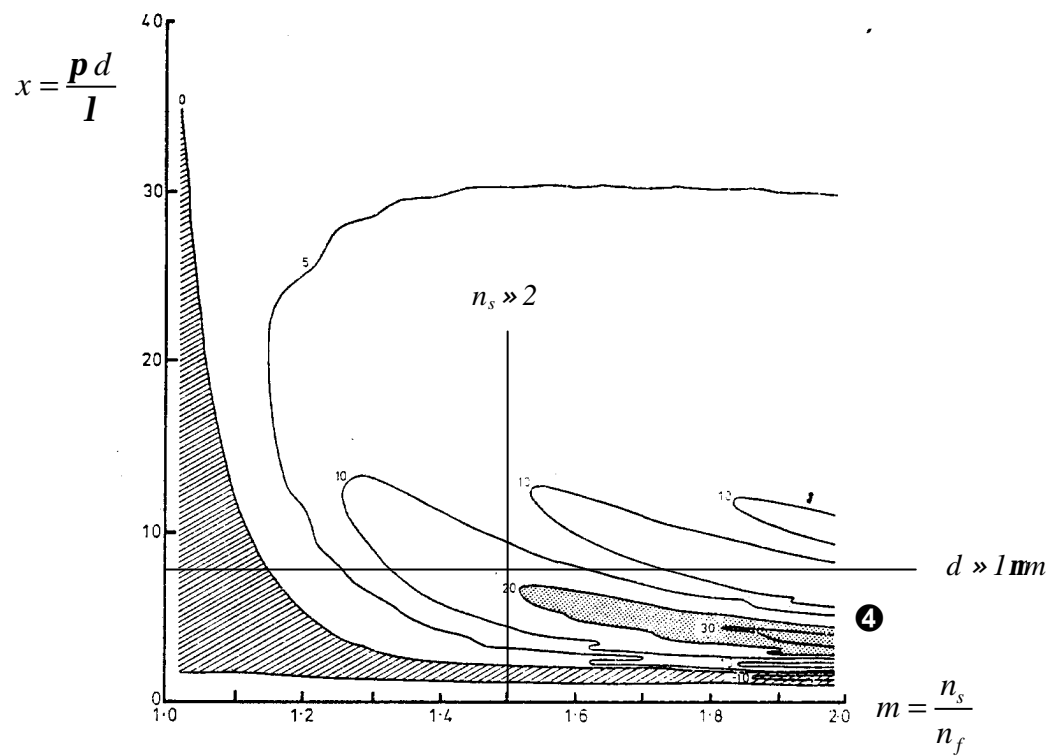
fines particules inférieures à $1\mu\text{m}$. Seville et al (1984) ont obtenus des erreurs pouvant varier de 100 à 250% sur le diamètre moyen de cendres volantes fines ($< 5\mu\text{m}$). D'autres auteurs ont également quantifié les erreurs engendrées par l'utilisation de l'approximation de Fraunhofer [voir la revue bibliographique de Etzler et al (1995)].

Enfin, Jones (1977) a présenté des abaques théoriques spécifiant les domaines où les divergences entre Mie et Fraunhofer sont importantes (*figure 3.25*). Ainsi, dans le cas des particules transparentes, la *figure 3.25a* montre que, pour limiter les erreurs à moins de 20%, il est nécessaire d'avoir les conditions suivantes : $x > 20$ et $m > 1,3$ (zone ❶). Dans le cas de la lumière laser et pour $n_f = 1,33$ (eau), cette zone correspond à $d > 3\mu\text{m}$ et $n_s > 1,73$. Dans le cas où m tend vers 1, les erreurs de l'ordre de 20% se présentent pour des particules beaucoup plus grandes (zone ❷). Enfin, on remarque que pour les petites particules, les erreurs deviennent importantes lorsque m augmente (zone ❸).

Dans le cas des particules absorbantes (*figure 3.25b*), les erreurs de 20% ou plus ne sont observées que pour $x < 8$ et $m > 1,5$ (zone ❹).



(a) matériaux transparents (sans absorption)



(b) matériaux absorbants

figure 3.25 - Erreurs relatives sur le calcul de l'intensité diffusée entre la théorie de Mie et l'approximation de Fraunhofer, en fonction du paramètre de taille des particules (x) et du rapport des indices de réfraction (parties réelles) entre le matériau et le fluide porteur. Les régions ombragées donnent les erreurs supérieures à 20%. [d'après Jones(1977)]

3.4.2 Exemples concrets illustrant les limites de l'approximation de Fraunhofer

3.4.2.1 Surestimation des fines particules : effet de la réfraction

(a) Matériau transparent, $d > 10 \mu\text{m}$

Nous illustrons, à partir des mêmes billes de verre étudiées précédemment (figure 3.11, § 3.2.2.1), l'effet du modèle mathématique sur le calcul de la courbe granulométrique. La figure 3.26 montre les granularités d'un échantillon de ce matériau, calculées à partir de l'approximation de Fraunhofer et de la théorie de Mie (IR 1,53; 0).

Le calcul selon l'approximation de Fraunhofer laisse apparaître une population de particules virtuelles entre 0,5 et 3 μm , représentant près de 5% en volume de l'échantillon.

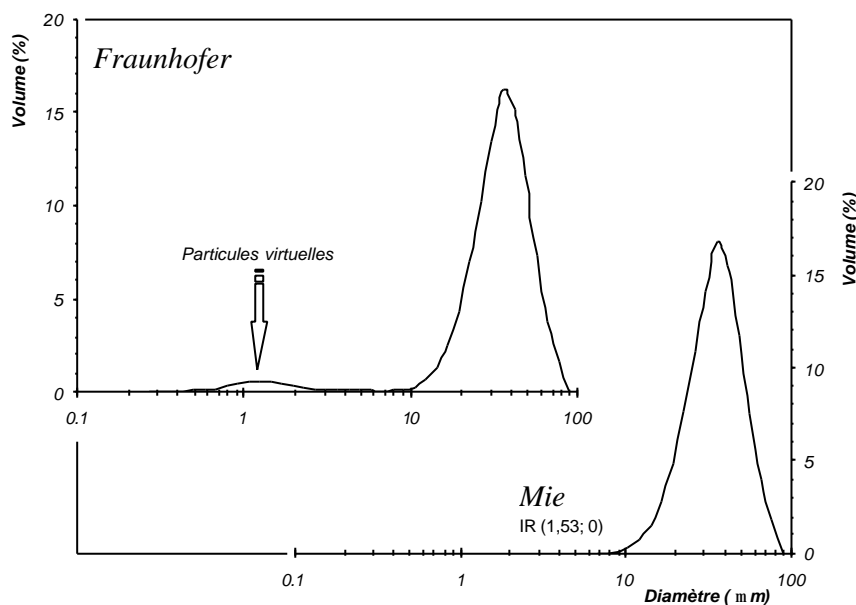


figure 3.26 – Granularité en volume de billes de verre étalons. Comparaison des modèles de Mie et de Fraunhofer.

Le passage d'une courbe de fréquence en volume à une représentation en nombre, comme celle de la figure 3.27, montre qu'avec l'approximation de Fraunhofer, la majorité des particules ont un diamètre inférieur ou égal à 2 μm . Cette interprétation est en contradiction avec les spécifications du fabricant et avec les observations au microscope électronique à balayage (figure 3.11), qui montrent qu'aucune particule inférieure à 8 μm n'est détectée. Le calcul par la théorie de Mie indique une grande quantité de particules de diamètres compris entre 10 et 40 μm et représente bien un portrait plus fidèle de la réalité physique.

L'apparition de particules virtuelles, lors de l'emploi du modèle de Fraunhofer, est imputable à la transparence du matériau. En effet, à cause de la transparence du verre, la lumière laser n'est plus seulement diffractée par les particules (comme le prévoit

l'approximation de Fraunhofer grâce à l'hypothèse d'opacité des particules), mais elle est aussi réfléchi et réfractée (figure 3.28). Le faisceau réfracté, peut être interprété, s'il forme un angle élevé avec l'axe du rayon incident, comme représentatif de particules de très petites tailles, alors qu'il s'agit en fait de lumière diffusée par des particules plus grosses.

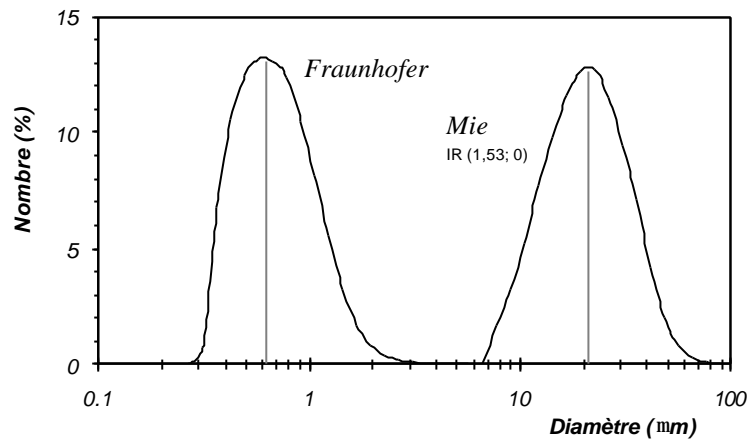


figure 3.27 – Granularité en nombre de billes de verre étalons.
Comparaison des modèles de Mie et de Fraunhofer.

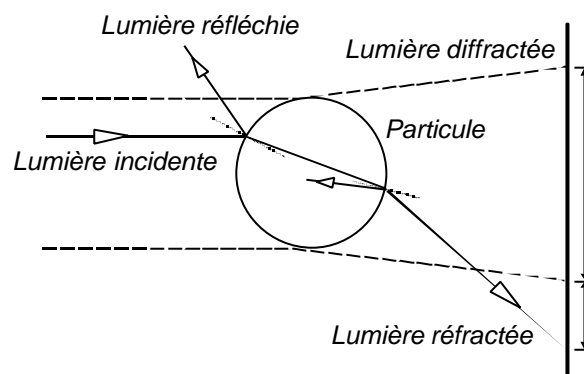


figure 3.28 – Illustration des différentes composantes de la lumière lorsque cette dernière rencontre une particule sphérique et transparente.
Mise en évidence de l'effet du rayon réfracté.

La théorie de Mie, parce qu'elle tient compte de l'indice de réfraction du matériau, permet, dans le cas des particules qui ne sont pas totalement opaques, de corriger l'effet des rayons réfractés et d'éviter de surestimer la quantité de particules fines réellement présentes dans l'échantillon. Le principe de cette correction est illustré à la figure 3.29. Ce schéma montre les diagrammes de diffusion théoriques de billes de verre dans de l'alcool isopropylique, selon le modèle de Fraunhofer et la théorie de Mie. L'abscisse et l'ordonnée donnent respectivement l'angle de diffraction et la taille des particules, alors que la troisième dimension désigne les intensités de diffusion. Par souci de clarté, ces dernières sont

représentées par une valeur constante. Les facteurs à appliquer pour tenir compte de l'efficacité de diffusion sont donnés sur la courbe à plat.

On remarque que la théorie de Mie prévoit une valeur d'intensité de diffusion non nulle aux grands angles ($> 10^\circ$), ce qui a pour conséquence de corriger l'effet de la réfraction par les particules comprises entre 2 et 50 μm . Par exemple, pour le cas particulier de la *figure 3.29*, elle permet de considérer qu'une particule transparente de 6 μm diffuse (par réfraction) une partie du faisceau lumineux à un angle compris entre 20 et 30°, diffusion normalement représentative de particules inférieures à 1 μm . Cette prise en compte, dans la matrice de diffusion théorique, permet alors d'éviter de comptabiliser la diffusion mesurée aux grands angles comme provenant de la diffraction de particules submicroniques.

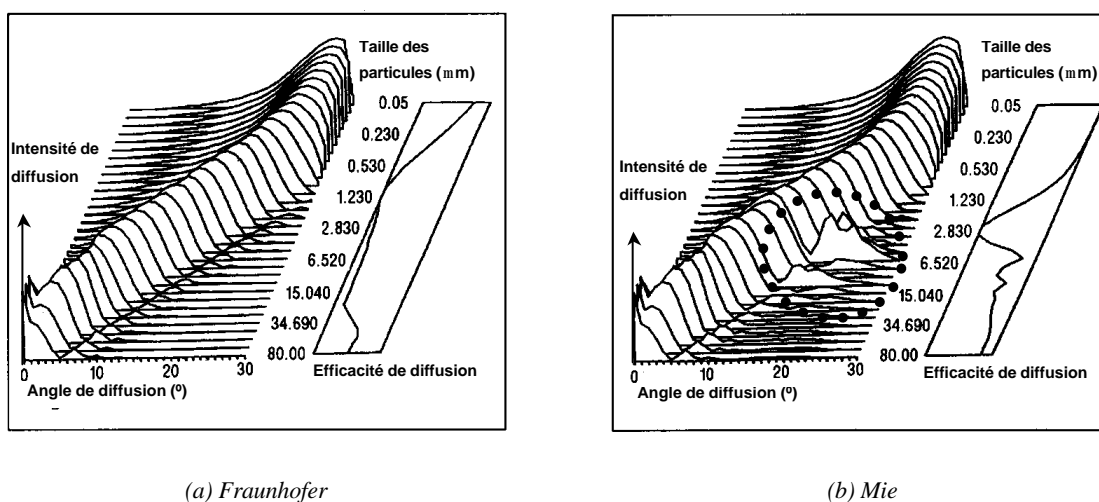


figure 3.29 – Diagrammes de diffusion théoriques de billes de verre dans de l'alcool isopropyl, selon le modèle de Fraunhofer et la théorie de Mie. Prise en compte, par la théorie de Mie, de la réfraction et de l'efficacité de diffusion.

(b) Cas pratique : le ciment

Un cas pratique illustrant l'influence du modèle mathématique sur le calcul de la granularité est donné à la *figure 3.30*. Il s'agit d'un ciment portland, de classe 52,5R, dont la granulométrie est effectuée dans le méthanol ($IR=1,33$), en présence d'ultrasons. Les propriétés optiques utilisées, pour le calcul selon la théorie de Mie, sont calculées à la section 4.1.2 (1,73;0,003).

On remarque que l'utilisation du modèle de Fraunhofer entraîne une surestimation importante de la quantité de fines (10% d'écart volumique pour les particules inférieures à 5 μm). La différence est encore plus évidente dans le cas de la granularité en nombre, qui montre une majorité de particules submicroniques. Or, il est généralement reconnu que les ciments normaux possèdent une majorité de particules ayant un diamètre supérieur à 1 μm .

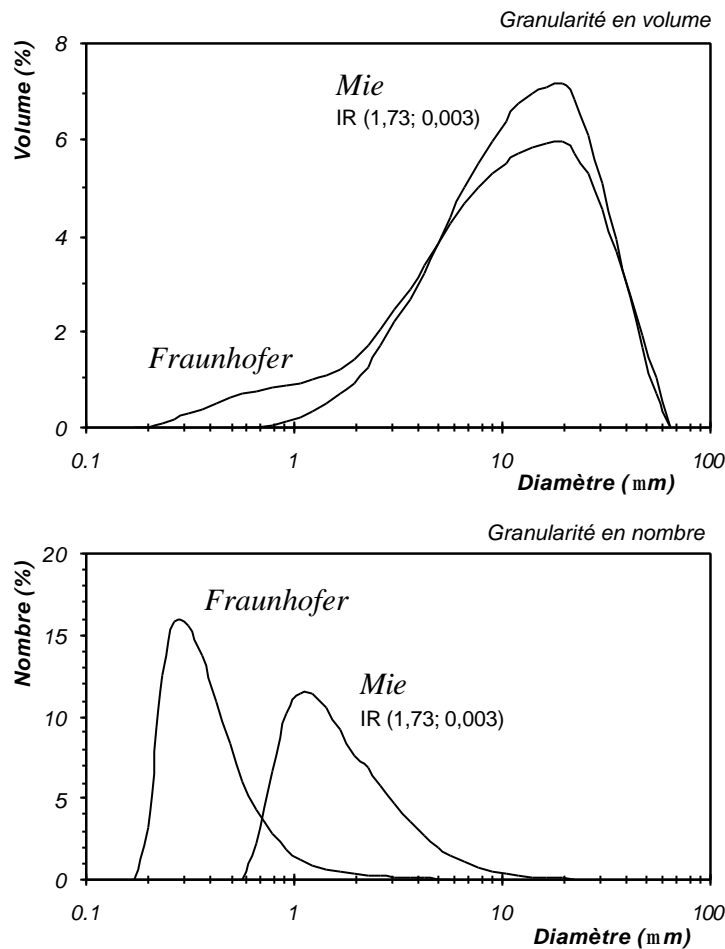


figure 3.30 – Granularités, en volume et en nombre, d'un ciment portland de type 52,5, effectuée dans le méthanol.

3.4.2.2 Sous-estimation des fines particules : efficacité de diffusion

Un examen détaillé de la *figure 3.29* montre qu'un biais opposé peut aussi se produire avec l'approximation de Fraunhofer, à savoir une sous-évaluation de la quantité de particules fines. Il provient du fait que le modèle de Fraunhofer fait l'hypothèse que la lumière est diffractée à toutes les tailles avec une intensité pratiquement constante (courbe à plat de la *figure 3.29a*), alors que l'efficacité de diffusion varie largement avec la taille des particules (*figure 3.29b*). Ainsi, l'optimum d'efficacité de diffusion est atteint pour des grains d'environ $2\mu\text{m}$. Cette efficacité diminue à la fois pour les particules de taille supérieure et pour les particules inférieures à $1\mu\text{m}$.

Des valeurs ont par ailleurs été fournies par Van de Hulst (1957), qui estime qu'une particule de $2\mu\text{m}$ diffuse quatre fois plus de lumière qu'une de $80\mu\text{m}$ et qu'une particule de $0,2\mu\text{m}$ en diffuse 10^4 fois moins qu'une de $1\mu\text{m}$.

L'utilisation du modèle de Fraunhofer peut donc, dans certains cas, mener à une sous-estimation de la quantité de fines particules, puisque l'intensité de diffusion est considérée constante, alors qu'en réalité, il faut plusieurs centaines de particules submicroniques pour obtenir la même intensité de diffusion qu'une particule de 1 ou 2 μm . Ce phénomène est illustré à la *figure 3.31*, qui montre les granularités calculées d'un latex par les méthodes de Mie et Fraunhofer.

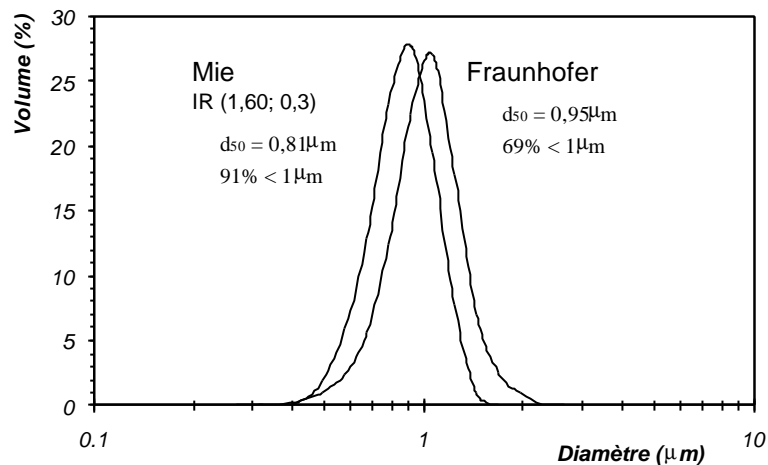


figure 3.31 – Granularités d'un polymère (latex), dont le diamètre moyen garanti est de 0,81 μm .
Calculs effectués avec la théorie de Mie et l'approximation de Fraunhofer.

4. Comment réduire (ou annuler) les erreurs et imprécisions

Après avoir expliqué et illustré par des exemples les principales sources d'erreurs et d'imprécisions touchant les mesures par granulométrie laser, nous proposons dans cette section différents moyens de réduire ou d'annuler ces erreurs afin d'augmenter la confiance qu'on peut accorder au résultat obtenu.

4.1 Prise en compte des caractéristiques du matériau

4.1.1 La forme des particules

Le seul véritable moyen de prendre en compte la forme des particules, en granulométrie laser, est de considérer, dans les théories optiques, l'effet de l'anisotropie sur la diffusion de la lumière : malgré certaines tentatives, il semble que les théories ne soient pas encore au point [Endoh et al (1998)] et, selon certains auteurs, le calcul exact de la diffusion de particules de formes irrégulières ne sera pas possible dans un futur rapproché [Gabas et al (1994)].

Afin d'obtenir une courbe granulaire représentative du matériau, il est donc nécessaire de procéder à des corrections, qui ne sont en fait que l'application de coefficients correcteurs, modifiant la calibration de l'appareil (moyen artificiel d'ajuster les résultats).

Parmi les facteurs de correction permettant de tenir compte de ce phénomène [Malvern (1998), Gabas et al (1994)], citons par exemple les travaux de Lips et al (1992), qui ont calculé, pour des matériaux ayant différentes formes, des facteurs de correction à appliquer sur les valeurs expérimentales mesurées. Leurs résultats, schématisés à la *figure 3.32*, semblent montrer que, pour des élancements de particules compris entre 0,3 et 3, le facteur correctif reste à peu près égal à 1. Ces résultats sont toutefois empiriques et il n'est pas certain qu'ils s'appliquent à tous les types de particules.

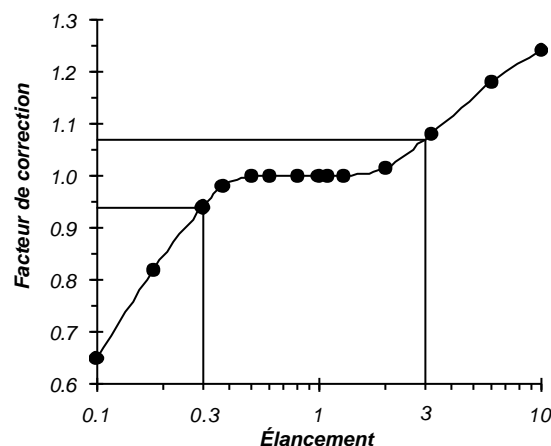


figure 3.32 – Facteur de correction des volumes mesurés en fonction de l'élancement des particules. [d'après Lips et al (1992)]

Encadré – Quantification de l'anisotropie des particules irrégulières

Comme spécifié précédemment, les différentes techniques de mesure de la taille des particules ne permettent pas, dans bien des cas, d'obtenir le même diamètre équivalent moyen pour un matériau donné. Dans le cas où le manipulateur dispose de résultats provenant de différentes techniques (parmi celles illustrées à la *figure 3.1*), ceux-ci peuvent être mis à profit pour caractériser quantitativement la morphologie des particules de formes irrégulières, par le calcul de différents paramètres de forme [Endoh et al (1998), Ferreira et al (1993)]. Il existe aussi des techniques permettant de quantifier les dimensions des grains prismatiques ou cylindriques [Gabas et al (1994)], ou encore l'épaisseur de particules lamellaires comme les micas, les argiles ou les métakaolins [Baudet et al (1993)].

Une technique relativement simple peut également être utilisée pour l'analyse des particules lamellaires [Malvern (1998)] : elle consiste à comparer la concentration volumique réelle de poudre utilisée ($C_{réelle}$) à la concentration calculée par l'appareil (C_{calc} basé sur l'extinction du faisceau lumineux et considérant que les particules sont sphériques). Lorsque les particules sont aplaties, C_{calc} est supérieure à $C_{réelle}$. Le facteur de dilution nécessaire à l'obtention de $C_{calc} = C_{réelle}$ est alors inversement proportionnel à l'épaisseur des particules.

4.1.2 L'indice de réfraction des matériaux

Il a été montré que pour certains matériaux (en fonction de leur taille et de leur nature), il est préférable d'utiliser la théorie de Mie pour le calcul des courbes granulaires. Le choix des paramètres optiques reste toutefois très important.

La *figure 3.33* illustre les plages approximatives des indices de réfraction (parties réelle et imaginaire) de certains types de matériaux minéraux. Il s'agit d'un ordre de grandeur permettant d'évaluer grossièrement et rapidement les paramètres optiques à utiliser. Afin d'augmenter la confiance accordée à une courbe granulaire, il est par contre nécessaire de pousser plus loin l'analyse en évaluant ces paramètres le plus précisément possible.

Dans cette section, nous énumérerons et expliciterons quelques-unes des principales méthodes utilisées pour évaluer l'indice de réfraction complexe (partie réelle et imaginaire) d'un matériau. Nous nous attarderons plus particulièrement sur la mesure de la partie imaginaire de l'indice car elle s'avère plus difficile à déterminer avec une précision acceptable. Notons qu'on considère habituellement qu'un matériau est très absorbant lorsque son indice est de l'ordre de 0,1.

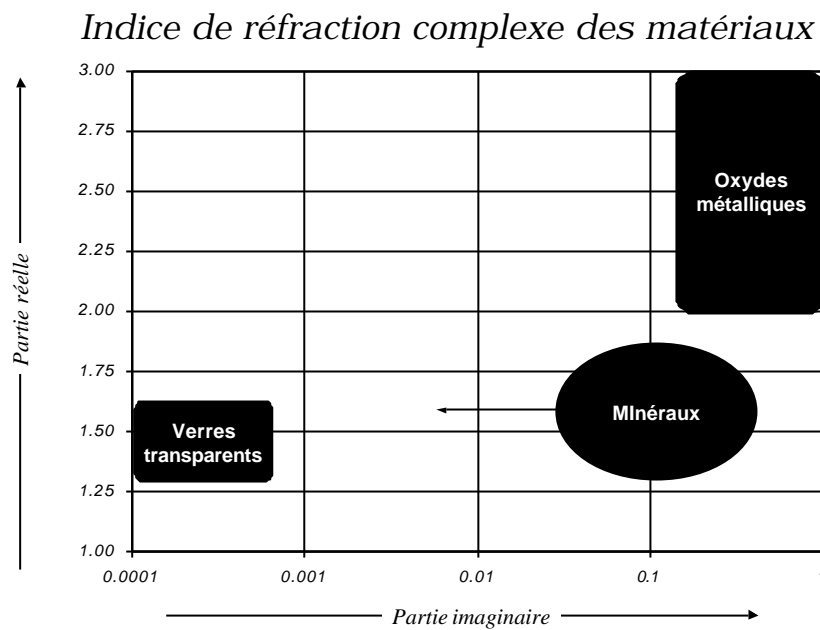


figure 3.33 – Schéma donnant un ordre de grandeur des indices de réfraction de certaines classes de matériaux minéraux.

4.1.2.1 Détermination de la partie réelle

L'évaluation de la partie réelle de l'indice de réfraction d'une poudre, représentant le rapport des vitesses de la lumière entre le matériau composant la particule traversée et le vide, est relativement simple. En effet, puisqu'il est admis que l'indice de réfraction d'un matériau divisé peut être assimilé à celui du matériau compact, il suffit d'utiliser les valeurs existantes pour la plupart des minéraux, répertoriées dans des tables provenant d'articles, de livres ou de Handbook. Les indices de réfraction des principaux matériaux rencontrés en génie civil sont donnés à l'annexe (à la fin de ce chapitre).

Dans le cas où le matériau est composé de plusieurs minéraux, une première approximation consiste à calculer un indice moyen à partir des fractions pondérales des différents constituants. Un exemple de calcul de l'indice global (partie réelle) d'un ciment Portland est donnée au *tableau 3.III*.

Cette technique peut parfois conduire à des erreurs d'interprétation si, par exemple, les minéraux occupent des classes granulométriques différentes (influences des différentes fractions sur les calculs). Dans ce cas, il pourrait être nécessaire d'utiliser l'indice du minéral ayant le plus d'influence sur le calcul de la granularité de l'ensemble.

TABLEAU 3.III

Détermination de l'indice de réfraction (partie réelle) moyen pondéral d'un ciment portland de type CPA-CEM I		
<i>Composé</i>	<i>Teneur approximative</i>	<i>Indice</i>
C_3S	50% (40-60)	1,71-1,72
C_2S	25% (0-30)	1,72-1,74
C_3A	10% (3-12)	1,71
C_4AF	7% (5-15)	1,98-2,08
<i>Sulfates</i>	5% max	1,50-1,61
<i>Chaux libre</i>	2% max	1,84
<i>Filler calcaire</i>	5% max	1,49-1,66
	<i>Moyenne</i>	1,70-1,73

Lorsque les données sont indisponibles, il suffit de mesurer, à l'aide d'un réfractomètre, l'indice du matériau compact et de l'assimiler à celui de l'échantillon à étudier. Dans le cas où le matériau est pulvérulent et absorbant, il peut être nécessaire de le diluer dans un solvant (d'indice n_s) et de mesurer l'indice de réfraction moyen du mélange (de fraction volumique solide f et d'indice n_m). La relation de Lorentz-Lorenz (*relation (3.6)*) permet alors de calculer l'indice du matériau (n) : [Guimberteau et al (1998)]

$$\frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot f + \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \cdot (1 - f) \quad (3.6)$$

D'autres techniques peuvent être utilisées, comme celle proposée par Spitzer et al (1975, 1976), basée sur l'utilisation des équations de Fresnel et applicable aux poudres. Certaines méthodes permettent de déterminer les parties réelles et complexes de l'indice (voir section suivante).

Enfin, des détails supplémentaires sur les techniques de réfractométrie peuvent être trouvés dans la revue effectuée par Véret (1995).

4.1.2.2 Détermination de la partie imaginaire

Les problèmes majeurs rencontrés, lors de la détermination des propriétés optiques d'un matériau, concernent habituellement la partie imaginaire de l'indice de réfraction, représentative de l'absorption du matériau.

En effet, contrairement à la partie réelle, peu de données sont disponibles et ces dernières sont souvent incomplètes, notamment à cause des difficultés de mise en œuvre des techniques de mesure et également à cause de la variabilité de l'absorption avec la longueur d'onde de la lumière incidente.

De plus, la plupart des données disponibles ont été déterminées à partir du matériau

compact (solide non divisé), ayant une origine différente de celle de l'échantillon analysé. L'utilisation de ces valeurs peut alors mener à une sous-estimation de l'absorption, pour deux principales raisons :

- les solides divisés possèdent souvent des irrégularités de surface, qui peuvent être la source d'une atténuation supplémentaire causée par une extinction du faisceau suite à des phénomènes de réflexion et de réfraction sur ces défauts ;
- l'absorption est fortement dépendante de la quantité d'impuretés (même en faible concentration) présente dans l'échantillon. L'utilisation de données provenant de matériaux d'origines différentes mène à des écarts importants d'absorption.

Les valeurs trouvées dans la littérature peuvent donc varier considérablement d'un auteur à l'autre ; toutefois, elles représentent une première approximation, à défaut de connaître les véritables coefficients.

Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des techniques de mesure de la partie imaginaire de l'indice de réfraction, reproduisant le plus fidèlement possible les conditions expérimentales présentes dans un granulomètre laser.

i- Méthodes utilisant des poudres en suspension diluées

Spectrométrie d'absorption

Certaines méthodes, faisant appel à la spectrométrie d'absorption, utilisent directement la loi générale d'absorption de Beer-Lambert, donnée par la *relation (3.7)* :

$$I = I_0 e^{-a \cdot l} \quad (3.7)$$

où I et I_0 sont respectivement les intensités lumineuses avec et sans échantillon dans la solution, a est le coefficient d'absorption de la solution et l est l'épaisseur de matériau traversée par le faisceau lumineux.

Transformée de façon à l'adapter aux suspensions de particules, elle s'écrit alors :

$$I = I_0 10^{-e \cdot c \cdot l} \quad (3.8)$$

où e est le coefficient d'extinction molaire et c est la concentration molaire.

Or, la relation entre le coefficient d'absorption et la partie imaginaire de l'indice de réfraction (k) est donné par $k = \frac{I \cdot a}{4p}$ (λ est la longueur d'onde), ce qui permet de déterminer la partie imaginaire de l'indice de réfraction.

$$k = \frac{0,576 \cdot c \cdot l \cdot e}{p} \quad (3.9)$$

Il faut prendre conscience que l'utilisation directe de ces relations peut mener à des erreurs importantes, car il est pratiquement impossible de dissocier les parties absorbées et diffusées du faisceau lumineux (*figure 3.34*).

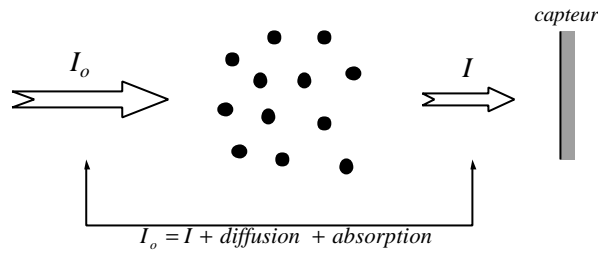


figure 3.34 – Extinction d'un faisceau lumineux passant dans une suspension diluée de particules. La différence entre les intensités d'entrée et de sortie n'est pas seulement imputable à l'absorption des particules.

Ceci explique que ce type de méthodes est critiqué par certains auteurs [par exemple Jennings et al (1978, 1979)], qui ont montré que le coefficient d'absorption et la partie imaginaire de l'indice de réfraction ne varient pas toujours linéairement. Dans plusieurs cas, la valeur de k est sous-estimée.

Cette technique reste néanmoins largement répandue, particulièrement pour les matériaux compacts [Egan et al (1969)], où elle est quelquefois utilisée pour approximer l'indice d'absorption des particules fines [Verbeiren et al (1996)]. Elle peut aussi être utilisée sur des poudres compactées [Volz (1972, 1973) ou sur des solutions [Gosse et al (1997), Leupacher et al (1984)].

Méthode obscuration-concentration

C'est une technique basée sur la comparaison de la concentration réelle injectée dans l'appareil avec la concentration calculée à partir de la loi de Beer-Lambert (relation (3.7)). Cette dernière permet de calculer, par l'application de la théorie de Mie, une valeur de concentration volumique de poudre présente dans la cellule de mesure (C_v), sous la forme d'un pourcentage :

$$C_v(\%) = \frac{-20 \ln(1 - Obs)}{3l \sum_i \frac{V_i Q_i}{d_i}} \quad (3.10)$$

où l est la largeur de la cellule (en mm) dans laquelle passe les particules, V_i et Q_i sont respectivement la concentration volumique relative (%) et l'efficacité d'extinction (théorie de Mie) de la classe de particules de diamètre d_i et Obs est l'obscurité de la solution.

Pour une image de diffraction donnée (c'est à dire pour une mesure sur une poudre), les paramètres Obs , l et d_i demeurent constants. Seules varient la concentration volumique relative V_i et l'efficacité d'extinction Q_i , qui sont sensibles aux propriétés optiques du matériau.

La technique consiste à calculer plusieurs courbes granulométriques, en faisant varier les propriétés optiques du matériau (partie imaginaire), puis à comparer les concentrations calculées et la concentration réelle injectée dans l'appareil. La bonne valeur de l'indice est celle qui permet d'égaliser les concentrations calculée et réelle.

Considérons par exemple le cas d'une fumée de silice désagglomérée (slurry), presque monophasique et composée de particules sphériques. La *figure 3.35* illustre les résultats de la comparaison entre la concentration réellement injectée dans l'appareil (entre 0,0062 et 0,0066%) et les concentrations calculées par l'appareil avec la loi de Beer-Lambert. Cette figure montre que différentes valeurs d'absorption sont utilisables (0,0001 jusqu'à 0,003), ce qui est en accord avec les résultats présentés à la section 3.2.2.2.

Une valeur non nulle de l'absorption est obtenue pour ce produit, même s'il est presque exclusivement composé de verre : ce résultat est imputable à la présence d'impuretés ou de charbon imbrûlé dans l'échantillon.

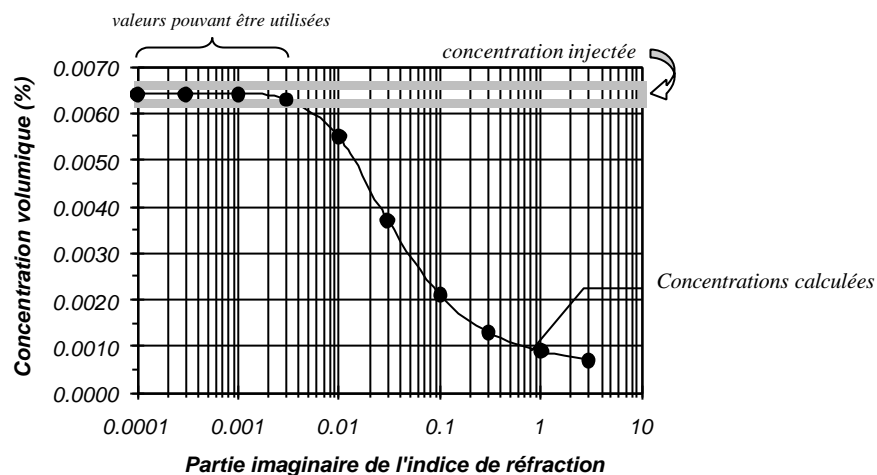


figure 3.35 – Application de la méthode obscurité-concentration pour la mesure de la partie imaginaire de l'indice de réfraction d'un slurry de fumée de silice.

Il est important de souligner que cette méthode ne s'applique que dans le cas où les particules sont sphériques (hypothèse à la base du calcul selon la théorie de Mie). Dans le cas contraire, son utilisation peut mener à des erreurs importantes, voire à des aberrations, sur la détermination de l'absorption, comme le montre la *figure 3.36* pour un échantillon de quartz finement broyé. Selon cette méthode, l'indice imaginaire est compris entre 1 et 3, valeur correspondant aux matériaux très absorbants. Or, le quartz pur compact n'absorbe pas la lumière [Bowen et al (1994)]. La présence d'impuretés et de défauts de surface peut faire augmenter l'absorption du matériau, mais il est peu probable que l'indice atteigne la valeur aussi élevée obtenue par l'application de cette méthode.

Notons toutefois que pour les particules de forme irrégulière, il est possible d'utiliser les principes de cette technique pour le calcul d'un coefficient de forme, tel que spécifié à la section 4.1.1.

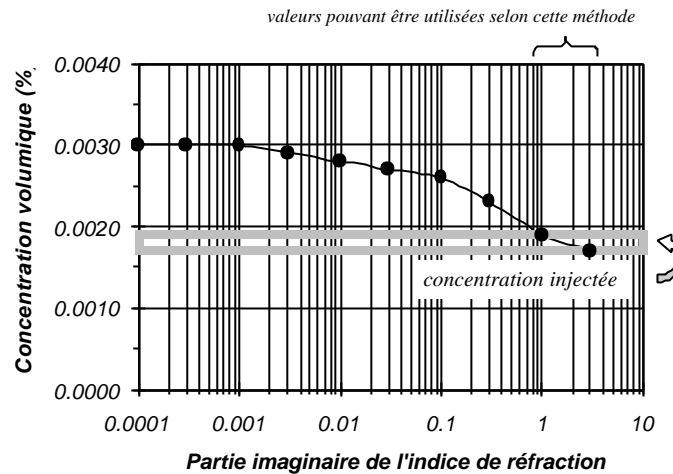


figure 3.36 – Application de la méthode obscuration-concentration pour la mesure de la partie imaginaire de l'indice de réfraction d'un quartz broyé.
Pour les particules de forme irrégulière, la méthode ne donne pas des résultats réalistes.

Méthode de la variation des indices du solvant (partie réelle)

Cette méthode consiste à effectuer une mesure d'obscuration d'un échantillon de poudre dans un fluide ayant le même indice de réfraction (partie réelle) que le matériau analysé. Dans ce cas, l'extinction lumineuse enregistrée par l'appareil est nécessairement imputable à l'absorption puisqu'aucune diffusion ne peut se produire s'il n'y a pas de changement d'indice entre les deux milieux (le matériau est transparent à la lumière et la seule atténuation du faisceau possible doit provenir de l'absorption).

Cette méthode peut également être utilisée pour la détermination de la partie réelle de l'indice de réfraction [Jonasz et al (1997)]. Il suffit dans ce cas d'effectuer plusieurs mesures en changeant à chaque fois le fluide porteur de façon à faire varier son indice de réfraction. L'indice du matériau doit alors coïncider avec celui du liquide qui a conduit à la valeur minimum d'obscuration. Cette obscuration minimum est 0 dans le cas d'un matériau transparent, mais elle est non nulle pour un matériau absorbant. Dans tous les cas, ce minimum correspond au point de diffusion nulle.

Un exemple, illustrant la détermination de l'indice de réfraction d'une poudre de silice industrielle [Malvern], est donné à la figure 3.37. Pour ce cas particulier, l'indice de réfraction est (1,455 ; 0,0).

Cette méthode, même si elle est théoriquement simple, est difficilement applicable pour les matériaux ayant un indice réel supérieur à 1,65, à cause de la difficulté à se procurer un fluide possédant un indice aussi élevé. De plus, elle ne permet d'obtenir que la fraction absorbée du faisceau lumineux, l'effet des irrégularités de surface étant négligé.

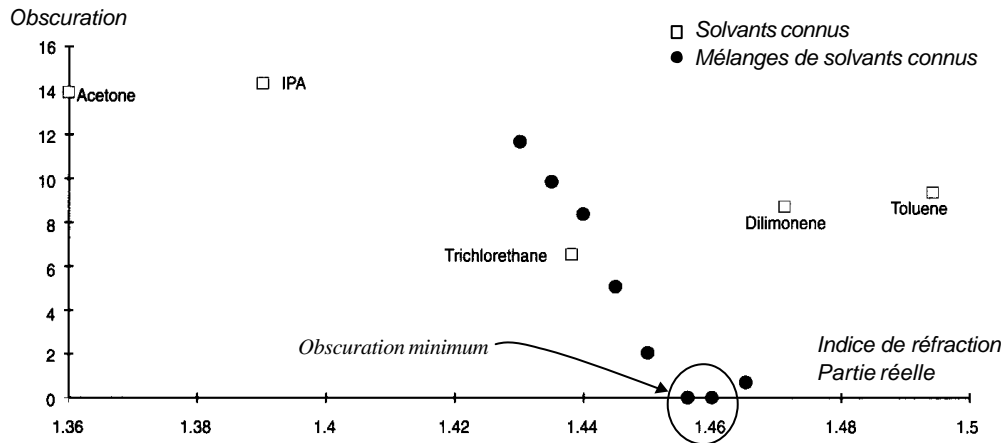


figure 3.37 – Exemple de détermination de l'indice de réfraction d'une poudre de silice industrielle par la méthode de variation des indices du solvant [documentation technique Malvern].

Autres méthodes

D'autres méthodes, basées sur l'analyse mathématique de la diffusion de la lumière, peuvent également être utilisées. Elles sont toutefois trop complexes pour être traitées dans ce travail. Une énumération et une présentation de certaines de ces méthodes est donnée par Gerber (1991) et Zhao et al (1997), et un exemple d'application pour l'hématite est présenté par Kerker et al (1979).

Ces techniques n'étant pas satisfaisantes dans la plupart des cas réels, nous proposons d'autres méthodes de mesure qui, même si elles s'éloignent des conditions expérimentales idéales, ont le mérite de fournir des données sur les matériaux réellement utilisés.

ii- Méthodes n'utilisant pas des poudres en suspension diluées

L'impossibilité d'utiliser les techniques énoncées précédemment ou encore leur manque de précision peut nécessiter l'emploi d'autres méthodes. Parmi celles-ci, on trouve les techniques de mesure par réflexion et transmission sur les solutions [Gosse et al (1997), Leupacher et al (1984)] et sur les films minces [Siqueiros et al (1988), Verbeiren et al (1996) et revue par Gori et al (1991)], l'ellipsométrie et ses méthodes dérivées [Taubenblatt et al (1991)], etc.

Toutefois, les plus intéressantes concernent les mesures effectuées sur des échantillons de poudres compactées, même si elles ne sont pas toujours faciles à mettre en œuvre dans un laboratoire de génie civil. Ces méthodes, permettant souvent de déterminer les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction, sont basées sur des théories prédisant l'absorption d'un faisceau lumineux après réflexion ou transmission de ce dernier sur un échantillon de poudre compactée. La plupart d'entre elles utilisent la mesure de la réflectance du faisceau lumineux. Cette dernière est définie comme étant la fraction du rayon réfléchi par rapport au rayon incident et elle est fonction des paramètres optiques du matériau.

Trois techniques sont proposées et expliquées sommairement. Les détails de leur utilisation, les exemples d'application ainsi que leurs limites d'utilisation respectives peuvent être trouvés dans les nombreuses références données pour chacune d'entre elles.

Méthode de Kubelka-Munk

La théorie de Kubelka-Munk, basée sur la mesure de la réflectance de la lumière diffuse, est largement utilisée pour la mesure de l'absorption lumineuse des poussières atmosphériques [Gillespie et al (1992), Lindberg et al (1974, 1975, 1993a, 1994)] (composées en grande partie des minéraux utilisés en génie civil).

Elle consiste à évaluer la variation de la réflectance entre un matériau témoin (peu absorbant) et un échantillon contenant le matériau à analyser (absorbant). Cette variation est attribuée à l'absorption par le matériau analysé. Le matériau témoin peut être le support sans échantillon (dans le cas de l'analyse de matériaux dont la partie imaginaire est faible) [Lindberg et al (1994)], ou encore un matériau peu absorbant (le KBr, substance blanche et non absorbante, est régulièrement utilisé [Gillespie et al (1975)]). Dans ce dernier cas, on suppose que le mélange est assez dilué pour qu'on puisse considérer que la diffusion provienne du matériau témoin et que l'absorption soit produite par le matériau à analyser.

La détermination de l'absorption implique une étape intermédiaire, soit le calcul d'un coefficient d'absorption KM (relation (3.11)), qui est ensuite corrélé empiriquement avec la partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction du matériau (relation (3.12)) [Lindberg et al (1994)]

$$KM = c \cdot s \cdot \left[\frac{(1 - R_{\infty}^*)^2}{2R_{\infty}^*} - \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \right] \quad (3.11)$$

où c est un facteur de concentration du matériau, s est le coefficient de diffusion K-M du diluent, R_{∞}^* est la réflectance diffuse du diluent (témoin) et R_{∞} est la réflectance diffuse du mélange (témoin+échantillon). Des détails supplémentaires concernant ces paramètres sont donnés par Gillespie et al (1975, 1992), Lindberg et al (1973, 1974, 1975).

$$a = \frac{3 \cdot KM}{2 \cdot n^2} \quad k = \frac{1 \cdot a}{4p} \quad (3.12)$$

où a est le coefficient d'extinction associé à la loi de Beer-Lambert (3.7), n est la valeur de la partie réelle de l'indice et 1 est la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Une attention particulière doit être portée à la relation entre a et k puisqu'elle n'est pas toujours linéaire, selon certains auteurs [Jennings et al (1978, 1979)].

Méthode de la réflectance totale atténuée (ATR – Attenuated Total Reflectance)

Elle peut s'appliquer à divers types de matériaux minéraux ou polymères [Jennings (1981), Tomaselli et al (1981), Chandler et al (1983), Pinnick et al (1985), Gillespie et al (1989)]. Elle est basée sur la mesure de la réflectance du faisceau lumineux et elle s'appuie sur le principe que l'intensité de la lumière réfléchiée sur la surface du matériau est fonction de son indice de réfraction complexe.

Le calcul nécessite l'application des équations de Fresnel, qui dépendent des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction. L'expression R_s de la réflectance pour la radiation polarisée perpendiculairement au plan d'incidence est donnée par :

$$R_s = \frac{(a - \cos q)^2 + b^2}{(a + \cos q)^2 + b^2} \quad (3.13)$$

où a et b sont des fonctions de n et k . Leur expression complète est donnée par Tomaselli et al (1981).

Méthode de Kramers-Kronig

Elle peut être utilisée pour la détermination des paramètres optiques de différents matériaux minéraux (quartz [Steyer et al (1974), Lamy (1979)], calcaires [Querry et al (1978)], pigments [Musfeldt (1993)], spinelles [Tayeb et al (1996)], autres [Milham et al (1981), Tuminello et al (1997)]). Elle consiste à appliquer les relations de Kramers-Kronig, reliant la partie réelle et la partie complexe de l'indice de réfraction, à des mesures de réflectance sur des échantillons de poudres compactées (ou de matériaux compacts). Les paramètres optiques sont alors donnés par :

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2R^{1/2} \cos q} \quad k = \frac{-2R \sin q}{1 + R - 2R^{1/2} \cos q} \quad (3.14)$$

où R est la réflectance et q est la différence de phase entre la lumière incidente et la lumière réfléchie. Des détails supplémentaires concernant ces paramètres sont donnés par Musfeldt et al (1993) et Tayeb et al (1996).

4.1.2.2 L'indice de réfraction des matériaux hétérogènes

Comment traiter l'évaluation des propriétés optiques d'un matériau polyphasique ? Intuitivement, la première option est de calculer un indice moyen pondéral. Cette méthode peut parfois être acceptable pour l'évaluation de la partie réelle de l'indice. Par contre, elle n'est pas toujours adaptée pour le calcul de la partie imaginaire, particulièrement dans le cas où les phases présentent des absorptions très différentes. En effet, si l'on néglige l'une des phases mineures du matériau et si cette dernière est très absorbante comparativement au reste de la matrice, alors le calcul de l'indice est entièrement faussé [Lindberg et al (1993b)].

L'exemple des cendres volantes est typique : même si 95% du matériau est composé de particules faiblement absorbantes (verre, quartz et mullite avec $k \leq 0,001$), la partie imaginaire de l'indice de réfraction est relativement élevée (0,1), à cause de la présence de 5 à 10% de phases absorbantes d'indice $\geq 0,5$ (hématite, magnétite, charbon).

Différentes possibilités sont donc envisageables afin de minimiser l'effet de l'hétérogénéité des matériaux analysés. Ainsi, l'évaluation des propriétés peut être effectuée :

- (a) en fonction des proportions relatives de chacune des classes de particules;
- (b) en fonction de la population la plus représentative de l'échantillon;
- (c) en fonction de la population la plus nombreuse.

Le choix dépend fortement de la propriété à évaluer (diamètre moyen global, taille minimum des particules, etc.).

À titre indicatif, nous donnons au tableau 3.IV les propriétés optiques des principales fines minérales utilisées dans les matrices cimentaires. Ces valeurs moyennes ont été déterminées pour les matériaux spécifiques de cette étude. Des variations peuvent donc être obtenues pour des échantillons de sources différentes.

TABLEAU 3.IV

Propriétés optiques des fines minérales

<i>Fine minérale</i>	<i>Indice réel</i>	<i>Indice complexe</i>
<i>Ciment</i>	1,73	0,003
<i>Cendre micronisée (CM)</i>	1,73	0,1
<i>Fumée de silice (FS)</i>	1,53	0,001
<i>Métakaolin (MK)</i>	1,65	0,1
<i>Quartz broyé (Qtz)</i>	1,545	0,001

4.1.3 Autres caractéristiques des matériaux

4.1.3.1 La solubilité du matériau

Avant d'effectuer une mesure, il est primordial de s'assurer que le fluide porteur ne dissout pas le matériau à analyser, afin d'éviter les erreurs d'interprétation liées par exemple à des dissolutions sélectives de populations de particules.

Ainsi, il faut éviter d'utiliser l'eau pour l'étude de la granularité d'un ciment, à moins de vouloir étudier l'évolution de la taille des grains pendant le processus d'hydratation (quoique la granulométrie laser ne soit peut-être pas appropriée puisque les particules sont continuellement en mouvement, ce qui influence sûrement le taux de dissolution).

D'autres cas de dissolution peuvent également se produire. La *figure 3.38* illustre une série de mesures effectuées sur le cabosil (fine minérale siliceuse parfois utilisée dans les BHP) en suspension dans l'eau. On note une variation importante de l'allure des courbes ainsi qu'une diminution non négligeable du diamètre moyen des particules. Ce phénomène pourrait, à première vue, être attribuable à la défloculation des particules. Toutefois, comme le montre la *figure 3.39*, il est accompagné d'une baisse de l'obscurité, qui est d'ailleurs proportionnelle à la variation du diamètre moyen (*figure 3.40*). La baisse d'obscurité est une conséquence de la diminution de la concentration de poudre dans l'appareil et représente donc l'une des façons de détecter la dissolution d'un matériau.

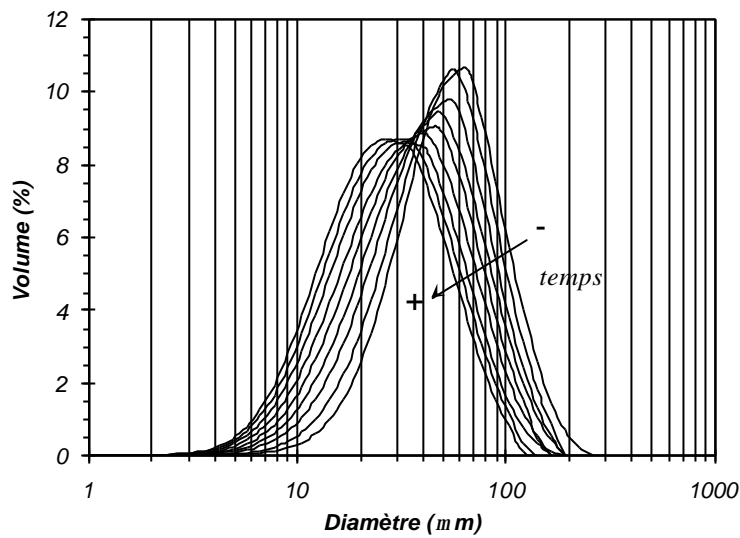


figure 3.38 – Granularité du cabosil en fonction du temps de la mesure.

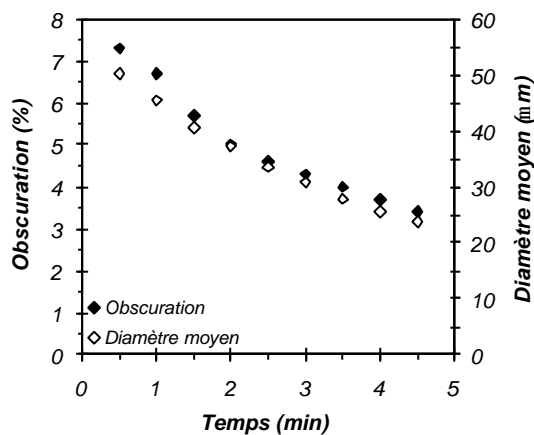


figure 3.39 – Variation de l'obscurité et du diamètre moyen du cabosil en fonction du temps de la mesure.

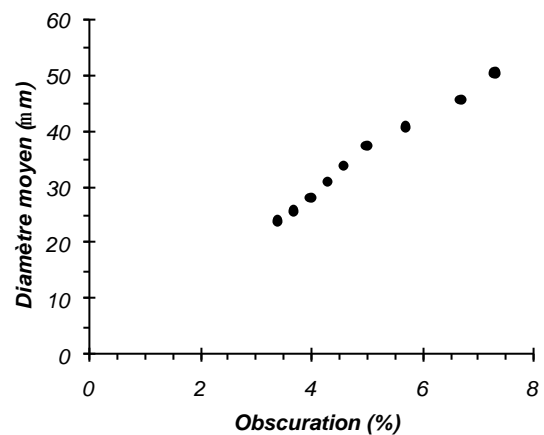


figure 3.40 – Relation entre le diamètre moyen du cabosil et l'obscurité mesurée par le granulomètre laser.

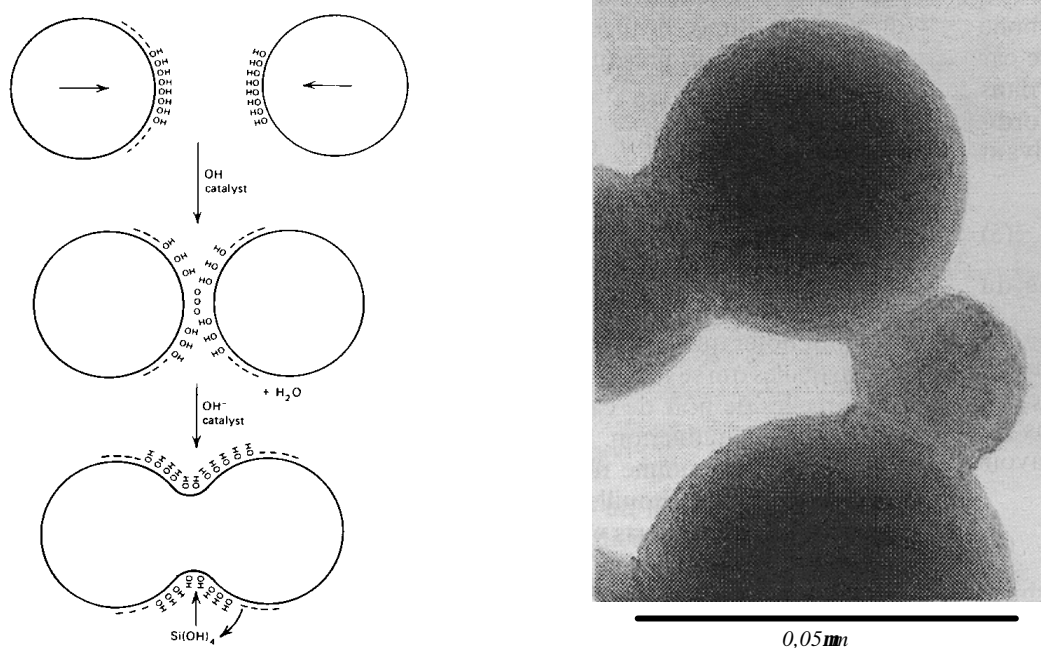
Lorsque l'eau ne peut pas être utilisée comme fluide porteur, deux solutions s'offrent au manipulateur : effectuer les mesures dans l'air (à sec), si l'appareil le permet, ou changer le fluide porteur, en utilisant par exemple des produits organiques tels l'éthanol ou le méthanol. Dans ce dernier cas, il est toutefois nécessaire de connaître l'indice de réfraction du fluide pour les calculs selon la théorie de Mie (des exemples sont donnés à l'annexe à la fin de ce chapitre).

4.1.3.2 L'état d'agglomération

Certaines particules peuvent être naturellement (ex. : les ciments) ou artificiellement (ex. : certaines fumées de silice) agglomérées au moment de leur utilisation dans les matrices cimentaires. Cette agglomération peut avoir différentes origines : forces électrostatiques, forces capillaires, etc. Pour ces matériaux, la dispersion peut être obtenue grâce à l'utilisation d'ultrasons ou de dispersants (hexamétaphosphate de sodium, superplastifiants pour ciment). Il est par contre nécessaire d'effectuer plusieurs mesures afin de s'assurer d'avoir une courbe granulaire représentative des particules élémentaires.

Toutefois, dans bien des cas, il semble que la désagglomération ne soit jamais complétée, peut-être à cause de l'action limitée des moyens de dispersion (§ 4.3.1 du chapitre 8). De plus, pour certains matériaux, il peut arriver que les particules soient soudées les unes aux autres (figure 3.41). C'est quelquefois le cas de certaines fumées de silice [Dubrous (1990), Bonen et al (1995)].

Pour ces matériaux, aucune solution ne peut être proposée parce que l'agglomération est irréversible (les grains agglomérés deviennent d'ailleurs les nouvelles particules élémentaires)



(a) formation d'un lien siloxane, catalysé par une base (OH^-) (b) agglomérat de particules élémentaires [Dubrous (1990)]. [Iler (1979)]

figure 3.41 – Formation d'un agglomérat permanent de fumée de silice suite à la jonction de particules élémentaires

D'ailleurs, est-il réaliste de chercher à briser les amas de particules, ne sachant pas, *a priori*, s'ils restent intacts lorsque le matériau est utilisé dans les matrices cimentaires? L'obtention d'une dispersion totale des grains que l'on recherche en granulométrie laser n'est peut-être pas la meilleure façon de définir la granularité effective de la poudre pour son emploi habituel. Une des solutions consiste par exemple à mesurer la granularité de l'addition dans un milieu liquide basique se rapprochant de celui du béton frais.

4.2 Précautions expérimentales

4.2.1 Échantillonnage

Comme dans toute technique expérimentale, on doit s'assurer de la représentativité de l'échantillon analysé. Ainsi, avant d'effectuer une mesure, certaines étapes de préparation du matériau sont nécessaires :

- effectuer un nombre de prélèvements suffisants et à différents endroits de l'échantillon global;
- homogénéiser les différentes parties;
- diviser l'échantillon (par exemple par quartage).

Ces points ne représentent que quelques-uns des multiples aspects de l'échantillonnage. Des informations supplémentaires sur cette étape importante peuvent être trouvées dans la littérature (par exemple Deleuil et al (1994)).

4.2.2 Concentration du matériau

Comme énoncé précédemment (§ 3.3.2), il existe une plage optimale de valeurs d'obscurité, à l'extérieur de laquelle des erreurs importantes peuvent survenir (par exemple la diffusion multiple). En général, l'obscurité doit être comprise entre 10 et 30% [Malvern (1998)] : pour cela, on introduit l'échantillon en quantités progressivement croissantes, tout en surveillant les valeurs d'obscurité indiquées par l'appareil. Ces valeurs correspondent habituellement à une concentration inférieure à 1%.

On peut trouver, pour les mesures effectuées à des concentrations élevées, des corrections permettant de prendre en compte les effets de diffusion multiples [Ulrich et al (1990)]. Ces corrections sont quelquefois incluses dans les logiciels de calcul [Hirleman (1988)], mais pas de façon systématique. Notons enfin que certains modèles existent dans le but de prévoir et d'intégrer dans les algorithmes de calcul les effets de la diffusion multiple [Hirleman (1988)].

4.3 Mode de calcul (ou calcul de la courbe granulométrique)

Nous avons montré précédemment (§ 3.4) que l'emploi de la théorie de Mie est nécessaire lorsque les particules sont transparentes (en partie ou totalement). Pour ce type de matériaux, il devient primordial de tenir compte des propriétés optiques de l'échantillon, même pour des particules de diamètre supérieur à 30 μ m. Dans le cas d'un matériau opaque, les propriétés optiques prennent moins d'importance et le modèle de Fraunhofer peut être utilisé, jusqu'à des particules de dimension d'environ 3 μ m.

Notons que le choix du modèle mathématique, particulièrement important dans le cas des particules transparentes, devient moins critique lorsque le rapport des indices (m) et l'absorption des particules augmentent [Naining et al (1986)].

La figure 3.42 reproduit un schéma simplifié des domaines d'application des algorithmes de calculs (tel que proposé par Van de Hulst (1957)), dans le cas des matériaux transparents (non absorbants), et particulièrement pour le cas des matériaux les plus couramment rencontrés en génie civil (zone ombragée). Notons que la théorie de Mie peut être utilisée pour tout le domaine.

Matériaux courants en génie civil

$d > 20\text{mm}$

Les particules (transparentes) sont assez grosses pour que l'approximation de Fraunhofer soit applicable.

$d < 20\text{mm}$

La région comprise entre $d=1\mu\text{m}$ et $d=10\mu\text{m}$ est généralement critique. Plusieurs auteurs ont en effet relevé des erreurs importantes si l'approximation de Fraunhofer est utilisée à l'intérieur de cette plage [Seville et al (1984), Tuzun et al (1986), Roy et al (1990), Etzler et al (1995)].

L'utilisation de la théorie de Mie est alors justifiée, quoique cette dernière demande la connaissance des paramètres optiques du matériaux. Nous montrerons qu'un mauvais choix de l'indice de réfraction complexe peut mener à des erreurs tout aussi importantes (§ 3.4.2).

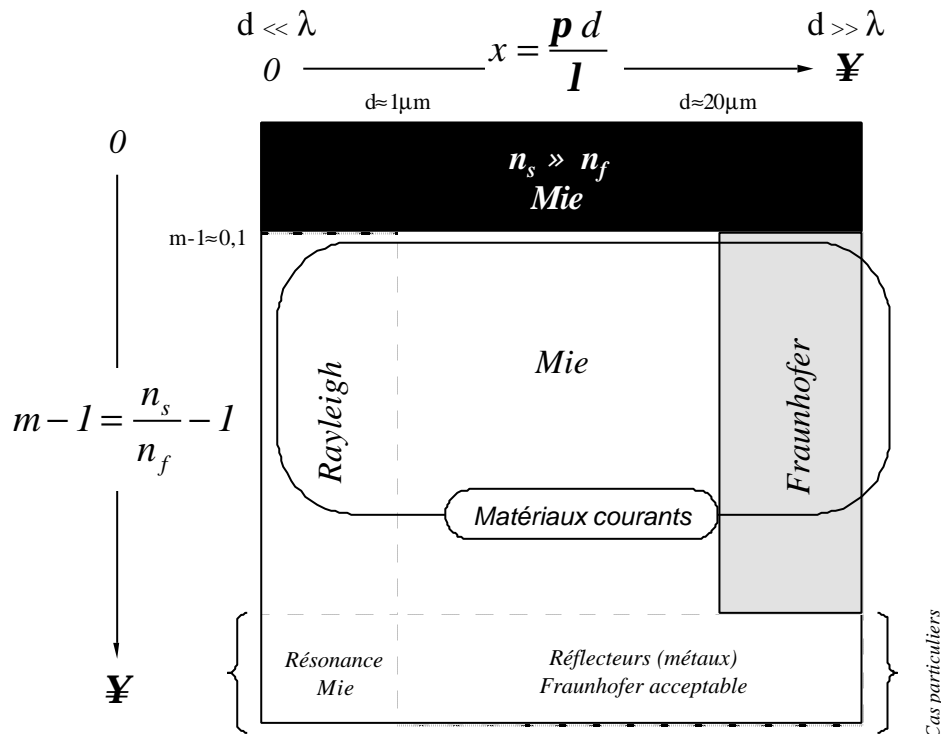


figure 3.42 – Schéma simplifié des domaines d'application des algorithmes de calcul pour la détermination de la granularité des matériaux transparents (non absorbants) les plus courants. [inspiré de Van de Hulst (1957)]

Matériaux peu courants en génie civil

$n_s \gg n_f$

L'indice de réfraction du matériau (partie réelle) est voisin de celui du fluide porteur et des erreurs importantes sont obtenues si on néglige, même dans le cas des grosses particules, les indices de réfraction des matériaux [De Boer et al (1987), Hitchen (1992), Brown et al (1991), Roy et al (1990), Kusters et al (1991)].

Ce phénomène est connu sous le nom de diffraction anormale et il est causé par l'interférence entre les rayons faiblement réfractés ($n_s \gg n_f$) et les composantes diffractées du faisceau lumineux. Il devient impératif dans ce cas d'utiliser la théorie de Mie et le choix de l'indice de réfraction est alors critique.

Dans le cas où le fluide porteur est l'eau ($n_f=1,33$), le matériau a donc un indice $n_s < 1,46$. Cette situation est rarement rencontrée pour les matériaux du génie civil.

$n_s \gg n_f$

L'indice de réfraction du matériau (partie réelle) est très différent de celui du fluide porteur : c'est par exemple le cas des métaux. La valeur de l'indice prend alors moins d'importance, si bien que certains auteurs prétendent que l'approximation de Fraunhofer peut être utilisée sans entraîner d'erreurs de calculs. La seule exception touche les particules submicroniques (phénomène de résonance), où il devient nécessaire d'utiliser la théorie de Mie [Van de Hulst].

5. Conclusion

Après avoir rappelé en détail les principes théoriques sur lesquels s'appuie la granulométrie laser, nous avons mis en évidence, à partir d'exemples pratiques et de données provenant de la littérature, les principales sources d'erreurs et d'imprécisions touchant cette technique.

Nous avons particulièrement mis l'accent sur l'importance de certains facteurs tels la forme des particules, la concentration de matériau utilisée lors de l'analyse, le modèle mathématique et les valeurs des propriétés optiques employées pour le calcul des courbes granulaires. Pour la plupart des cas étudiés, les erreurs les plus importantes touchent la population de fines particules, inférieure à quelques micromètres.

Il ressort des différents exemples traités que cette technique fonctionne très bien pour les étalons certifiés ainsi que certains matériaux réels ou de laboratoire. Ces matériaux doivent être simples, composés de particules monophasiques, sphériques et sans défaut de surface ; la proportion d'impuretés ne doit pas être trop importante. Par contre, il devient difficile de déterminer avec un haut niveau de confiance la granularité d'un matériau s'éloignant de ces conditions idéales.

Cette technique est donc adaptée aux mesures de routine, qui représentent tout de même la plupart des cas d'utilisation : évaluation approximative de la granularité, comparaison entre les matériaux, contrôle de fabrication et de qualité, etc. Par contre, lorsqu'on exige la caractérisation granulométrique exacte de matériaux complexes, dans le but d'utiliser les résultats pour des travaux de recherche théorique ou appliquée (calculs ou modélisations, explication physico-chimiques, etc.), l'emploi de la granulométrie laser n'est envisageable qu'en prenant de multiples précautions.

6. Références

- Austin L.G. (1998) « Conversion factors to convert particle size distributions measured by one method to those measured by another method », *Particle & Particle System Characterization*, **15**, pp.108-111.
- Baudet G., Bizi M. and Rona J.P. (1993) « Estimation of the average aspect ratio of lamellae-shaped particles by laser diffractometry », *Particulate Science and Technology*, **11**, pp.73-96.
- Bonen D. and Khayat K.H. (1995) « Characterization and pozzolanic properties of silica fume stored in an open pond », *Cement & Concrete Research*, **25** (2), pp.395-407.
- Boron S. and Waldie B. (1978) « Particle sizing by forward lobe scattered intensity-ratio technique: errors introduced by applying diffraction theory in the Mie regime », *Applied Optics*, **17** (10), pp.1644-1648.
- Bowen P., Hérard C., Humphry-Baker R. and Sato E. (1994) « Accurate submicron particle size measurement of alumina and quartz powders using a cuvette photocentrifuge », *Powder Technology*, **81**, pp.235-240.
- Brown D.J., Alexander K. and Cao J. (1991) « Anomalous Diffraction Effects in the Sizing of Solids Particles in Liquids », *Particle & Particle System Characterization*, **8** (3), pp.175-178.
- Chandler I.A., Tomaselli V.P. and Moller K.D. (1983) « Attenuated total reflection method for obtaining the optical constants of powders », *Applied Optics*, **22** (24), pp.4099-4104.
- De Boer G.B.J., De Weerd C., Thoenes D. and Goossens H.W.J. (1987) « Laser diffraction spectrometry: Fraunhofer diffraction versus Mie scattering », *Particles Characterization*, **4**, pp.14-19.
- De Leeuw G. and Lamberts C.W. (1987) « Influence of Refractive Index and Particle Size Interval on Mie Calculated Backscatter and Extinction », *Journal of Aerosol Science*, **18** (2), pp.131-138.
- Delsol C. (1995) « Perspectives d'emploi en génie civil des cendres volantes de centrales thermiques équipées de systèmes de désulfuration primaire » Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.
- Dubrous F. (1990) « Formation et propriétés de la fumée de silice », in *Les Fumées de silice dans le Génie Civil. Applications aux Bétons et Coulis*, Annales de l'ITBTP, série béton 271, N°483, pp.3-11.
- Egan W.G. and Spagnolo F.A. (1969) « Complex index of refraction of bulk solid carbon dioxide », *Applied Optics*, **8** (11), pp.2359-2360.
- Endoh S., Kuga Y., Ohya H., Ikeda C. and Iwata H. (1998) « Shape estimation of anisometric particles using size measurement techniques », *Particle & Particle System Characterization*, **15**, pp.145-149.
- Etzler F.M. and Sanderson M.S. (1995) « Particle Size Analysis: a Comparative Study of Various Methods », *Particle & Particle System Characterization*, **12** (5), pp.217-224.
- Etzler F.M. and Deanne R. (1997) « Particle Size Analysis: a Comparative Study of Various Methods II », *Particle & Particle System Characterization*, **14**, pp.278-282.
- Ferreira P.J., Rasteiro M.G. and Figueiredo M.M. (1993) « Influence of shape on particle size analysis », *Particulate Science and Technology*, **11**, pp.199-206.
- Fraunhofer J. (1817) *Gilberts Ann. Phys.*, **56**, p.193.
- Frisch B. (1989) « Characterization of powder and pressings based on geometric fundamentals », *Particle & Particle System Characterization*, **6**, pp.39-47.
- Frock H.N. (1987) « Particle size determination using angular light scattering », in *Particle Size Distribution: assessment and Characterization* / editor: Theodore Provder, American Chemical Society, Washington D.C., chapter 10, pp.147-160.
- Gabas N., Hiquily N. and Laguérie C. (1994) « Response of Laser Diffraction Particle Sizer to Anisometric Particles », *Particle & Particle System Characterization*, **11** (2), pp.121-126.

- Gerber H. (1991) «Direct measurement of suspended particulate volume concentration and far-infrared extinction coefficient with a laser-diffraction instrument », *Applied Optics*, **30** (33), pp.4824-4831.
- Gillespie J.B., Lindberg J.D. and Laude L.S. (1975) « Kubelka-Munk optical coefficients for a barium sulfate white reflectance standard », *Applied Optics*, **14** (4), pp.807-809.
- Gillespie J.B., Jennings S.G. and Lindberg J.D. (1978) « Use of an average complex refractive index in atmospheric propagation calculations », *Applied Optics*, **17** (7), pp.989-991.
- Gillespie J.B. and Goedecke G.H. (1989) « Refractive indices of powdered materials using attenuated total reflectance spectroscopy », *Applied Optics*, **28** (18), pp.3985-3992.
- Gillespie J.B. and Lindberg J.D. (1992) « Ultraviolet and visible imaginary index of strongly absorbing atmospheric particulate matter », *Applied Optics*, **31** (12), pp.2112-2115.
- Gori F. and Guattari G. (1991) « Nonambiguous determination of optical constants for absorbing materials », *Applied Optics*, **30** (1), pp.36-41.
- Gosse S.F., Wang M., Labrie D. and Chylek P. (1997) « Imaginary part of the refractive index of sulfates and nitrates in the 0.7-2.6 μm spectral region », *Applied Optics*, **36** (16), pp.3622-3634.
- Guimberteau F. and Leal Calderon F. (1998) « Granulométrie des émulsions de bitume », proposé au Bulletin de Liaison LCPC.
- Gulari E., Annapragada A., Gulari Es. And Jawad B. (1987) « Determination of particle size distributions using light-scattering techniques », in *Particle Size Distribution: assessment and Characterization* / editor: Theodore Provder, American Chemical Society, Washington D.C., chapter 9, pp.133-145.
- Hirleman E.D. (1988) « Modeling of multiple scattering effects in Fraunhofer diffraction particle size analysis », *Particle & Particle System Characterization*, **5**, pp.57-65.
- Hitchen C.J. (1992) « The Effect of Suspension Medium Refractive Index on the Particle Size Analysis of Quartz by Laser Diffraction », *Particle & Particle System Characterization*, **9** (3), pp.171-175.
- Hunter R.J. (1993) «Determination of particle size » in *Introduction to modern colloid science*, Oxford Science Publications.
- Iler R.K. (1979) *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons.
- Jennings S.G., Pinnick R.G. and Auvermann H.J. (1978) « Effect of particulate complex refractive index and particle size distribution variations on atmospheric extinction and absorption for visible through middle ir wavelengths », *Applied Optics*, **17** (24), pp.3922-3929.
- Jennings S.G., Pinnick R.G. and Gillespie J.B. (1979) « Relation between absorption coefficient and imaginary index of atmospheric aerosol constituents », *Applied Optics*, **18** (9), pp.1368-1371.
- Jennings S.G. (1981) « Attenuated total reflectance measurements of the complex refractive index of polystyrene latex at CO₂ laser wavelengths », *Journal of the Optical Society of America*, **71** (8), pp.923-927.
- Jonasz M., Fournier G. and Stramski D. (1997) « Photometric immersion refractometry: a method for determining the refractive index of marine microbial particles from beam attenuation », *Applied Optics*, **36** (18), pp.4214-4225.
- Jones A.R. (1977) « Error contour charts relevant to particle sizing by forward-scattered lobe methods », *J.Phys. D: Appl.Phys.*, **10**, pp.138-140.
- Karasikov N. and Krauss M. (1989) « Examining the Influence of Index of Refraction on Particle Size Measurements - Using a Time-of-Transition Optical Particle Sizer », *Filtration & Separation*, **26** (2), pp.121-124.
- Kaye B.H. (1981) *Direct Characterization of Fines Particles*, J.Wiley, New York.
- Kaye B.H., Alliet D., Switzer L. and Turbitt-Daoust C. (1997) « The effect of shape on intermethod correlation of techniques for characterizing the size distribution of powder. Part 1: correlating the size distribution measured by sieving, image analysis, and diffractometer methods », *Particle & Particle System Characterization*, **14**, pp.219-224.

- Kerker M., Scheiner P., Cooke D.D. and Kratochvil J.P. (1979) « Absorption index and color of colloidal hematite », *Journal of Colloid and Interface Science*, **71** (1), pp.176-187.
- Kusters K.A., Wijers J.G. and Thoenes D. (1991) « Particle sizing by laser diffraction spectrometry in the anomalous regime », *Applied Optics*, **30** (33), pp.4839-4847.
- Lamy P.L. (1977) « Optical consyants of crystalline and fused quartz in the far ultraviolet », *Applied Optics*, **16** (8), pp.2212-2214.
- Leupacher W. and Penzkofer A. (1984) « Refractive index measurement of absorbing condensed media », *Applied Optics*, **23** (10), pp.1554-1558.
- Liebhaber F. and Willeke K. (1993) « Optical Particle Sizing: Filtering out Refractive Index Effect », *The Annals of Occupational Hygiene*, **37** (4), pp.377-394.
- Lindberg J.D. and Snyder D.G. (1973) « Determination of the optical absorption coefficient of powdered materials whise particle size distribution and refractive index are unknown », *Applied Optics*, **12** (3), pp.573-578.
- Lindberg J.D. and Laude L.S. (1974) « Measurement of the absorption coefficient of atmospheric dust », *Applied Optics*, **13** (8), pp.1923-1927.
- Lindberg L.D. (1975) « Absorption coefficient of atmospheric dust and other strongly absorbing powders: an improvement on the method of measurement », *Applied Optics*, **14** (12), pp.2813-2815.
- Lindberg L.D. (1977) « Relationship between particle size and imaginary refractive index in atmospheric dust », *Applied Optics*, **16** (10), pp.2628-2630.
- Lindberg J.D., Dougless R.E. and Garvey D.M. (1993a) « Imaginary refractive index of buckyballs », *Applied Optics*, **32** (21), pp.3921-3922.
- Lindberg J.D., Dougless R.E. and Garvey D.M. (1993b) « Carbon and the optical properties of atmospheric dust », *Applied Optics*, **32** (30), pp.6077-6081.
- Lindberg J.D., Dougless R.E. and Garvey D.M. (1994) « Absorption-coefficient-determination method for particulate materials », *Applied Optics*, **33** (19), pp.4314-4319.
- Lips A., Hart P.M. and Evans I.D. (1992) in *Proceedings of the 5th European Symposium in Particle Characterization*, Nurnberg Messe, p.443.
- Malvern (1998) *Documentations techniques*.
- Marshall T.R., Parmenter C.S. and Seaver M. (1976) *Journal of Colloid and Interface Science*, **55**, p.624.
- Mie G. (1908) *Annalen der Physik*, **25** (3), p.377.
- Milham M.E., Frickel R.H., Embury J.F. and Anderson D.H. (1981) « Determination of optical constants from extinction measurements », *Journal of the Optical Society of America*, **71** (9), pp.1099-1106.
- Musfeldt J.L., Tanner D.B. and Paine A.J. (1993) « Method for the determination of the optical properties of highly conjugated pigments », *Journal of the Optical Society of America A*, **10** (12), pp.2648-2657.
- Naining W. and Hongjian Z. (1986) « A study of the accuracy of optical Fraunhofer diffraction size analyser », *Particulate Science and Technology*, **4**, pp.403-408.
- Naito M., Hayakawa O., Nakahira K., Mori H. and Tsukabi J. (1998) « Effect of particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment », *Powder Technology*, **100**, pp.52-60.
- Pinnick R.G., Jennings S.G., Boice D.C. and Cruncleton J.P. (1985) « Attenuated total reflectance measurements of the complex refractive index of kaolinite powder at CO₂ laser wavelengths », *Applied Optics*, **24** (19), pp.3274-3285.
- Querry M.R., Osborne G., Lies K., Jordon R. and Coveney R.M. Jr (1978) « Complex refractive index of limestone in the visible and infrared », *Applied Optics*, **17** (3), pp.353-356.
- Roy G. and Tessier P. (1990) « Particle Size Distributions Obtained from Diffraction Patterns: Contribution of Refraction and Reflection », *Journal of Aerosol Science*, **21** (4), pp.515-526.

- Seville J.P.K., Coury J.R., Ghadiri M. and Clift R. (1984) « Comparaison of techniques for measuring the size of fine non-spherical particles », *Particles Characterization*, **1**, pp.45-52.
- Siqueiros J.M., Regalado L.E. and Machorro R. (1988) « Determination of (n,k) for absorbing thin films using reflectance measurements », *Applied Optics*, **27** (20), pp.4260-4264.
- Spitzer D. (1975) « Refractive indices of powdered materials and materials with nonspecularly reflecting surfaces: a simple method of determination », *Applied Optics*, **14** (7), pp.1489-1491.
- Spitzer D. and Borsboom P.C.F. (1976) « Refractive indices of powdered materials: improvement of the method », *Applied Optics*, **15** (10), p.2301.
- Steyer T.R., Day K.L. and Huffman D.R. (1974) « Infrared absorption by small amorphous quartz spheres », *Applied Optics*, **13** (7), pp.1586-1590.
- Taubenblatt M.A. and Batchelder J.S. (1991) « Measurement of the size and refractive index of a small particle using the complex forward-scattered electromagnetic field », *Applied Optics*, **30** (33), pp.4972-4979.
- Tayeb Anki M.M. and Lefez B. (1996) « Optical constants of various chromites as determined by Kramers-Kronig analysis », *Applied Optics*, **35** (9), pp.1399-1403.
- Tomaselli V.P., Rivera R., Edewaard D.C. and Moller K.D. (1981) « Infrared optical constants of black powders determined from reflection measurements », *Applied Optics*, **20** (22), pp.3961-3967.
- Tuminello P.S., Arakawa E.T., Khare B.N., Wrobel J.M., Querry M.R. and Milham M.E. (1997) « Optical properties of *Bacillus subtilis* spores from 0.2 to 2.5 μm », *Applied Optics*, **36** (13), pp.2818-2824.
- Tuzun U. and Farhadpour F.A. (1986) « Dynamic particle size analysis with light scattering technique », *Particles Characterization*, **3**, pp.151-157.
- Ulrich J. and Stepanski M. (1990) « Use of the laser diffraction technique for particle size measurement », *Particle & Particle System Characterization*, **7**, pp.25-29.
- Van de Hulst H.C. (1957) *Light Scattering by Small Particles*, Wiley, New York.
- Verbeiren P., Dumont F. and Buess-Herman C. (1996) « Determination of the complex refractive index of bulk tellurium and its use in particle size determination », *Progress in Colloid and Polymer Science*, **100**, pp.112-116.
- Véret C. (1995) « Réfractométrie », in *Techniques de l'ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, R 6300.
- Volz F.E. (1972) « Infrared refractive index of atmospheric aerosol substances », *Applied Optics*, **11** (4), pp.755-759.
- Volz F.E. (1973) « Infrared optical constants of ammonium sulfate, Sahara dust, volcanic pumice, and flyash », *Applied Optics*, **12** (3), pp.564-568.
- Warren C.J. and Dudas M.J. (1986) « Mobilization and Attenuation of Trace Elements in a Artificially Weathered Fly Ash », EPRI Rept. EA-4747, Electric Power Research Institute, Palo Alto.
- Wyatt P.J. (1980) « Some chemical, physical, and optical properties of fly ash particles », *Applied Optics*, **19** (6), pp.975-983.
- Zhang H.J. and Xu G.D. (1992) « The Effect of Particle Refractive Index on Size Measurement », *Powder Technology*, **70** (2), pp.189-192.
- Zhao F., Gong Z., Hu H., Tanaka M. and Hayasaka T. (1997) « Simultaneous determination of the aerosol complex index of refraction and size distribution from scattering measurements of polarized light », *Applied Optics*, **36** (30), pp.7992-8001.

Annexe – Indices de réfraction (partie réelle)

Indice de réfraction absolu (partie réelle) des principaux matériaux utilisés dans le domaine du béton

Composés	Formule	I.R.	Composés	Formule	I.R.
Solvants					
Eau	H ₂ O	1,33	Butanol		1,40
Acétone		1,36	Ethanol		1,36
Benzène		1,50	Méthanol		1,33
Minéraux du ciment					
Silicate tricalcique (Alite)	Ca ₃ SiO ₅ (C ₃ S)	1,71 - 1,72	Gypse	CaSO ₄ ·2H ₂ O (CŠH ₂)	1,52 - 1,53
Silicate bicalcique (Bélite)	Ca ₂ SiO ₄ (C ₂ S)	1,72 - 1,74	Hémihydrate	CaSO ₄ ·½H ₂ O	1,55 - 1,57
Aluminate tricalcique	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C ₃ A)	1,71	Anhydrite	CaSO ₄	1,57 - 1,61
Alumino-ferrate tétracalcique	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀ (C ₄ AF)	1,98 - 2,08	Chaux vive	CaO	1,84
			Chaux éteinte	Ca(OH) ₂	1,55 - 1,57
Minéraux des granulats					
Albite	Na[Si ₃ AlO ₈]	1,53 - 1,54	Magnésite	MgCO ₃	1,56 - 1,70
Anorthite	Ca[Si ₂ Al ₂ O ₈]	1,58 - 1,59	Magnétite	Fe ₃ O ₄	2,42
Anatase	TiO ₂	2,56 - 2,61	Montmorillonite		1,48 - 1,64
Aragonite	CaCO ₃	1,53 - 1,69	Muscovite	KAl ₂ [Si ₃ AlO ₁₀ (OH,F) ₂]	1,55 - 1,62
Biotite	K(Mg,Fe) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀ (OH,F) ₂]	1,57 - 1,70	Oxyde de zirconium	ZrO ₂	2,13 - 2,20
Brookite	TiO ₂	2,58 - 2,70	Paragonite		1,56 - 1,61
Calcite	CaCO ₃	1,49 - 1,66	Périclase	MgO	1,74
Carbone, Graphite	C	2,42	Phlogopite		1,53 - 1,64
Carbure de silicium	SiC	2,61	Quartz	SiO ₂	1,54 - 1,55
Corindon	Al ₂ O ₃	1,77	Rutile	TiO ₂	2,61 - 2,90
Cristobalite	SiO ₂	1,48 - 1,49	Silex	SiO ₂	1,55
Diatomées	SiO ₂	1,44	Silicium	S	~3,5
Fer	Fe	2,86	Sylvite	KCl	1,49
Grenats		moy 1,78	Tridymite	SiO ₂	1,47
Halite	NaCl	1,54	Verres		1,47 - 1,62
Hématite	Fe ₂ O ₃	2,94 - 3,22	Verres usinés		1,55
Illite	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂	1,54 - 1,61	Verres volcaniques		1,50
Kaolinite	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈	1,53 - 1,58	Wuestite	FeO	2,32
Lépidolite		1,53 - 1,59			

Conclusion

La fumée de titane

Dans cette première partie, nous avons analysé les possibles causes d'erreurs pouvant affecter la détermination de deux des plus importantes caractéristiques des additions minérales : leur teneur en verre et leur granularité. Or, la connaissance des valeurs exactes de ces paramètres est absolument nécessaire si l'on veut avancer des explications fiables du rôle des fines dans les comportements (rhéologiques, mécaniques, de durabilité) des bétons.

C'est pourquoi nous avons proposé des procédures qui améliorent la qualité de ces caractérisations. Toutefois, l'exemple qui suit est là pour montrer que, dans certains cas, rares heureusement, les résultats même améliorés ne sont pas pleinement satisfaisants et qu'il peut encore être difficile d'accorder une confiance absolue aux résultats obtenus.

Il s'agit de la fumée de titane [Cyr et al (1999)], une fine minérale issue de la fabrication du fer et du titane. Ce matériau est polyphasique, d'une part dans sa composition minéralogique (phases vitreuses et cristallisées) et, d'autre part, dans la forme de ses particules (en majorité sphériques avec quelques grains anguleux).

Étant donné la complexité du matériau, il est difficile de le caractériser en écartant toutes les incertitudes possibles. Il existe un premier doute quant à la teneur en verre, dont l'évaluation quantitative par la méthode des surfaces donne une valeur de 50% (*figure 1*). En effet, pour un tel matériau, dont la composition chimique est riche en fer et en titane, dont les minéraux cristallisés sont complexes et dont la bosse de verre n'a pas une forme régulière, il devient difficile d'évaluer la confiance qu'on peut accorder au résultat.

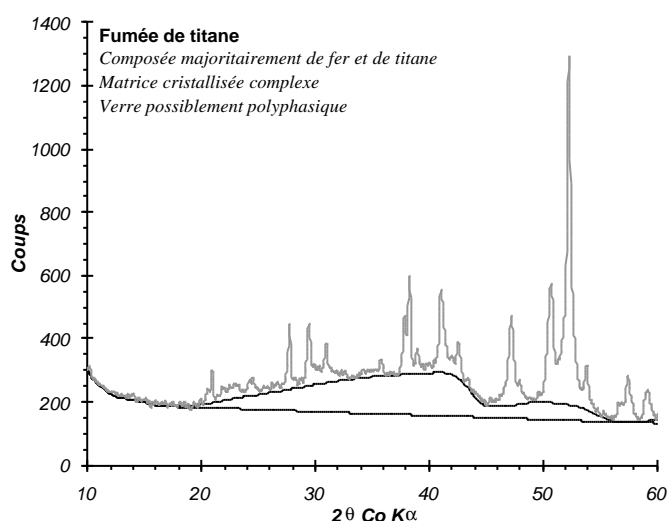


figure 1 – Diffractogramme de la fumée de titane, dont le dosage par la méthode des surfaces permet d'estimer la teneur en verre à 50%.

Le même type d'incertitude existe lors de l'analyse de la granularité du produit, puisqu'une mauvaise connaissance de l'indice de réfraction entraîne des erreurs d'interprétation considérables, comme en fait foi la *figure 2*, qui illustre les granularités d'un même échantillon de fumée de titane, calculées à partir de deux indices de réfraction différents (cas extrêmes).

Le calcul de la courbe ❶ est effectué à partir d'un indice de réfraction faible (1,53;0,00), correspondant à un verre transparent; celui de la courbe ❷ est effectué à partir d'un indice de réfraction élevé (2,59;1,00), correspondant par exemple à des oxydes métalliques.

L'augmentation de l'indice de réfraction accentue le degré de correction, ce qui a pour effet de diminuer considérablement la population de particules submicroniques. Ainsi, selon que la fumée de titane serait totalement composée de billes de verre transparentes ou de particules d'oxydes métalliques, son diamètre moyen pourrait passer de 12 à 17 μm et sa quantité de particules inférieures à 1 μm de 30 à 10%. Deux représentations mathématiques très différentes d'une entité physique qui est pourtant la même.

Il est vraisemblable que la granularité de la fumée de titane se situe entre ces deux cas extrêmes. L'indice de réfraction du matériau, qui reste une propriété primordiale pour la caractérisation de sa finesse, est difficile à évaluer avec certitude, étant donné le caractère polyphasique du produit.

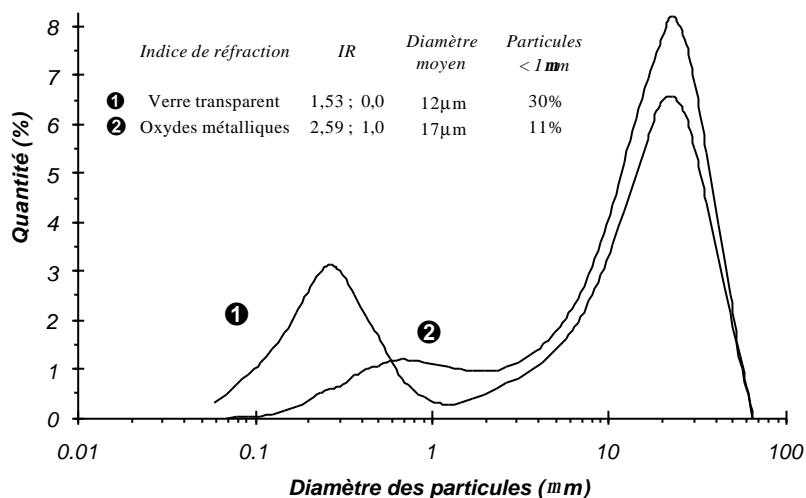


figure 2 – Granularités de la fumée de titane, en fonction des propriétés optiques choisies pour les calculs.

Référence

Cyr M., Carles-Gibergues A. and Tagnit-Hamou A. (1999) « Titanium fume and ilmenite fines characterization for their use in cement based materials », soumis à Cement & Concrete Research.

Chapitre 4

Études rhéologiques : introduction et rappels

1. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	121
2. DÉFINITIONS	122
2.1 CONTRAINTE DE CISAILLEMENT τ [PA].....	122
2.2 VITESSE DE CISAILLEMENT $\dot{\gamma}$ ou $\dot{\epsilon}$ [S^{-1}].....	122
2.3 SEUIL DE CISAILLEMENT τ_0 [PA].....	122
2.3.1 Existence du seuil	122
2.3.2 Différentes méthodes = différents seuils.....	123
2.4 VISCOSITÉ [PA.S].....	125
2.5 CONCENTRATION VOLUMIQUE.....	125
3. TYPES DE COMPORTEMENTS RHÉOLOGIQUES	126
3.1 COURBES D'ÉCOULEMENT LINÉAIRES.....	126
3.2 COURBES D'ÉCOULEMENT NON LINÉAIRES.....	126
3.3 COMPORTEMENTS RHÉOLOGIQUES VARIANT AVEC LE TEMPS.....	127
3.4 PRÉCISIONS SUR LES COMPORTEMENTS DES FLUIDES.....	127
3.5 PRÉCISIONS DE VOCABULAIRE : DISTINCTION ENTRE EFFET ET COMPORTEMENT	130
4. FORCES ET INTERACTIONS ENTRE PARTICULES SOLIDES DANS UNE SUSPENSION.....	130
4.1 MOUVEMENT BROWNIEN	132
4.2 INTERACTIONS COLLOÏDALES.....	132
4.2.1 Forces de London - Van der Waals	132
4.2.2 Forces électrostatiques.....	132
4.2.3 Effet stérique.....	133
4.2.4 Répulsion osmotique.....	134
4.2.5 Bilan des interactions colloïdales.....	134
4.3 FORCES HYDRODYNAMIQUES.....	136
4.4 FORCES DE CONTACT	136
4.5 FORCES CAPILLAIRES.....	136
5. RÉFÉRENCES.....	137

1. Introduction

L'étude des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment et des bétons est largement documentée dans la littérature jusqu'au tout début des années 90 [voir par exemple les revues bibliographiques proposées par Tattersall et Banfill (1983), Shaughnessy et al (1988) et Struble (1991)]. Outre les travaux traitant de la maniabilité et de l'ouvrabilité (essais empiriques et technologiques), les études concernent principalement l'établissement des courbes d'écoulement et des paramètres rhéologiques des pâtes ou encore l'étude, à taux de cisaillement constant, du comportement rhéologique des pâtes en fonction du temps. Ces travaux ont permis d'étudier l'influence des différents facteurs entraînant des variations des comportements et des paramètres rhéologiques des pâtes. Ces facteurs se divisent en deux groupes selon leur impact sur les caractéristiques rhéologiques des mélanges :

- 1- les facteurs de composition telles la finesse et la composition chimique du ciment, la présence d'adjuvants ou d'additions, la teneur en eau, etc. ;
- 2- les facteurs opératoires et métrologiques tels que le mode de malaxage, le type d'appareil de mesure, etc.

Depuis une dizaine d'années, les études de la rhéologie des matériaux à matrice cimentaire se sont surtout attachées à élaborer ou à tenter de mettre en œuvre des tests empiriques pour caractériser l'aptitude à l'écoulement du béton. Ces travaux ont été entrepris suite à l'émergence des bétons autoplaçants et au développement de nouvelles générations de superplastifiants.

Relativement peu d'études fondamentales traitant de l'effet des additions minérales sur la rhéologie des matrices cimentaires ont toutefois été menées ; la majorité des travaux concernent surtout la comparaison des maniabilités des pâtes ou bétons contenant des additions. Pourtant, il reste encore beaucoup de points à élucider et à comprendre. En effet, il est encore difficile de connaître, à partir des seules propriétés d'un matériau nouveau, son effet sur le comportement du béton frais lorsqu'il est ou non couplé à un superplastifiant.

Le but de nos études rhéologiques est d'apporter une contribution à la compréhension générale des phénomènes impliquant les fines. Cette *Partie II* est divisée en plusieurs chapitres.

Le *chapitre 4* fournit différents rappels et précisions sur les différentes notions de rhéologie utilisées dans ce travail.

Le *chapitre 5* a ensuite pour but de justifier nos choix expérimentaux, concernant principalement les types de mélanges ainsi que l'appareil utilisé pour les essais de rhéométrie. Une étude métrologique de cet appareil est d'ailleurs effectuée.

Les *chapitres 6, 7 et 8* traitent de la rhéologie des pâtes de ciment. Après avoir fait état de quelques résultats préliminaires, effectués à partir d'essais empiriques (*chapitre 6*), dans le but d'étudier la compatibilité des différents matériaux entre eux et de retrouver certains résultats classiques de la littérature, nous procédons à l'étude de résultats de rhéométrie, en approfondissant l'effet des fines et du couplage fines-superplastifiants sur les paramètres

caractérisant l'écoulement des fluides (*chapitre 7*) et sur les modifications du comportement des pâtes de ciment (*chapitre 8*).

Enfin, le *chapitre 9* propose une tentative d'essais de confirmation sur béton.

Dans un premier temps, ces études négligent la réactivité du ciment, considérant que les essais effectués pendant la période dormante permettent de supposer, en première approximation, que les mélanges cimentaires se comportent comme des suspensions de particules non réactives.

2. Définitions

2.1 Contrainte de cisaillement t [Pa]

Au cours d'un mouvement laminaire de cisaillement, les couches sont animées de mouvement relatif les unes par rapport aux autres : deux couches successives, au contact l'une de l'autre, se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il en résulte l'apparition de contraintes qui s'exercent tangentielllement à la surface de la couche [Couarraze et Grossiord (1983)].

2.2 Vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ ou $\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]

Souvent appelée *gradient de vitesse*, il s'agit de la vitesse de déformation de deux couches successives de matériau cisailé, qui représente donc la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement [Couarraze et Grossiord (1983)].

2.3 Seuil de cisaillement t_0 [Pa]

C'est la contrainte de cisaillement minimum à atteindre pour que le fluide s'écoule. Pour des contraintes plus faibles, le corps ne présente pas de déformation permanente et il se comporte comme un solide.

Les fluides ne possédant pas de seuil de cisaillement sont dits exclusivement visqueux ; ceux qui en possèdent un sont dits viscoplastiques.

Ce terme peut porter à confusion, surtout en fonction de la méthode utilisée pour l'estimer. Ce point sera discuté plus loin (§ 2.3.2).

2.3.1 Existence du seuil

Récemment, Barnes (1999) a présenté une revue bibliographique importante (162 références) traitant du seuil de cisaillement (histoire, mesures, matériaux). Il propose entre autre une revue historique, menant à la question posée par l'auteur en 1985 concernant l'existence du seuil de cisaillement.

Cet article [Barnes et al (1985)] remet en question l'existence de cette grandeur en affirmant que le seuil est une idéalisation du comportement du matériau. Ainsi, en effectuant des mesures avec un appareil à contrainte imposée, permettant de descendre à des gradients de vitesse aussi faibles que 10^{-6} s^{-1} , il a observé la disparition complète de la contrainte d'une substance typiquement reconnue comme étant un fluide à seuil. Selon les conclusions de cet article, le seuil de cisaillement ne définit que ce qui ne peut pas être mesuré.

L'article en question a déclenché beaucoup de réactions et de polémiques sur l'existence du seuil (un résumé des interventions est donné par Barnes (1999)). Il s'avère que le débat (devenu vite philosophique) touche d'abord la définition du terme *seuil de cisaillement* (contrainte de cisaillement à atteindre pour que le fluide s'écoule) : en effet, il semble expérimentalement impossible de vérifier cette définition (ni de la contredire), puisque le temps de mesure peut être infini. Le débat peut prendre une tournure plus importante lorsqu'on s'arrête à l'interprétation phénoménologique du seuil, à savoir : la grandeur repose-t-elle sur une signification physique réelle ou s'agit-il d'un artéfact expérimental lié à la sensibilité restreinte des appareils [Evans (1992)] ?

La question de la réalité du seuil de cisaillement ne semble pas encore tout à fait résolue [Barnes (1999)], bien que la plupart des chercheurs s'accordent sur le fait que le seuil de cisaillement constitue une réalité en ingénierie à laquelle on ne peut pas échapper.

2.3.2 Différentes méthodes = différents seuils

Il existe différentes méthodes de mesure du seuil de cisaillement (des résumés sont donnés par Dzuy et al (1983) et Liddell et al (1996)). Parmi celles-ci, deux nous intéressent particulièrement : la méthode scissométrique, utilisée dans ce travail (*chapitre 5*), et la méthode mathématique, généralement très répandue en génie civil.

Il s'avère que ces méthodes mènent à des réalités physiques très différentes. La première est pratiquée sur une suspension au repos. La mesure, effectuée sur une substance initialement structurée, correspond donc à la contrainte à fournir pour mettre la substance en mouvement ou pour obtenir la première évidence de son écoulement. Il s'agit donc d'un seuil de cisaillement au repos (ou appelé seuil statique par certains auteurs [Keating et al (1989)]).

La seconde méthode est effectuée sur une suspension dont la structure a été partiellement détruite, c'est-à-dire qu'un degré de déstructuration maximum a été atteint pour le gradient de vitesse appliqué. Le seuil est obtenu par l'extrapolation de la courbe d'écoulement à une valeur t_0 donnée par l'une des relations du *tableau 4.1*. Il s'agit alors d'un seuil qu'on peut qualifier de dynamique [Keating et al (1989)]. Sa signification physique pourrait se rapporter à un arrêt ou au figeage du matériau fraîchement malaxé.

Notons que les deux grandeurs n'ont de chances d'être égales que pour des matériaux présentant peu d'effets temporels (thixotropie, réactivité). On peut d'ailleurs être tenté de les comparer, même si les phénomènes physiques sont fondamentalement différents. Dzuy et al (1985) ont montré qu'elles peuvent présenter une certaine corrélation, ce qui est confirmé par nos résultats sur des pâtes de ciment avec et sans adjuvant et/ou additions (*figure 4.1*).

Les seuils statiques sont généralement plus élevés que les seuils dynamiques (dans le premier cas, la structure est encore vierge de tout cisaillement), particulièrement dans le cas des suspensions ayant une forte concentration (*figure 4.2*).

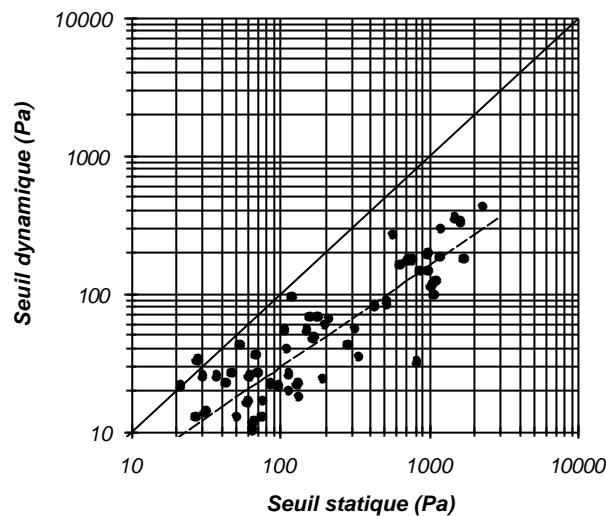


figure 4.1 – Relation entre les seuils de cisaillement statiques et dynamiques, pour des pâtes de ciment avec et sans adjuvant et/ou additions.

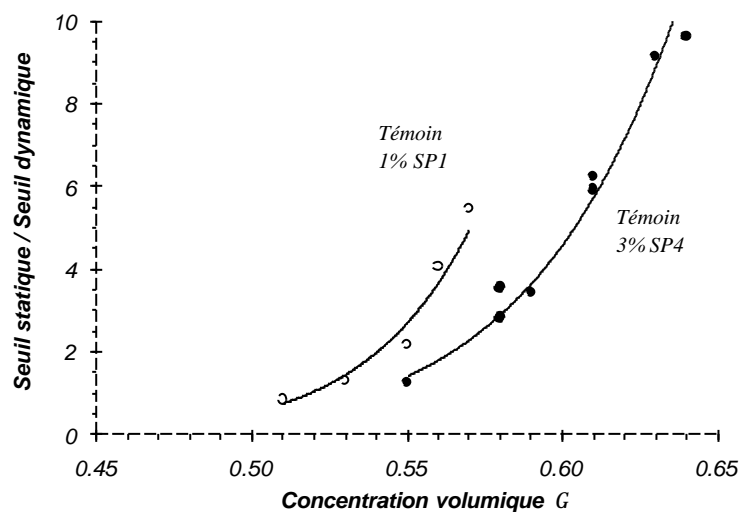


figure 4.2 – Variation du rapport du seuil statique sur le seuil dynamique, en fonction de la concentration volumique solide des suspensions.

2.4 Viscosité [Pa.s]

Les coefficients de viscosité servent à caractériser le comportement rhéologique des matériaux. On en distingue plusieurs types, dont le principal est la viscosité dynamique ou apparente (m), définie par la relation (4.1).

$$m = \frac{t}{\dot{g}} \quad (4.1)$$

Sur une courbe d'écoulement $t - \dot{g}$, la viscosité apparente est égale, pour un point donné de la courbe (donc une valeur de t ou de \dot{g}), à la pente de la droite joignant l'origine au point représentatif considéré.

2.5 Concentration volumique

Il est courant en rhéologie d'exprimer les concentrations en volume plutôt qu'en masse. On définit ainsi une concentration volumique solide G (relation (4.2)), qui peut être reliée aux rapports massiques E/C ou E/L , dans le cas d'une pâte de ciment additionnée de fines minérales, grâce aux relations (4.3) et (4.4).

$$G = \frac{V_s}{V_s + V_e} \quad (4.2)$$

où V_s et V_e sont respectivement les volumes de solide et d'eau.

En fonction de E/C
(Eau/Ciment)

$$G = \frac{X}{X + E/C} \quad \text{avec } X = \left(\frac{1}{d_c} + \frac{p}{(1-p)d_a} \right) \quad (4.3)$$

ou $E/C = \frac{X(1-G)}{G}$

En fonction de E/L
(Eau/Liant)

$$G = \frac{Y}{Y + E/L} \quad \text{avec } Y = \left(\frac{1-p}{d_c} + \frac{p}{d_a} \right) \quad (4.4)$$

ou $E/L = \frac{Y(1-G)}{G}$

où p est le taux de substitution massique et d_c et d_a sont respectivement les densités du ciment et de l'addition.

3. Types de comportements rhéologiques

Les différents types d'écoulement, en régime permanent, sont généralement définis par leur rhéogrammes $\tau - \dot{\gamma}$, aussi appelés courbes d'écoulement. La *figure 4.3* illustre les différents types de courbes d'écoulement caractérisant les comportements rhéologiques des fluides. Le *tableau 4.1* donne les principaux modèles utilisés comme approximation des courbes d'écoulement obtenues expérimentalement.

3.1 Courbes d'écoulement linéaires

On distingue dans cette catégorie des corps ayant un comportement exclusivement visqueux (l'écoulement se produit dès qu'il y a une contrainte de cisaillement) ou viscoplastique (l'écoulement ne se produit que lorsque les contraintes dépassent une valeur minimale, appelée seuil de cisaillement). Ils sont caractérisés par des équations simples (*tableau 4.1*) : fluides newtoniens (courbe 1) et fluides de Bingham (courbe 2).

3.2 Courbes d'écoulement non linéaires

Il s'agit de corps complexes exclusivement visqueux ou viscoplastique, mais ayant des lois de comportement non linéaires. On retrouve dans cette catégorie les comportements rhéofluidifiants ($n < 1$), avec et sans seuil de cisaillement (courbe 3b et 3a), ainsi que les comportements rhéoépaississants ($n > 1$, courbe 4b et 4a). Ils sont souvent décrits par des modèles obéissant à des lois de puissance, la plus commune étant celle d'Herschel-Bulkley mais d'autres équations sont également employées (*tableau 4.1*).

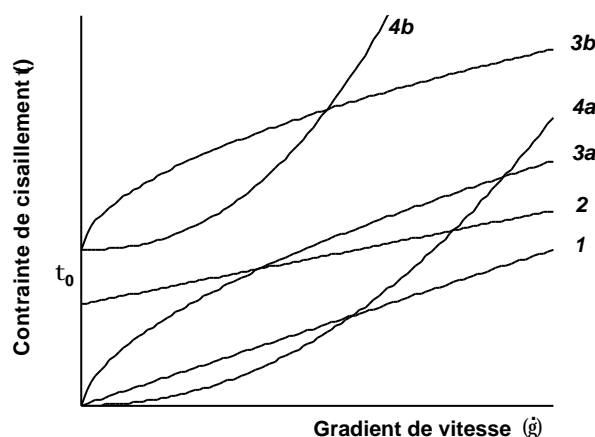


figure 4.3 – Comportements rhéologiques.

TABLEAU 4.I

Modèles mathématiques (lois empiriques) caractérisant les différents écoulements			
Nom	Modèle	Nom	Modèle
Newtonien	$\tau = \eta \dot{\gamma}$	Bingham (1919, 1922)	$\tau = \tau_o + \eta \dot{\gamma}$
Robertson-Stiff (1976)	$\tau = A(\dot{\gamma} + C)^B$	Herschel-Bulkley (1926)	$\tau = \tau_o + k \dot{\gamma}^n$
Ellis (1927)	$\dot{\gamma} = K_1 \tau + K_2 \tau^n$	Casson (1959)	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_o} + \sqrt{k \dot{\gamma}}$
Eyring (1936)	$\tau = \sum_{i=1}^n A \sinh^{-1}(\dot{\gamma} B_i)$ $\tau = A \dot{\gamma} + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma} / C)$	Vom Berg (1979)	$\tau = \tau_o + B \sinh^{-1}(\dot{\gamma} / C)$

3.3 Comportements rhéologiques variant avec le temps

Outre la variation des comportements provoquée par la réactivité des constituants (par exemple, l'hydratation des pâtes de ciment), certaines substances peuvent avoir un écoulement dont les caractéristiques dépendent du temps ou des traitements antérieurs.

C'est le cas des corps thixotropes, définis par une baisse réversible de la viscosité apparente lors d'une sollicitation à vitesse constante au cours du temps (l'effort nécessaire à l'écoulement diminue). Ce phénomène, généralement caractéristique des suspensions floculées, traduit la destruction progressive de la structure au repos. Leurs rhéogrammes présentent une boucle d'hystérésis, c'est-à-dire que la courbe de montée en cisaillement ne coïncide pas avec celle de la descente.

Les pâtes de ciment ne sont pas des corps typiquement thixotropes puisque leur structure initiale ne se reforme jamais complètement (les courbes d'hystérésis ne se referment pas et ne passent pas au même endroit lorsqu'on répète l'essai). On peut alors définir le phénomène comme étant de la fausse-thixotropie [Legrand (1971)]. Ce phénomène a une forte tendance à diminuer avec l'utilisation de superplastifiants [Young (1982)].

3.4 Précisions sur les comportements des fluides

Il est courant de rencontrer dans la littérature, au lieu des courbes contraintes-gradients, des représentations graphiques donnant la variation de la viscosité en fonction du gradient de vitesse. Suivant le type d'écoulement, on obtient différentes variations de la viscosité :

- fluides newtoniens : la viscosité apparente est constante (viscosité absolue) ;
- fluides binghamiens : la viscosité apparente décroît lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.

Une attention particulière doit être portée au cas des corps rhéoépaississants ayant un seuil de cisaillement non nul. En effet, on observe pour ces mélanges deux phénomènes inverses, illustrés à la *figure 4.4*. Pour de faibles gradients de vitesse, on assiste à une diminution de la viscosité apparente. Passé un certain gradient critique, on obtient, pour de forts gradients de vitesse, une augmentation de la viscosité apparente, caractéristique des corps épaississants. Notons que cette diminution n'est pas observée lorsque le seuil de cisaillement du mélange est nul.

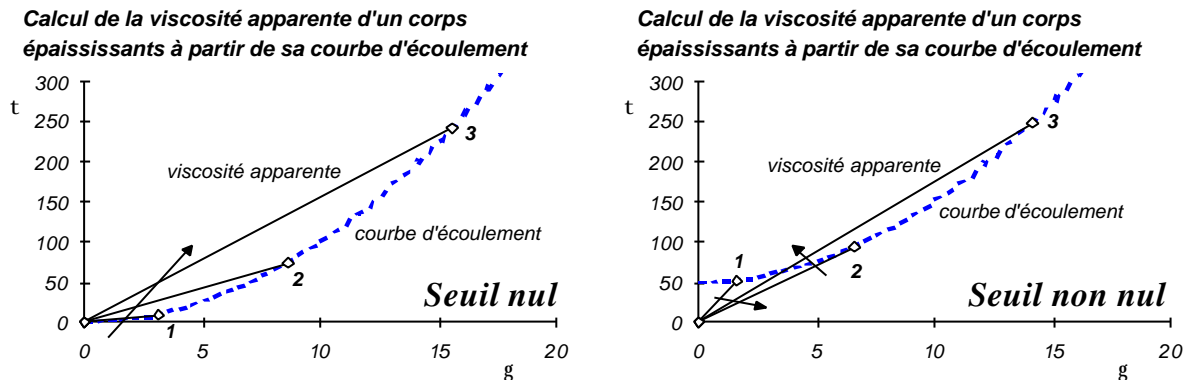
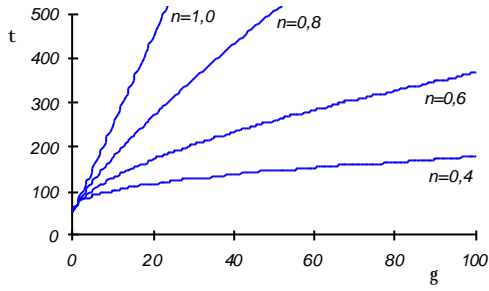


figure 4.4 – Illustration du calcul de la viscosité apparente pour des corps rhéoépaississants, sans et avec la présence d'un seuil de cisaillement.

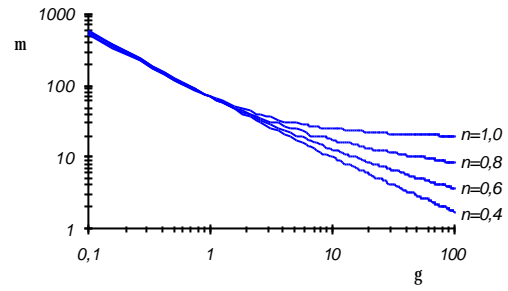
La diminution de la viscosité apparente (aux faibles gradients) semble généralement interprétée dans la littérature comme le signe d'un comportement rhéofluidifiant. Or la courbe d'écoulement de ce type de mélange (*figure 4.3*, courbe 4b) ne montre pas de phase rhéofluidifiante comme celle de la courbe 3b.

Autrement dit, on peut caractériser différemment un mélange selon le type de représentation graphique retenue : à partir d'une courbe d'écoulement, on conclut que le mélange est épaississant, tandis qu'à partir d'une courbe de viscosité, on déduit que le mélange devient épaississant aux forts gradients après avoir été fluidifiant aux gradients les plus faibles. C'est ce qu'illustrent la *figure 4.5* et la *figure 4.6*.

Il devient donc important de définir précisément les termes caractérisant les mélanges. Dans cette étude, le comportement rhéoépaississant se réfère aux rhéogrammes contraintes-gradients du type de ceux de la *figure 4.3*.

Courbes d'écoulement de corps fluidifiants


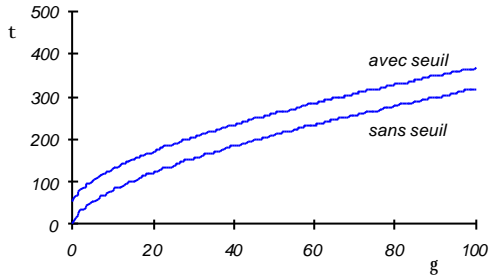
(a)

Viscosités apparentes de corps fluidifiants


(b)

Courbes d'écoulement de corps fluidifiants

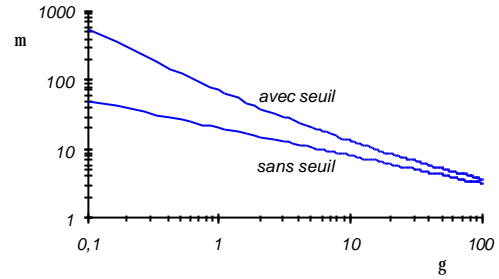
Influence du seuil de cisaillement



(c)

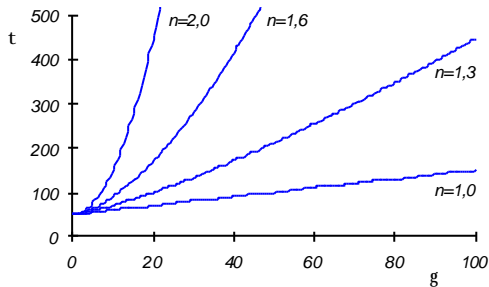
Viscosités apparentes de corps fluidifiants

Influence du seuil de cisaillement

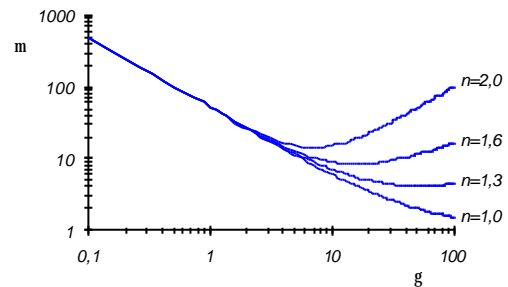


(d)

figure 4.5 – Courbes d'écoulement et viscosités apparentes de mélanges fluidifiants.
Influence du paramètre n de l'équation de Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement (a) et sur la viscosité apparente (b).
Influence du seuil de cisaillement sur les courbes d'écoulement (c) et sur la viscosité apparente (d).

Courbes d'écoulement de corps épaississants


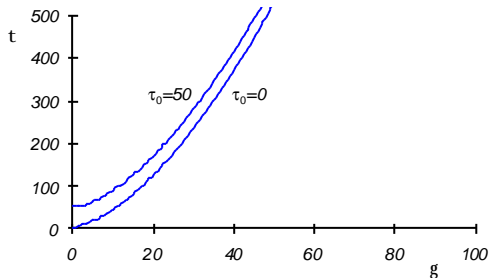
(a)

Viscosités apparentes de corps épaississants


(b)

Courbes d'écoulement de corps épaississants

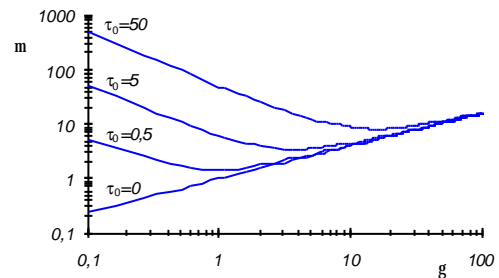
Influence du seuil de cisaillement



(c)

Viscosités apparentes de corps épaississants

Influence du seuil de cisaillement



(d)

figure 4.6 – Courbes d'écoulement et viscosités apparentes de mélanges épaississants.
Influence du paramètre n de l'équation de Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement (a) et sur la viscosité apparente (b).
Influence du seuil de cisaillement sur les courbes d'écoulement (c) et sur la viscosité apparente (d).

3.5 Précisions de vocabulaire : distinction entre effet et comportement

Au sens employé dans ce travail, le terme *comportement* marque l'état d'un mélange lorsqu'on fait varier le gradient de vitesse (comportement Binghamien, rhéoépaississant, rhéofluidifiant, etc.), alors que le terme *effet* fait définir le sens de la modification des paramètres rhéologiques du mélange (seuil, viscosité). Par exemple, on parlera de l'effet fluidifiant de certaines cendres volantes parce que lorsqu'elles sont employées en remplacement d'une certaine quantité de ciment, elles abaissent le seuil de cisaillement et/ou la viscosité apparente du mélange (figure 4.7).

Notons également que l'épaississement de la pâte avec le temps, provoqué par l'hydratation du ciment, sera considéré comme un effet, et non un comportement.

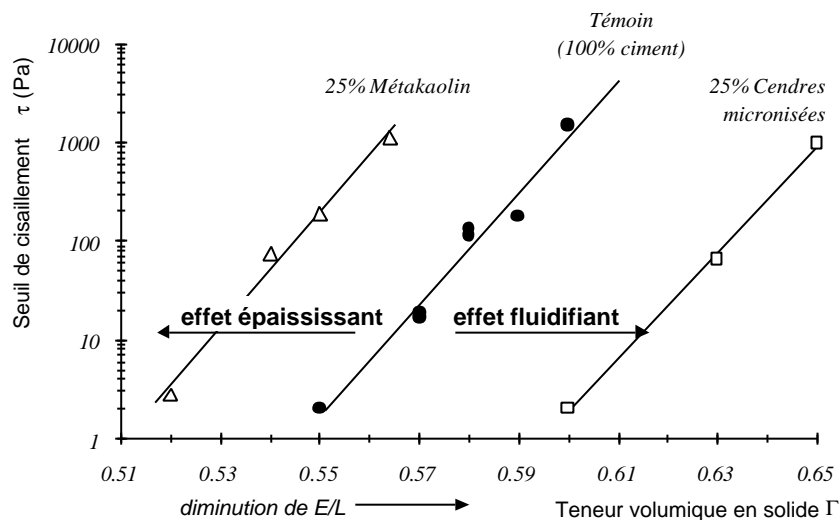


figure 4.7 – Illustration des effets épaississant et fluidifiant, à ne pas confondre avec les comportements rhéoépaississant et rhéofluidifiant.

4. Forces et interactions entre particules solides dans une suspension

Plusieurs explications et interprétations formulées dans ce document font appel aux différentes forces menant à des interactions interparticulaires. Nous définissons donc brièvement les principaux phénomènes d'interaction pouvant affecter les suspensions de ciment. Notre but n'étant pas de quantifier ces forces, nous ne proposons qu'une approche qualitative et **descriptive** des différents phénomènes.

Il existe plusieurs façons de classer les interactions entre les particules d'une suspension au repos ou soumise à un cisaillement, selon :

- la nature des forces en présence (attractives ou répulsives) ;
- la taille des particules (habituellement supposées sphériques) ;
- la concentration solide de la suspension, etc.

Nous proposons, à la *figure 4.8* et au *tableau 4.II*, une classification des interactions susceptibles d'exister dans une suspension à base de matériaux cimentaires. Cette classification, qui s'inspire de différents ouvrages bibliographiques [Legrand (1982), Hunter (1993), Coussot et Ancey (1999)], fait appel à différentes propriétés des particules et de la suspension (taille, concentration, sollicitations, attraction-répulsion).

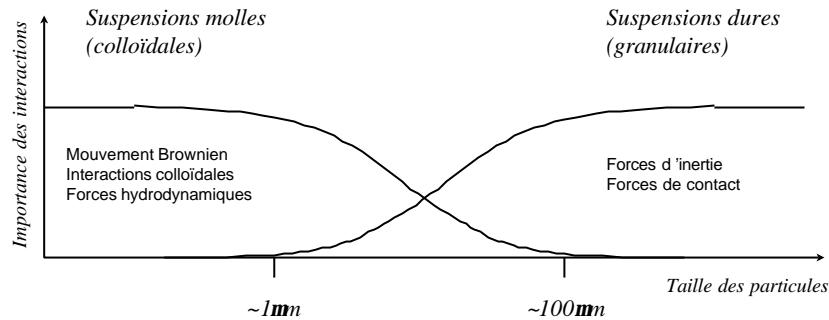


figure 4.8 – Classification schématique des principales interactions entre particules dans une suspension.

TABLEAU 4.II

Classification des interactions entre particules		
	Suspensions au repos	Suspensions sollicitées
	<p><i>Mouvement Brownien</i></p> <p><i>Interactions colloïdales</i></p> <p>Répulsion de Born</p> <p>Interactions électrostatiques</p> <p>Forces de Van der Waals</p> <p>Répulsion osmotique</p> <p>Effet stérique de répulsion</p> <p><i>Forces capillaires</i></p> <p><i>Forces de gravité</i></p>	<p><i>Interactions hydrodynamiques</i></p> <p><i>Vibration</i></p> <p><i>Forces de contact</i></p> <p>Frottement</p> <p>Lubrification</p> <p>Chocs</p> <p><i>Forces d'inertie</i></p>

4.1 Mouvement Brownien

Ce phénomène est causé par l'agitation thermique des particules d'une suspension colloïdale, entraînant des collisions entre particules voisines. Il caractérise l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules, quel que soit l'écoulement imposé à la suspension. Responsable des **processus de diffusion**, le mouvement Brownien contribue à augmenter les dissipations d'énergie au sein de la suspension, et également à reformer la structure détruite par le cisaillement.

En première approximation, pour des suspensions ayant de faibles concentrations volumiques et des interactions électrostatiques négligeables, on considère que le mouvement Brownien devient important lorsque l'énergie liée au mouvement d'une particule à travers le fluide est nettement plus faible devant l'énergie moyenne d'agitation thermique. En pratique, cela signifie que le phénomène est significatif pour les particules inférieures à $1\ \mu\text{m}$.

4.2 Interactions colloïdales

Elles touchent les fines particules dont les dimensions s'étendent d'environ $1\ \text{nm}$ à quelques μm . À cause de leur petite taille, ces particules peuvent interagir à distance les unes des autres. On retrouve dans cette catégorie différents types de forces attractives ou répulsives, dont les principales sont : les forces de London - Van der Waals, les forces électrostatiques et les forces liées à l'effet stérique.

4.2.1 Forces de London - Van der Waals

Il s'agit de forces **attractives** qui sont dues à l'existence d'une mise en phase des moments dipolaires électriques. Quand l'interaction des dipôles apparaît entre deux atomes ou molécules, la portée de la force est de l'ordre de $1\ \text{nm}$ ou moins. Par contre, lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre, les atomes d'une particule interagissent avec tous les atomes de l'autre particule. Ces effets sont partiellement additifs, ce qui a pour conséquence de prolonger la portée de la force résultante sur une plus grande distance. Ainsi, alors que la force entre atomes décroît de façon inversement proportionnelle à leur rayon à la puissance 6, on trouve que les forces de Van der Waals entre particules diminuent globalement selon l'inverse du carré de la distance entre particules. Les effets peuvent donc être ressentis jusqu'à une centaine de nm [Hunter (1993)].

4.2.2 Forces électrostatiques

(a) Attractions coulombiennes

Les **attractions** coulombiennes directes sont liées à la non saturation des charges électriques à la surface des particules. Dans le cas du ciment, ces charges ont pour origine la rupture de la structure du clinker lors de l'opération de broyage. Les zones non saturées

peuvent être attirées par des charges de signe opposé et ainsi donner naissance à des associations de particules formant des floccs lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau [Legrand (1982)].

(b) Répulsion des couches diffuses

Les forces électrostatiques des particules en suspension résultent de la présence d'ions adsorbés à leur surface. Dans un liquide, ces ions donnent lieu à la formation d'une structure en double couche, composée d'une couche compacte et d'une couche diffuse (figure 4.9). Lorsqu'on rapproche deux particules, une force de répulsion apparaît lorsque les couches diffuses qui les entourent commencent à s'interpénétrer.

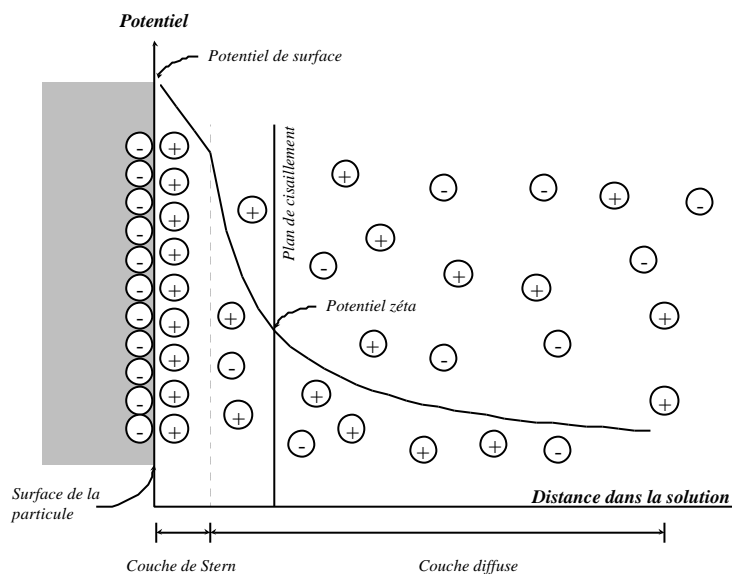


figure 4.9 – Schématisation de la double couche ionique et évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance entre la surface de la particule et la solution interstitielle.

4.2.3 Effet stérique

De ce phénomène d'encombrement spatial des architectures moléculaires découlent des forces de répulsion empêchant l'interpénétration de la matière de deux particules proches l'une de l'autre. On compte deux principaux types d'interaction stérique, leur effet étant sensiblement le même :

- Les forces de répulsion de Born, effectives à courte distance, qui résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques. Très intenses, elles décroissent par contre très rapidement au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la particule ($F_{Born} \propto 1/\text{rayon}^{13}$).
- Les forces stériques liées à l'adsorption de polymères. Le polymère adsorbé, dont une représentation simplifiée est donnée à la figure 4.10, remplit l'espace autour de la

particule et agit comme une barrière physique. Lorsque la distance entre les particules diminue (soit par effet de concentration ou de mouvements relatifs), l'interpénétration des couches donne lieu à une force répulsive.

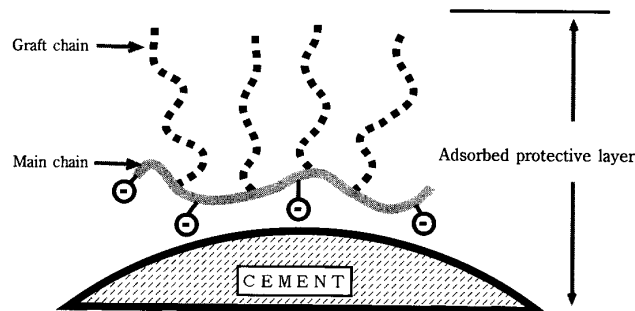


figure 4.10 – Représentation schématique d'un polymère dispersant les grains de ciment par effet stérique [d'après Kinoshita et al (1997)].

4.2.4 Répulsion osmotique

Elle se produit lorsqu'il y a un gradient de concentration ionique entre deux particules. Dans ce cas, un flux d'eau est généré entre les deux surfaces afin de rééquilibrer les concentrations, ce qui a tendance à écarter les deux grains.

4.2.5 Bilan des interactions colloïdales

Le bilan des interactions colloïdales, souvent traité à partir de la théorie DLVO (du nom de leurs auteurs : Derjaguin et Landau (1941), puis Verwey et Overbeek (1948)), est généralement représenté graphiquement sur un diagramme *énergie (E) – distance (s)* (figure 4.11).

L'énergie totale d'interaction entre deux particules, séparées par la distance s , est la somme des deux termes :

- un terme répulsif (E_e), d'origine électrostatique ou stérique (répulsion des couches diffuses, effet stérique) ;
- un terme attractif (E_{vdw}) de courte portée (force de London - Van der Waals).

Dans le cas de la courbe E_I schématisée à la figure 4.11, toute tentative de rapprochement entre deux particules situées à une distance $s > s_{max}$ entraîne l'apparition de forces répulsives. Si les particules disposent d'une source d'énergie suffisante (thermique ou cinétique) pour franchir la barrière d'énergie E_{max} , on atteint alors une zone fortement attractive, marquée par un profond puit de potentiel dû à la répulsion de Born. Les particules en contact deviennent alors très difficiles à redisperser¹.

¹ La force interparticulaire étant la dérivée de E par rapport à s, elle est donc nulle aux puits de potentiel (équilibre stable entre les particules).

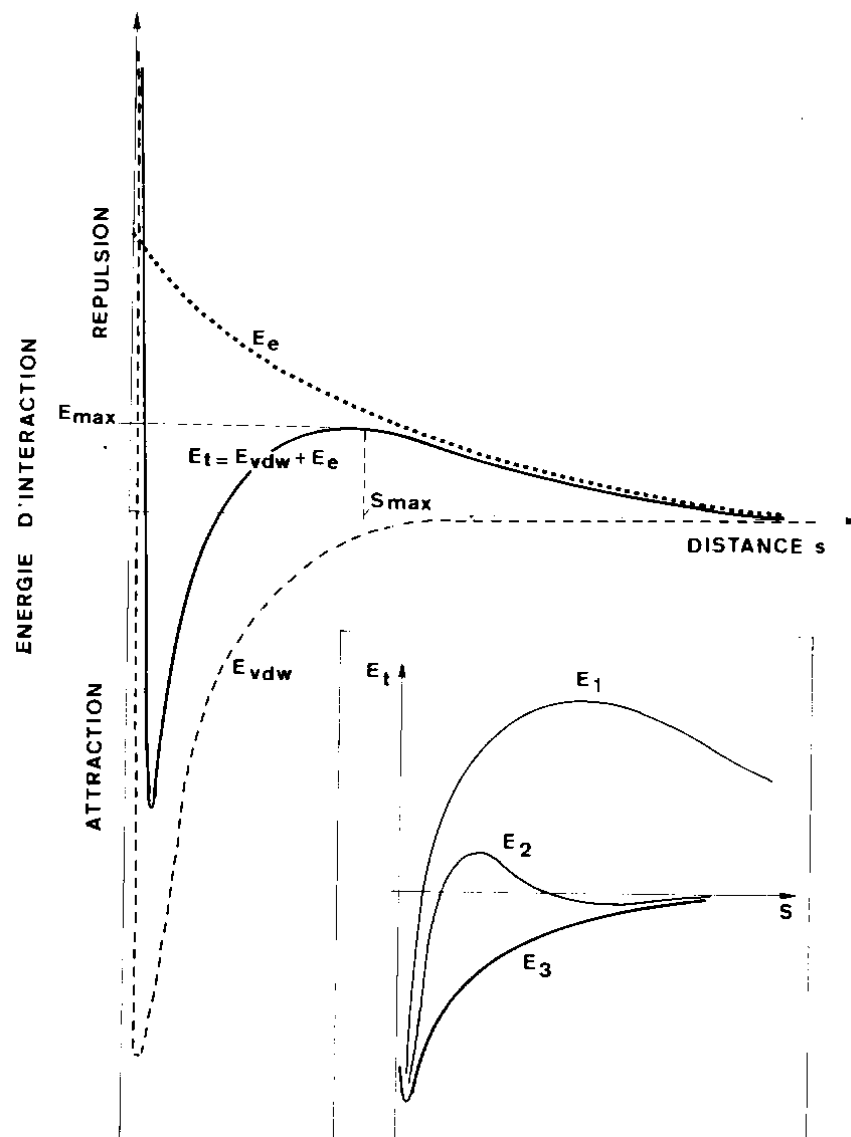


figure 4.11 – Bilan des interactions colloïdales illustré par un diagramme énergie (E) – distance (s) entre deux particules séparées par la distance s [d'après Daniel et al (1995)].

La modification du système entraîne une évolution du profil d'énergie totale, ce dernier pouvant alors prendre l'allure des courbes E_2 ou E_3 . Ces dernières peuvent être obtenues, par exemple, par une addition de sel qui augmente la force ionique, provoquant ainsi une diminution de la répulsion électrostatique. Dans le cas de E_3 , il n'y a plus de barrière énergétique et les particules s'agglomèrent spontanément.

La courbe E_2 est un cas intermédiaire où apparaît un second minimum d'énergie, peu marqué. À ce dernier correspond la formation d'agrégats de particules généralement facilement dispersables.

Bien que schématique et simplifiée, cette description justifie bien les comportements usuels des suspensions colloïdales [Daniel et al (1995)].

4.3 Forces hydrodynamiques

La présence de particules au milieu d'un fluide, lors de l'écoulement d'une suspension, induit des perturbations du champ de vitesse par rapport à celui qu'il y aurait sans particule (ou pour le fluide seul). Ces perturbations augmentent le taux de dissipation de l'énergie visqueuse, même lorsque les particules sont éloignées l'une de l'autre, car elles décroissent très lentement (inversement proportionnelles à la distance de la particule).

4.4 Forces de contact

Elles touchent surtout les grosses particules (supérieures à quelques μm), lorsque les interactions colloïdales deviennent moins importantes. On distingue trois principaux types de contacts : frictionnels, collisionnels et lubrifiés.

(a) Contacts frictionnels

Les contacts frictionnels, surtout rencontrés dans des suspensions où la concentration est importante, sont liés aux forces de frottement lorsque deux corps solides glissent l'un sur l'autre, leurs surfaces se touchant pendant une durée assez longue. Ils dépendent donc principalement de la rugosité et de la forme des particules. Ils peuvent être décrits localement par une loi de Coulomb : la force tangentielle, parallèle à la direction du mouvement, est proportionnelle à la force normale appliquée. La modélisation est par contre beaucoup plus complexe pour un réseau de particules en contact.

(b) Contacts collisionnels

Les contacts collisionnels, souvent prédominants pour les suspensions de faible concentration, sont caractérisés par des durées de contact très brèves, pendant lesquelles se produisent des échanges de quantité de mouvement, avec ou sans perte d'énergie.

(c) Contacts lubrifiés

Ce sont des contacts indirects qui existent lorsque les particules sont proches les unes des autres : c'est un état généralement obtenu si la concentration solide est grande. Il s'agit en fait de dissipations visqueuses d'énergie suite aux mouvements relatifs des particules séparées par de fines couches de liquide interstitiel (les mouvements de ce liquide dissipent une énergie beaucoup plus grande que celle résultant des mouvements du reste du fluide).

4.5 Forces capillaires

Les forces capillaires peuvent exister lorsqu'une quantité non négligeable d'air est piégée au sein d'une suspension concentrée contenant très peu d'eau. Elles s'exercent alors entre les différentes particules de la suspension. Elles dépendent de la courbure du ménisque de liquide entre deux grains et de la tension superficielle de ce liquide.

5. Références

- Barnes H.A. (1999) « The yield stress – a review or 'πάντα ρεῖ' – everything flows? », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **81**, pp.133-178.
- Barnes H.A. and Walters K. (1985) « The yield stress myth? », *Rheologica Acta*, **24**, pp.323-326.
- Bingham E.C. (1922) *Fluidity and plasticity*, McGraw-Hill, New York, pp.215-218.
- Bingham E.C. and Green H. (1919) Paint, a Plastic Material and not a Viscous Fluid; Measurement of its Mobility and Yield Value, *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, **19** (II), pp.640-675.
- Casson N. (1959) *Rheology of disperse systems*, C.C. Mill (ed.), Pergamon Press, London, pp.84-104.
- Couarraze G. and Grossiord J.L. (1983) *Initiation à la Rhéologie*, Lavoisier, Paris.
- Coussot P. and Ancey C. (1999) *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences.
- Daniel J.C. and Audebert R. (1995) « Petits volumes et grandes surfaces : l'univers des colloïdes », in *La Juste Argile*, Les Éditions de Physique.
- Dzuy N.Q. and Boger D.V. (1983) « Yield stress measurement for concentrated suspensions », *Journal of Rheology*, **27** (4), pp.321-349.
- Dzuy N.Q. and Boger D.V. (1985) « Direct yield stress measurement with the vane method », *Journal of Rheology*, **29** (3), pp.335-347.
- Ellis S.B. (1927) Thesis, Lafayette College, PA.
- Evans I.D. (1992) « Letter to the editor: On the nature of the yield stress », *Journal of Rheology*, **36** (7), pp.1313-1316.
- Eyring H. (1936) Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, *J. Chem. Phys.*, **4**, pp.283-291.
- Herschel W.M. and Bulkley R. (1926) Measurement of Consistency as Applied to Rubber-Benzene Solutions, *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, **26** (II), pp.621-634.
- Hunter R.J. (1993) « Particle interaction and coagulation » in *Introduction to modern colloid science*, Oxford Science Publications.
- Jansma J.B. and Qutubuddin S. (1995) « Rheological behavior of concentrated calcium halophosphate suspensions », *Journal of Rheology*, **39** (1), pp.161-178.
- Keating J. and Hannant D.J. (1989) « The effect of rotation rate on gel strength and dynamic yield strength of thixotropic oil well cements measured using a shear vane », *Journal of Rheology*, **33** (7), pp.1011-1020.
- Kinoshito M., Suzuki T., Soeda K. and Nawa T. (1997) « Properties of metacrylic water-soluble polymer as a superplasticiser for ultra high-strength concrete », in *Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Proceedings Fifth CANMET/ACI International Conference, Rome, Italy, SP173-8, pp.143-162.
- Legrand C. (1971) « Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais », Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Legrand C. (1982) « La structure des suspensions de ciment », in *Le Béton Hydraulique*, Editions de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Liddell P.V. and Boger D.V. (1996) « Yield stress measurements with the vane », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **63**, pp.235-261.
- Robertson R.E. and Stiff H.A. (1976) An Improved Mathematical Model for Relating Shear Stress to Shear Rate in Drilling Fluids and Cement Slurries, *Journal of the Society of Petroleum Engineers (SPEJ)*, **16** (Part I), pp.31-36.
- Shaughnessy R.S. and Clark P.E. (1988) The rheological behavior of fresh cement pastes, *Cement & Concrete Research*, **18** (3), pp.327-341.

- Struble L.J. (1991) The Rheology of Fresh Cement Paste, Proceedings of the Conference on Advances in Cementitious Materials (July 22-26, 1990) - Ceramic Transactions, 16, pp.7-29.
- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G. (1983) The Rheology of Fresh Concrete, Pitman, pp.254-305.
- Vom Berg W. (1979) Influence of Specific Surface and Concentration of Solids upon the Flow Behavior of Cement Pastes, Magazine of Concrete Research, **31** (109), pp.211-216.
- Young F. (1982) « Effect of chemical admixtures on the rheological properties of fresh concrete », Materials Research Society, Symposium M, Ed. J. Skalny.

Chapitre 5

Choix expérimentaux pour les études rhéologiques

1. POURQUOI ÉTUDIER LES PÂTES DE CIMENT?	141
1.1 HÉTÉROGÉNÉITÉ ET COMPLEXITÉ DU MATÉRIAUX	141
1.2 IMPORTANCE DE LA PÂTE DE CIMENT	141
1.3 INSUFFISANCE THÉORIQUE DES MOYENS D'ÉTUDE EXPÉRIMENTAUX DES BÉTONS.....	142
2. CHOIX DE L'APPAREILLAGE ET MÉTROLOGIE (MOBILE À AILETTES).....	143
2.1 TYPE DE RHÉOMÈTRE	143
2.2 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE L'APPAREIL UTILISÉ	145
2.2.1 <i>Avantages</i>	145
2.2.1.1 Élimination de l'effet de paroi	145
2.2.1.2 Mise en place de l'échantillon pour la mesure.....	146
2.2.1.3 Représentativité de l'échantillon.....	146
2.2.1.4 Taille des grains	146
2.2.1.5 Vibration.....	146
2.2.2 <i>Inconvénients</i>	146
2.3 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE ET CALCUL DES GRANDEURS RHÉOLOGIQUES	147
2.3.1 <i>Seuil de cisaillement de la pâte au repos</i>	147
2.3.1.1 Procédure de mesure	148
2.3.1.2 Calcul du seuil de cisaillement au repos.....	150
2.3.2 <i>Courbes d'écoulement</i>	152
2.3.2.1 Procédure de mesure	152
2.3.2.2 Calculs de la contrainte de cisaillement et du gradient de vitesse.....	152
(a) La suspension est un corps de Bingham.....	154
(b) La suspension est un corps exclusivement visqueux.....	155
(c) Cas général	156
(d) Cas des suspensions de ciment.....	156
(e) Bilan.....	157

2.4	ÉTALONNAGE ET VÉRIFICATION DE L'APPAREIL.....	157
2.4.1	Étalonnage.....	157
2.4.2	Précision des mesures et répétabilité des essais.....	157
2.4.3	Validité du dispositif plongeant.....	158
2.4.3.1	Influence du système de mesure sur les résultats.....	158
2.4.3.2	Effet de la vitesse de rotation maximum.....	160
2.4.3.3	Étude d'un cas réel : pâte de ciment fluidifiée.....	161
2.4.3.4	Conclusion.....	162
3.	RÉFÉRENCES.....	164
	ANNEXE – COURBE D'ÉTALONNAGE DU VISCOSIMÈTRE.....	165

1. Pourquoi étudier les pâtes de ciment?

La majorité des études rhéologiques présentées dans ce travail ont été effectuées sur des pâtes de ciment, représentant essentiellement la fraction fine des bétons, pour mieux mettre en évidence les modifications engendrées par l'utilisation de fines minérales et d'adjuvants de type superplastifiants. La justification de ce choix s'appuie sur trois principaux arguments :

1.1 Hétérogénéité et complexité du matériaux

Le béton est un matériau polyphasique complexe. Aux composants de base (ciment, sable, granulats, eau) s'ajoutent différents produits tels que les adjuvants (superplastifiants, agents entraîneur d'air, retardateurs, accélérateurs, etc.) et les additions minérales.

L'étude du béton frais est rendue difficile par la présence de ces différentes phases. En effet, ces dernières confèrent au matériau une hétérogénéité importante, menant à l'apparition de plusieurs types d'interactions :

- interactions chimiques liées à la nature des constituants (réactivité du ciment et des autres matériaux, compatibilité ciments-adjuvants, etc.);
- interactions physiques, surtout marquées par la taille des particules présentes (de moins d'un micromètre à plusieurs millimètres).

Ce dernier point est d'ailleurs primordial car, même en négligeant la réactivité du ciment, les différents phénomènes physiques influencent grandement les propriétés d'écoulement. Ainsi, dans un béton contenant de la fumée de silice, l'étendue granulaire couvre jusqu'à cinq décades, des colloïdes (fumées de silice : $d_{50} \approx 0,1\mu\text{m}$ ou 10^{-7}m) jusqu'aux grains grossiers (cailloux : $d_{50} \approx 10\text{mm}$ ou 10^{-2}m). Les forces interparticulaires d'un tel mélange sont variées :

- forces colloïdales, électrostatiques ou stériques;
- forces hydrodynamiques;
- forces d'inertie, de frottement et de collision.

L'importance relative de chacune d'elles reste alors difficile à déterminer. L'intérêt des études fondamentales au premier niveau réside donc dans la limitation des hétérogénéités, d'où une limitation des classes granulaires.

1.2 Importance de la pâte de ciment

Il semble raisonnable d'affirmer que la rhéologie du béton soit influencée par le comportement de sa pâte [Legrand (1971), Helmuth (1980), Tattersall et al (1983)]. En effet, l'écoulement du béton frais n'est pas celui d'un tas de cailloux. C'est plutôt la pâte qui confère (en partie) au béton son aspect plus ou moins fluide. De plus, c'est elle qui est modifiée en premier lieu dans le but de faire varier le comportement rhéologique de l'ensemble, soit par l'ajout d'adjuvants ou d'additions minérales. La maîtrise des propriétés de la pâte est donc nécessaire.

1.3 Insuffisance théorique des moyens d'étude expérimentaux des bétons

Les essais associés aux études sur béton sont généralement empiriques (cône d'Abrams, écoulement sous vibration, etc.) et les tentatives de création d'essais fondamentaux pour bétons ne sont pas faciles et ne donnent pas nécessairement des résultats concluants (*chapitre 9*). Quoique ces essais restent adaptés pour la pratique et indispensables pour effectuer des formulations applicables en chantier, ils ne sont toutefois pas satisfaisants pour l'étude physico-chimique fondamentale du matériau, parce qu'ils ne permettent pas de retrouver les grandeurs rhéologiques caractéristiques de l'écoulement des fluides.

D'un point de vue pratique, l'étude du béton est à privilégier puisque le matériau global est le seul représentatif de la réalité. Cette approche est préconisée par plusieurs chercheurs et elle est justifiable lorsque les objectifs sont technologiques (résolution de problèmes de formulation et études en conditions réelles d'emploi). Toutefois, l'étude fondamentale du matériau global, qui permettrait de prendre en compte tous ces phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de son écoulement, est difficile en raison de la multitude de paramètres à considérer.

Nous considérons donc, pour les motifs évoqués précédemment, et même si l'objectif ultime est évidemment l'étude de l'influence des fines et adjuvants sur le comportement du béton frais, que les études fondamentales sur la rhéologie des bétons doivent commencer par l'étude de leur matrice cimentaire.

2. Choix de l'appareillage et métrologie (mobile à ailettes)

2.1 Type de rhéomètre

On divise généralement les rhéomètres en trois grandes classes : rhéomètres dont le fonctionnement est en régime permanent (type Couette, type Poiseuille), en régime transitoire (rhéomètres à fluage ou à relaxation) et en mode dynamiques (oscillations). La description de ces appareils est donnée dans la plupart des livres traitant de la rhéologie (voir par exemple Couarraze et Grossiord (1983)).

Parmi ces différents types d'appareils, les rhéomètres à régime permanent de type Couette (cisaillement de la substance entre deux surfaces solides, l'une au repos, l'autre mobile) restent les plus utilisés. Ils fonctionnent en contrainte, déformation ou vitesse imposée, et les systèmes de mesure existent en différentes géométries (cylindres coaxiaux, plan-plan, cône-plan).

Les essais rhéologiques rapportés dans ce travail ont été effectués avec un viscosimètre à vitesse imposée Haake de type Rotovisco RV2, dont le principe s'inspire du dispositif Couette à cylindres coaxiaux. Les détails de la tête de mesure sont donnés à la *figure 5.1*. L'appareil utilisé dans notre cas contient deux ressorts montés en série et mesurant respectivement des moments résistants jusqu'à 50 et 500 g.cm. Quatre échelles de 10 vitesses ponctuelles sont disponibles : une échelle principale variant entre 1 et 512 tours par minute (rpm) (chaque vitesse est le double de la précédente), à laquelle on peut appliquer un facteur de réduction (0,1) ou d'amplification ($\sqrt{2}$). Au total, la gamme de vitesses de rotation s'étend donc de façon discontinue entre 0,1 et 724 rpm.

Développé par Legrand (1971) pour l'étude des matrices cimentaires, le système de mesure (*figure 5.2*) est constitué d'un dispositif plongeant formé d'un mobile à ailettes entraînant un cylindre de pâte (rotor), et d'une cuve de 2 litres (stator) contenant le mélange et simulant un milieu infini. Le détail des deux mobiles utilisés est donné à la *figure 5.3*. Ces derniers sont formés de six ailettes (d'autres versions à quatre ailettes peuvent être utilisés [Dzuy et al (1983, 1985), Barnes et al (1990), Alderman (1991), Liddell et al (1996)]). Les rapports S_{lat}/S_{ext} (surface latérale/surface des extrémités) sont de 3 et 1,45, respectivement pour le gros et le petit mobile.

Le dispositif, dans sa configuration actuelle (tête de mesure avec deux ressorts et deux mobiles de dimension différente), permet de mesurer des contraintes de cisaillement variant de 1 à 3000 Pa, ce qui est suffisant, dans la plupart des cas, pour caractériser les pâtes de ciment passant d'une consistance très fluide à presque solide. Le dispositif expérimental est illustré à la *figure 5.4*. Le système de mesure est monté sur une table vibrante et piloté par un pupitre de commande. L'enregistrement des résultats (temps, vitesse de rotation et couple résistant au cisaillement) est effectué par une chaîne d'acquisition reliée à un ordinateur. Notons enfin que les mesures peuvent également être effectuées avec un système à cylindres coaxiaux (hauteur des cylindres de 60mm). Le rayon du récipient fixe est de 21mm ; celui du cylindre mobile est de 20mm ou de 15,2mm, ce qui confère au système des entrefers (espace entre les cylindres) de 1 ou 5,8mm.

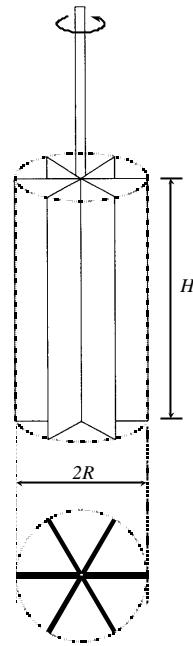
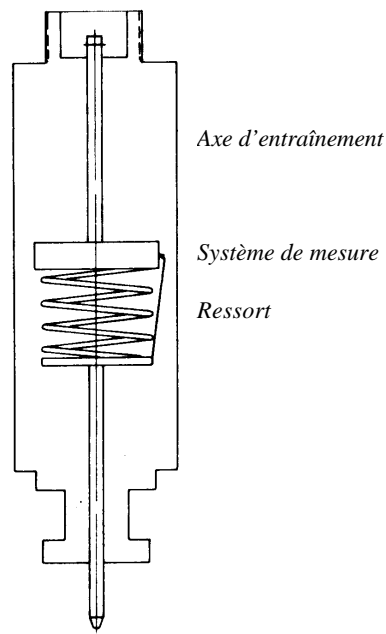


figure 5.1 – Détails de la tête de mesure. figure 5.2 – Dispositif plongeant à ailettes entraînant un cylindre de pâte.

Mobile FL 10 $l=248\text{mm}$; $h=60\text{mm}$; $d=40\text{mm}$
 Mobile FL 100 $l=220\text{mm}$; $h=16\text{mm}$; $d=22\text{mm}$

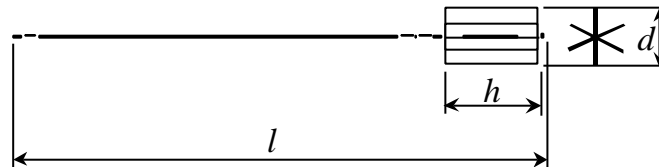


figure 5.3 – Géométries des mobiles à ailettes utilisés.

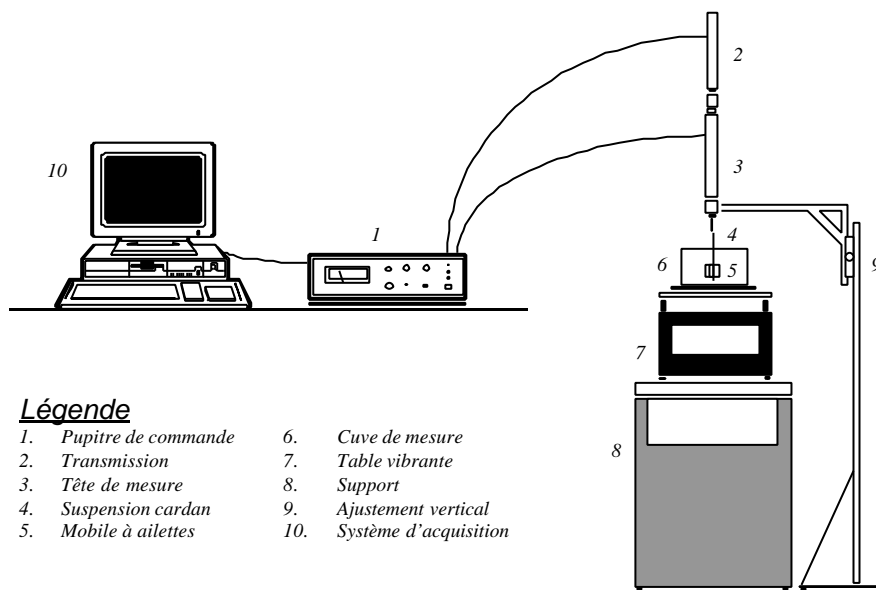


figure 5.4 – Schéma du montage expérimental utilisé pour les essais rhéologiques.

2.2 Avantages et inconvénients de l'appareil utilisé

La différence fondamentale avec les appareils couramment utilisés se situe au niveau du système de mesure, constitué dans notre cas d'un dispositif plongeant (mobile à ailettes) complètement indépendant de la cuve de mesure.

Ce dispositif présente plusieurs avantages non négligeables par rapport aux systèmes classiques, mais aussi quelques inconvénients.

2.2.1 Avantages

2.2.1.1 Élimination de l'effet de paroi

L'utilisation du mobile à ailettes permet de s'affranchir des problèmes liés au glissement existant entre la paroi d'un cylindre plein et la pâte. Ce point, souvent traité dans la littérature [Legrand (1971), Dzuy et al (1983)], touche les suspensions de particules au contact d'un mobile lisse. Il s'agit en fait d'un effet de paroi (*figure 5.5*), ayant deux principales conséquences (intimement liées) :

- la formation d'une mince pellicule d'eau (ou de solution interstitielle) autour du mobile;
- une baisse de la concentration solide entre la masse de l'échantillon et la pâte se trouvant près de la surface du mobile.

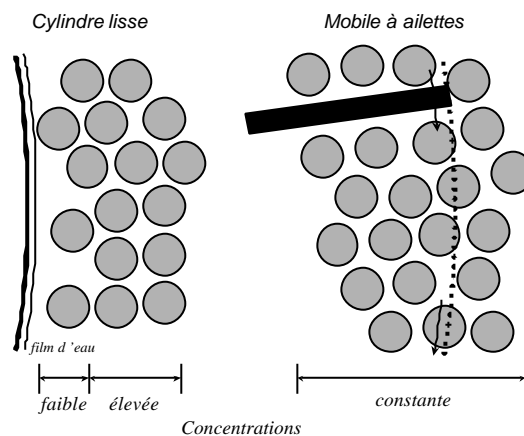


figure 5.5 – Schéma simplifié de l'effet de paroi d'une suspension monodisperse sur un cylindre lisse. L'utilisation du mobile à ailettes permet d'éviter les glissements.

Les moments mesurés avec un cylindre lisse sont alors plus représentatifs :

- de la viscosité de la solution interstitielle que de celle de la suspension dans son ensemble;
- d'un fluide dont la composition se situe entre celle de la solution interstitielle et celle de la pâte réellement étudiée.

Les résultats obtenus par Haimoni et al (1988) sur des pâtes de ciment montrent que la mesure du seuil, avec un cylindre lisse, peut être jusqu'à 50% moins élevée que la valeur obtenue avec un mobile à ailettes ; des résultats semblables sont reportés par d'autres

auteurs [Alderman et al (1996)]. Il existe des méthodes permettant de corriger mathématiquement les données rhéologiques afin de tenir compte du glissement aux parois [Mannheimer (1983), Yoshimura et al (1988)]. De plus des solutions intermédiaires, qui consistent à utiliser un système crénelé ou rugueux, sont souvent proposées.

L'utilisation d'un mobile à ailettes, qui entraîne un cylindre de pâte équivalent au volume du cylindre lisse, reste toutefois la solution idéale car ce système permet d'éliminer complètement cet effet de paroi : la surface de cisaillement est le matériau lui-même et il n'existe pas de gradient de concentration près de la paroi du mobile. La concentration reste donc constante près des surfaces de mesure (*figure 5.5*).

2.2.1.2 Mise en place de l'échantillon pour la mesure

L'insertion du mobile à ailettes cause moins de dommages à la structure de la suspension par rapport aux géométries conventionnelles (cylindres coaxiaux). Ce facteur devient important pour les matériaux à mémoire ou thixotropiques, dont les propriétés dépendent des sollicitations antérieures.

2.2.1.3 Représentativité de l'échantillon

Le travail en milieu infini permet d'analyser une quantité importante de pâte (2 litres dans notre cas), contrairement aux systèmes conventionnels qui limitent l'analyse à seulement quelques millilitres de suspension. On peut donc supposer une meilleure représentativité de l'échantillon.

2.2.1.4 Taille des grains

Les systèmes à cylindres coaxiaux sont destinés à fonctionner avec des entrefers étroits (§ 2.3.2.2). Leur utilisation est donc limitée à des suspensions de grains solides de faible dimension.

2.2.1.5 Vibration

Puisque le récipient et le système de mesure sont indépendants l'un de l'autre, il devient possible d'effectuer des mesures sur des pâtes vibrées et de caractériser l'effet de la vibration sur le comportement des suspensions.

2.2.2 Inconvénients

L'utilisation du mobile à ailettes dans un milieu infini comporte néanmoins certains inconvénients, concernant surtout la mesure des courbes d'écoulement.

- Système en milieu infini

Ce système est très peu utilisé pour la mesure des courbes d'écoulement et il n'existe pas vraiment d'étude sur la validité des mesures et sur la comparaison avec d'autres

méthodes. De plus, comme il sera montré plus loin, l'utilisation d'un entrefer large (infini) mène à différents problèmes pour le calcul du gradient de vitesse (§ 2.3.2.2).

- Mobile à ailettes

Ce type d'appareil entraîne une surévaluation des viscosités (§ 2.4), probablement à cause de la mauvaise maîtrise des grandeurs rhéologiques aux discontinuités (arêtes) du mobile. De plus, la présence des faces aux extrémités participant au cisaillement de la pâte nécessite le calcul d'un facteur de correction hypothétique (§ 2.3.1.2).

- Têtes de mesure

La faible rigidité des ressorts rend le système sensible à l'inertie du mobile, ce qui peut parfois entraîner l'apparition de courbes d'oscillation lors de mesures à vitesse constante (figure 5.6). Les remontées correspondent à un mobile fixe dans la pâte, alors que les descentes signifient que le mobile est en mouvement.

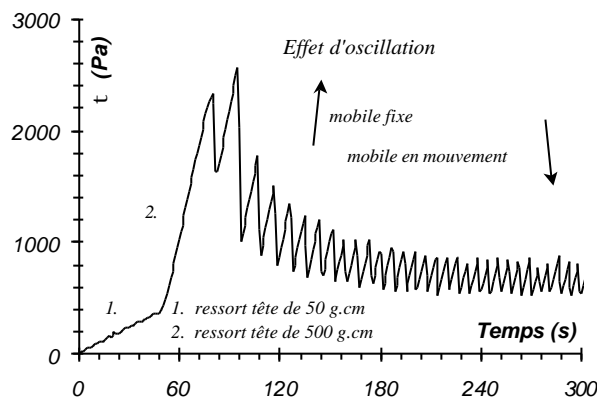


figure 5.6 – Effet d'oscillation causé par la faible rigidité des ressorts des têtes de mesure.
Pâte de ciment fluidifiée (SP1) contenant 25% de fumée de silice ($G=0,55$, $E/L=0,28$).
Conditions expérimentales : petit mobile, 0,4 tour/min, sans vibration, $t=60$ min.

2.3 Procédure expérimentale et calcul des grandeurs rhéologiques

Le montage expérimental décrit à la section 2.1 permet d'effectuer deux types d'essais : la mesure du seuil de cisaillement de la pâte au repos et la mesure des courbes d'écoulement de pâtes vibrées et non vibrées.

2.3.1 Seuil de cisaillement de la pâte au repos

La mesure du seuil de cisaillement à partir d'un mobile à ailettes est l'équivalent de l'essai scissométrique, couramment utilisé depuis plusieurs années en mécanique des sols. Ce type d'essai a depuis été repris dans plusieurs domaines : suspensions minérales, graisses, émulsions, produits biologiques et alimentaires [exemples et références donnés par Alderman et al (1991), Liddell et al (1996) et Barnes (1999)].

Pour les matériaux cimentaires, il a été introduit par Legrand (1971), mais il fut rarement utilisé par la suite. En effet, outre les travaux réalisés au LMDC de Toulouse, seules quelques études ont été effectuées avec ce type d'appareil pour la caractérisation des pâtes de ciment [Haimoni et al (1988), Keating et al (1989)]. L'essai présente pourtant un intérêt

important, puisqu'on peut y associer une signification physique réelle, la valeur mesurée correspondant à la contrainte minimum à fournir pour que la suspension s'écoule.

2.3.1.1 Procédure de mesure

L'essai consiste à mesurer, après immersion complète du mobile (au centre de la cuve) dans la pâte initialement vierge de tout cisaillement (à part le malaxage et la mise en place), l'évolution, en fonction du temps, du couple s'opposant à la rotation du mobile.

Une courbe type de cet essai est donnée à la *figure 5.7*. Elle se décompose en différentes parties :

- A C'est une section linéaire, où la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil. La réponse de l'échantillon est élastique et l'énergie fournie par le moteur est emmagasinée dans le ressort de la tête de mesure (le mobile est fixe).
À partir de la pente de cette droite, certains auteurs déduisent un module élastique pouvant donner des indications sur la structure de la suspension [Alderman (1991)].
- B À partir d'une certaine contrainte, on assiste à une perte de linéarité et le mobile se met doucement en mouvement. On quitte alors le domaine élastique, cette zone correspondant au début de la destruction macroscopique des liens entre les particules de la suspension.
- C Ce point correspond à la contrainte maximum appliquée, permettant de développer une surface complète de cisaillement autour du mobile. C'est la destruction macroscopique de la structure, qui cède complètement sous la sollicitation : le seuil est calculé à partir de cette valeur.
- D Après avoir atteint le seuil de cisaillement, cette zone marque le passage de l'état d'apparence solide à l'état liquide. La diminution du moment résistant correspond à une destruction de la structure tridimensionnelle de la pâte [Nessim et al (1965), Legrand (1971), Tattersall et al (1983)]. C'est une caractéristique du phénomène de thixotropie (quoiqu'il soit plus juste dans le cas des pâtes de ciment d'employer le terme fausse-thixotropie, puisque la structure de la pâte ne se reconstitue pas totalement, même après un temps de repos assez long) [Legrand (1971)].

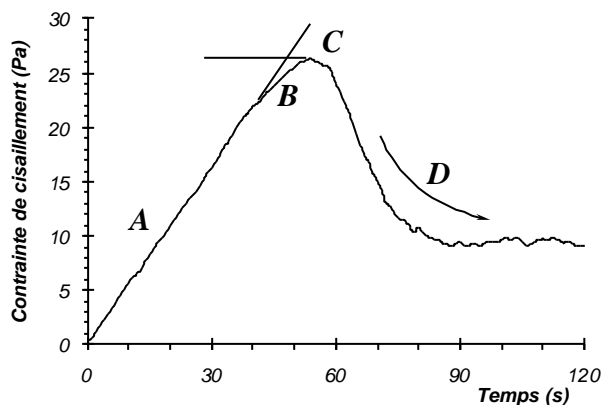


figure 5.7 – Courbe type d'un essai de détermination du seuil de cisaillement. Les différentes zones sont décrites dans le texte.

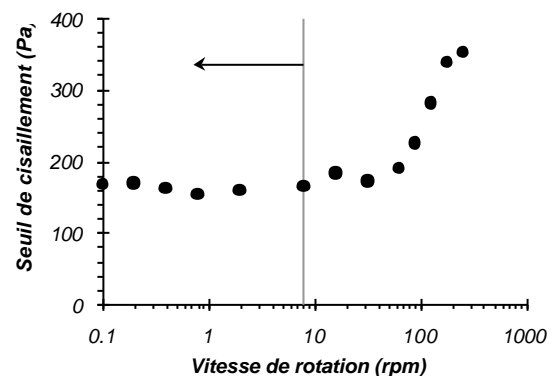


figure 5.8 – Influence de la vitesse de rotation du moteur sur la valeur du seuil mesurée [d'après Dzuy et al (1983)].

Certains auteurs considèrent que la transition entre les sections A et B correspond au seuil de cisaillement, alors que d'autres l'associent au point C [Liddell et al (1996)]. Les différences sont en général assez faibles par rapport aux seuils obtenus lors de la variation des paramètres de composition (moins de 1 Pa à plus de 2000 Pa) et, pour des raisons de simplicité, nous adoptons le point C pour le calcul du seuil.

L'allure des courbes types (*figure 5.7*) est principalement fonction de la nature de la pâte (degré plus ou moins élevé de structuration de la pâte) et de la vitesse de rotation du mobile [Legrand (1971)]. Il a été montré que le moment maximum obtenu sur différentes suspensions est pratiquement indépendant (aux erreurs expérimentales près) de la vitesse de rotation du mobile, si cette dernière est suffisamment faible pour **minimiser** (ou du moins rendre négligeable) **les effets visqueux** de la substance cisailée. Dzuy et al (1983) ont ainsi obtenu des moments à peu près constants pour des vitesses s'étendant de 0,1 à plus de 8 rpm (*figure 5.8*). Keating et al (1989), puis Alderman et al (1991) ont obtenu le même type de résultats, les vitesses variant entre 0,06 à 6 rpm pour le premier et entre 0,05 à 1 rpm pour le second.

Néanmoins, il est préférable d'effectuer les essais pour de faibles vitesses de rotation, puisque le seuil mesuré doit correspondre à la première évidence d'apparition de l'écoulement, c'est-à-dire la valeur de la contrainte de cisaillement pour un gradient tendant vers 0. Il s'agit alors de trouver un compromis afin de déterminer une vitesse qui n'est ni trop élevée, ni trop faible. Dans le premier cas, des erreurs peuvent être obtenues parce qu'on s'éloigne des conditions recherchées (gradient nul), alors que dans le deuxième, il existe des risques de ségrégation ou d'évolution du matériau (réactivité chimique du ciment). Dans le cas de nos essais, nous avons choisi une vitesse de 0,4 rpm.

Le dernier point touchant l'allure des courbes types concerne la remontée de la courbe quelquefois observée pour certains mélanges (*figure 5.9*). Ce phénomène, s'apparentant à l'anti-thixotropie, pourrait être causée par une restructuration partielle de la pâte (plausible à cause de la faible vitesse de cisaillement utilisée). Cet aspect n'a pas pu être traité en détails.

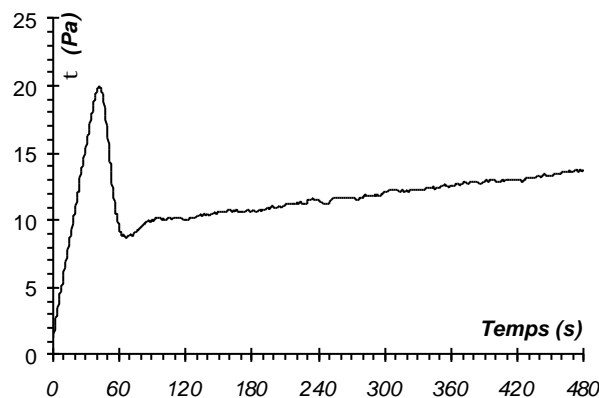


figure 5.9 – Phénomène d'anti-thixotropie quelquefois observé sur les pâtes de ciment.

2.3.1.2 Calcul du seuil de cisaillement au repos

Il s'agit en fait du calcul général permettant de passer de la valeur du couple enregistré par l'appareil à la valeur du moment, puis à celle de la contrainte de cisaillement exercée dans la pâte.

Le calcul s'appuie sur le même principe que pour les cylindres lisses, car on considère que la surface cisailée par le mobile est un cylindre de même diamètre. Le calcul de la contrainte à la paroi d'un cylindre (*relation (5.1)*) peut être trouvé dans les livres traitant de la rhéologie [par exemple Couarraze et al (1983)]

$$\tau = \frac{M}{R \cdot S} = \frac{M}{2\pi R^2 H} \quad (5.1)$$

où M est le moment résistant à la rotation du cylindre, S est la surface cisailée, R et H sont respectivement le rayon et la hauteur du cylindre.

Au résultat classique donné par la *relation (5.1)* doit s'ajouter, dans le cas d'un mobile à ailettes, une correction permettant de prendre en compte l'effet de cisaillement des extrémités du mobile. En effet, contrairement aux cylindres lisses, où seule la paroi latérale est en contact avec la suspension, les surfaces inférieure et supérieure du dispositif plongeant participent au moment résistant à sa rotation (*figure 5.10*).

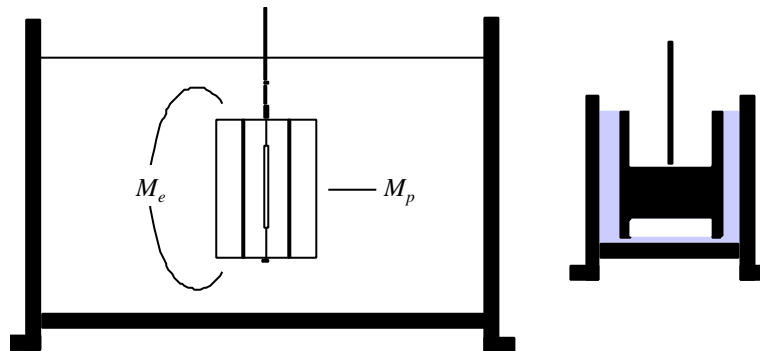


figure 5.10 – Comparaison des montages mobile à ailettes – cylindres coaxiaux.

Ce moment (M) est alors la somme du moment des parois (M_p) et des moments dus aux extrémités (M_e) (on néglige l'effet de la tige). Le bilan des moments sur le mobile est donné par la *relation (5.2)* :

$$M = M_p + 2 M_e \quad (5.2)$$

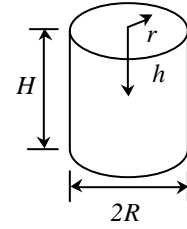
avec $M = k C$, C étant le signal de sortie de l'appareil et k la constante d'étalonnage dépendant de la tête de mesure utilisée

En supposant une distribution de contrainte uniforme sur la face latérale (t_p) et une répartition fonction de la position radiale r aux extrémités (t_e), on déduit la relation (5.3), qui ne dépend que de la géométrie du mobile :

$$M = \int_0^{2p} \int_0^H t_p R^2 dh dq + 2 \int_0^{2p} \int_0^R t_e r^2 dr dq \quad (5.3)$$

puis $M = 2p R^2 H t_p + 2 \cdot 2p \int_0^R t_e r^2 dr$

sachant que $M = \mathbf{t} \cdot \mathbf{R} \cdot dS$ avec $dS = R dh dq$ pour la surface latérale
 $dS = r dr dq$ pour la surface à l'extrémité

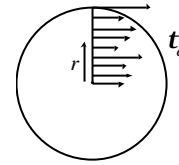


Étant donné que la répartition de contrainte à l'extrémité $t_e(r)$ est inconnue, il est impossible d'intégrer le second terme de la relation (5.3). Toutefois, il existe différentes approximations de $t_e(r)$. La plus fréquente consiste à utiliser une distribution qui varie avec la position radiale selon une loi de puissance :

$$t_e(r) = \left(\frac{r}{R} \right)^m t_p \quad (5.4)$$

où m est la constante décrivant la répartition des contraintes.

Pour une distribution uniforme, $m=0$ et $t_e = t_p$
 Pour une distribution linéaire, $m=1$ et $t_e = (r/R) t_p$



L'utilisation de la relation (5.4) permet de résoudre l'intégrale de l'équation (5.3) et d'obtenir :

$$M = 2p R^3 \left(\frac{H}{R} + \frac{2}{m+3} \right) t_p \quad (5.5)$$

On peut donc exprimer le seuil de cisaillement en fonction du moment mesuré et des caractéristiques géométriques du système de mesure (relation (5.6)) :

$$t_o = \frac{M}{2p R^2 H + \frac{4p R^3}{m+3}} \quad (5.6)$$

Beaucoup de chercheurs utilisent pour leurs calculs une répartition t_e constante ($m=0$) [Dzuy et al (1983, 1985), Liddell et al (1996)]. Dans le cadre de ce travail, il nous a semblé plus réaliste de considérer une loi de distribution linéaire ($m=1$).

2.3.2 Courbes d'écoulement

Dans un viscosimètre rotatif de type cylindres coaxiaux (ou mobile à ailettes), la substance cisailée dans l'appareil peut être assimilée à un ensemble de couches cylindriques coaxiales, animées de vitesses angulaires différentes, variant continûment de ω_0 (couche en contact avec la zone cisailée par le mobile) à 0 (zone plus ou moins éloignée du mobile, en fonction de sa vitesse de rotation). Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon un gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ et une contrainte de cisaillement t . On définit la courbe d'écoulement de la substance comme étant la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse.

Dans le cas des cylindres coaxiaux, on considère généralement des grandeurs moyennes t et $\dot{\gamma}$ sur la largeur de l'entrefer. Par contre, pour les mobiles à ailettes, les calculs sont effectués à la zone de cisaillement de la pâte, correspondant au diamètre du cylindre cisailé.

2.3.2.1 Procédure de mesure

Les pâtes de ciment sont des corps à mémoire, c'est-à-dire que leurs propriétés rhéologiques dépendent de l'histoire des sollicitations auxquelles elles ont été soumises avant la mesure. Pour cette raison, il est nécessaire d'appliquer le même traitement aux pâtes avant d'effectuer les mesures de courbes d'écoulement.

Ce traitement consiste à détruire la structure de la pâte en faisant tourner le mobile à une vitesse élevée, sans s'occuper de la courbe de montée en vitesse. En effet, à cause de la (fausse) thixotropie des pâtes de ciment, cette courbe (du repos jusqu'à la vitesse maximum) est sans signification, étant donné que chacun de ses points est obtenu pour des états différents de structuration (plus ou moins détruit, en fonction du temps de montée et des paliers de vitesse sélectionnés). Après destruction locale de la structure, soit jusqu'à l'obtention d'un palier de contrainte, la courbe d'écoulement peut être mesurée par vitesse décroissante (*figure 5.11*). La procédure expérimentale reste la même pour toutes les pâtes de ciment, à l'exception de la durée de chacun des paliers de vitesse. En effet, chaque suspension possède un niveau différent de structuration. Le temps de destruction peut alors être variable d'un mélange à l'autre, si bien que l'utilisation de temps constants pour chaque palier peut entraîner des erreurs de mesures relativement importantes. Nous avons donc utilisé des temps variables pour chaque palier, en fonction des lectures en temps réel effectuées sur l'appareil.

2.3.2.2 Calculs de la contrainte de cisaillement et du gradient de vitesse

La caractérisation du comportement rhéologique de la fraction de matériau cisailée s'effectue par la détermination de sa courbe d'écoulement $t-\dot{\gamma}$, à partir des mesures expérimentales fournies par le rhéomètre (vitesse de rotation du mobile (ω_0) et moment résistant à la rotation (M)). Le calcul de la contrainte de cisaillement s'effectue comme exposé précédemment (§ 2.3.1.2, *relation (5.6)*), en fonction du moment appliqué et de la

géométrie du mobile.

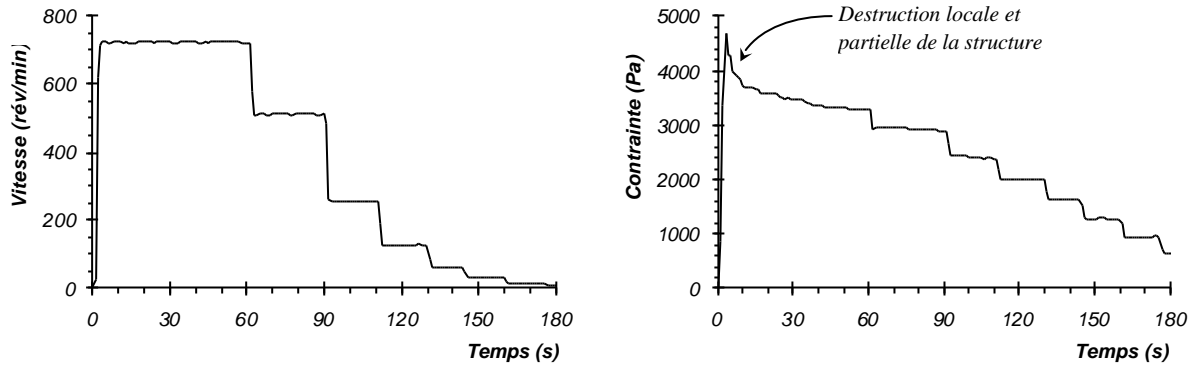


figure 5.11 – Procédure de mesure des grandeurs nécessaires pour le calcul des courbes d'écoulement.

Par contre, le calcul du gradient est problématique, car il dépend des propriétés rhéologiques du matériau.

L'expression générale du gradient de vitesse dans un rhéomètre rotatif cylindrique est donnée par la relation (5.7) [Couarraze et al (1983)] :

$$\dot{g}(r) = r \frac{dw}{dr} \quad (5.7)$$

où dw est la vitesse angulaire de déplacement entre deux couches situées à une distance radiale r et séparées d'une distance dr .

La connaissance des données expérimentales est insuffisante pour l'application de cette relation car il est nécessaire de connaître la loi de répartition de la vitesse angulaire $w(r)$. Cette répartition étant fonction des propriétés rhéologiques du matériau, il devient alors impossible de déterminer rigoureusement le gradient de vitesse sans hypothèse sur le comportement de la substance, ce qui revient à la nécessité de connaître à l'avance ce qu'on essaie de calculer.

Ce problème est l'une des grandes difficultés de la rhéologie expérimentale [Couarraze et al (1983)]. Il peut être en partie résolu avec l'utilisation de cylindres coaxiaux possédant un entrefer étroit car on admet dans ce cas que le gradient de vitesse est constant sur la largeur de l'entrefer. Il devient alors une fonction linéaire de la vitesse de rotation du mobile, et il n'est donc plus nécessaire de connaître préalablement l'équation rhéologique d'état du fluide.

La contrainte et le gradient prennent les valeurs suivantes :

Cylindres coaxiaux, entrefer étroit

$$t = \frac{M}{4ph} \cdot \frac{R_{int}^2 + R_{ext}^2}{R_{int}^2 R_{ext}^2} \quad (5.8) \quad \dot{g} = \frac{w_o}{\ln \frac{R_{ext}}{R_{int}}} \quad \text{ou} \quad \frac{R_{int} w_o}{R_{ext} - R_{int}} \quad \text{ou} \quad \frac{R_{int}^2 + R_{ext}^2}{R_{int}^2 - R_{ext}^2} w_o \quad (5.9)$$

Ce système, quoique simplifiant grandement les calculs, comporte plusieurs inconvénients déjà énumérés précédemment (§ 2.2). La limite de validité de l'hypothèse de non variation du gradient est acceptable si la distance entre les cylindres est petite devant leur rayon :

$$\frac{R_{ext} - R_{int}}{R_{int}} = x \ll 1$$

En pratique, il est conseillé de ne pas dépasser $x=0,15$. Pour un mobile cylindrique ayant un rayon de 20mm (ou 15,2mm), l'entrefer maximum est alors de 2,6mm (ou 2mm).

Dans le cas des entrefers larges (cylindres coaxiaux avec $x>0,15$, ou dispositif plongeant en milieu infini), l'hypothèse du gradient constant n'est plus valide. Il devient alors nécessaire de définir une solution générale, ce qui nécessite de poser une hypothèse sur la loi de comportement de la substance. Pour les cylindres coaxiaux, des solutions sont proposées par Couarraze et al (1983) ou Van Wazer et al (1963) pour les fluides décrits par une loi de Newton, une loi de puissance ou une loi de Bingham.

Dans le cas des milieux infinis, différentes solutions peuvent être proposées, en fonction de l'équation d'état de la substance.

(a) *La suspension est un corps de Bingham*

La méthode de calcul, proposée par Legrand (1971), consiste à considérer la contrainte résiduelle ($t_{rés}$) du fluide au repos entre deux cisaillements consécutifs. L'expression à utiliser pour le calcul du gradient est donnée par la relation (5.10) (la définition des termes est illustrée à la figure 5.12).

$$\dot{\gamma} = \frac{2 w_o}{1 - \frac{t_{rés}}{t - t_{rés}} \ln \frac{t}{t_{rés}}} \quad (5.10)$$

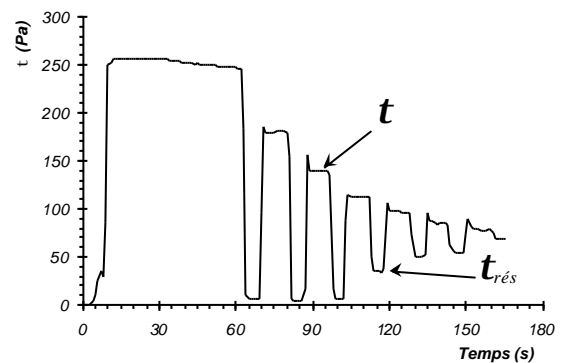
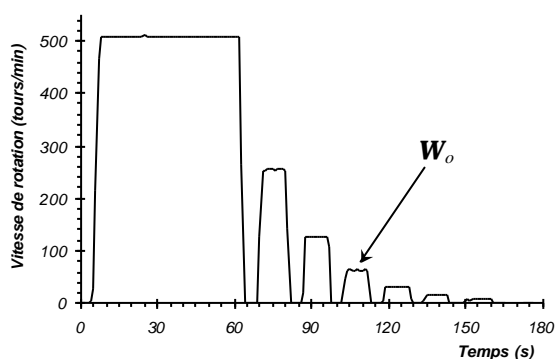


figure 5.12 – Procédure d'obtention des contraintes nécessaires à l'établissement d'une courbe d'écoulement d'un corps de Bingham.

(b) La suspension est un corps exclusivement visqueux

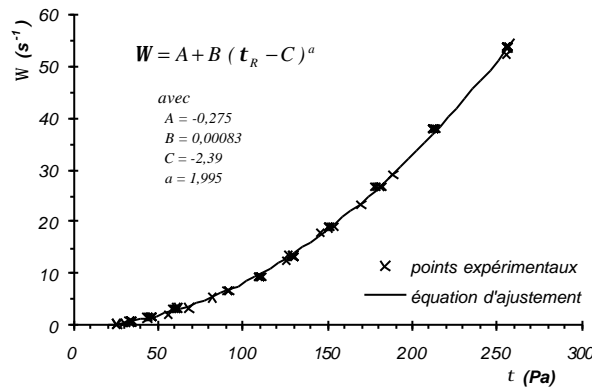
Une méthode de calcul a été proposée par différents auteurs [Krieger et al (1952, 1953, 1954), Van Wazer et al (1963), Legrand (1971)] afin de déterminer le gradient de vitesse de suspensions sans seuil obéissant à une loi linéaire ou de puissance. L'expression donnant le gradient de vitesse est donnée par la relation (5.11), qui représente en fait deux fois la pente de la tangente de la courbe W (vitesse de rotation en rad/s) en fonction de $\ln t$ (logarithme népérien de la contrainte de cisaillement).

$$\dot{\gamma} = 2 \frac{dW}{d(\ln t)} \quad (5.11)$$

La procédure manuelle de calcul du gradient consiste à tracer la courbe $W - \ln t$, puis à déterminer graphiquement la tangente de la courbe aux différentes valeurs expérimentales mesurées. L'application de la relation (5.11) permet alors de calculer le gradient et chaque point constitue un point de la courbe d'écoulement.

Afin d'automatiser et d'informatiser cette tâche, nous avons modifié la procédure existante, en dérivant analytiquement une équation d'ajustement passant par les points expérimentaux et s'adaptant à la relation (5.11). La procédure de calcul est la suivante :

- Calcul, par moindres carrés, des coefficients d'une courbe de tendance passant par les points expérimentaux $W - t$. Après différents essais, nous avons choisi une équation de la forme $W = A + B (t - C)^a$, qui s'ajuste bien à la majorité de nos résultats (figure 5.13).

figure 5.13 – Équation d'ajustement des points expérimentaux d'une pâte pure de ciment sans fluidifiant ($G=0,40$).

- Dérivée analytique de l'équation d'ajustement (après changement de variable) afin de l'adapter à la relation (5.11).

$$\text{Changement de variable : } t = e^x \quad \Rightarrow \quad x = \ln t$$

$$\dot{\gamma} = 2 \frac{dW}{d(\ln t)} = 2 \frac{dW}{dx} \quad \text{avec } W = A + B (e^x - C)^a$$

$$\text{d'où } \dot{g} = 2 a B t (t - C)^{a-1} \quad (5.12)$$

(c) *Cas général*

Lorsque la substance n'obéit pas directement à une loi de Bingham ou de puissance sans seuil, les méthodes données en (a) et (b) ne sont plus directement applicables. C'est le cas des fluides pouvant être modélisés à partir d'une loi de type Herschel-Bulkley. Il devient donc nécessaire de calculer le gradient de vitesse à partir de la *relation générale* (5.7).

Des méthodes de développement en série ont été proposées par Krieger et al (1952, 1953, 1954), puis récemment par Coussot (1993), afin de déterminer l'expression du gradient de vitesse. Ces méthodes dépendent d'un coefficient défini par le rapport des rayons entre les cylindres intérieur et extérieur du système de mesure. Elles ne sont donc pas applicables au milieu infini ($r_{int}/r_{ext} \rightarrow 0$ car $r_{ext} \rightarrow \infty$).

Une autre méthode est proposée par Van Wazer et al (1963), qui consiste soit à procéder à l'intégration numérique de l'expression générale, soit à utiliser plusieurs mobiles de tailles différentes pour les mesures. Cette méthode peut rapidement devenir complexe à mettre en œuvre.

(d) *Cas des suspensions de ciment*

Le problème de détermination du gradient est rendu difficile pour deux principales raisons :

- Complexité des lois de comportement

Les suspensions de ciment obéissent rarement à une loi simple de Bingham. De plus, certaines suspensions possèdent un seuil de cisaillement, même après destruction de leur structure (mélanges sans fluidifiant, ou avec fluidifiant mais à concentration solide élevée).

- Utilisation d'un milieu infini

Ce système élimine la plupart des solutions existantes pour les milieux confinés.

Afin de résoudre le problème des pâtes à seuil obéissant à une loi de puissance, nous avons choisi une méthode approximative originale, qui consiste d'une part à évaluer le seuil dynamique à partir des données brutes, puis d'autre part à effectuer une translation des données expérimentales d'une constante égale au seuil trouvé. La suite des calculs peut alors être effectuée en considérant l'hypothèse d'un fluide exclusivement visqueux. La loi globale du matériau, après calculs, peut prendre la forme de l'équation d'Herschel-Bulkley, avec un seuil calculé à partir des données brutes et un gradient obtenu à partir d'une méthode de calcul sans seuil.

Cette méthode approximative, bien que critiquable, représente à notre avis un compromis acceptable permettant de calculer le gradient de vitesse, sans qu'il soit nécessaire de poser une hypothèse, assurément non vérifiée par la suite, quant à la loi de comportement de la substance (Bingham ou exclusivement visqueux). Notons sur ce dernier point que les méthodes a et b sont tout à fait incompatibles entre elles et qu'elles donnent des résultats complètement différents pour des substances à seuils obéissant à une loi de puissance.

La méthode approximative nous a permis d'obtenir des résultats vraisemblables pour tous les types de mélanges étudiés.

(e) *Bilan*

Le *tableau 5.1* donne, en fonction du type de mélange, la méthode qui peut être utilisée pour le calcul du gradient de vitesse. Afin d'être en mesure d'avoir des résultats comparables pour tous les mélanges, nous avons toujours utilisé la méthode générale approximative.

TABLEAU 5.1

Méthodes de calcul du gradient de vitesse à utiliser en fonction du type de mélange		
Méthode		
<i>Bingham</i>	<i>Exclusivement visqueux</i>	<i>Méthode générale approximative (Herschel-Bulkley)</i>
- Cas particulier, rarement rencontré pour les pâtes de ciment	- Pâtes vibrées - Pâtes fluidifiées, Γ faible	- Toutes les pâtes - Pâtes sans vibration - Pâtes fluidifiées, Γ élevée - Pâtes vibrées, mais Γ très élevée

2.4 Étalonnage et vérification de l'appareil

2.4.1 Étalonnage

Le calcul du moment résistant à la rotation du mobile dans la pâte nécessite un étalonnage préliminaire de l'appareil (détermination de la constante k de la *relation (5.2)*). Cette opération est effectuée en disposant horizontalement la tête de mesure et en suspendant une masse par l'intermédiaire d'un fil enroulé autour d'un mobile cylindrique. Le moment M engendré par ce montage étant connu ($M = \text{masse suspendue} \times \text{rayon du cylindre}$), il devient possible de tracer une courbe d'étalonnage donnant les lectures sur l'appareil en fonction de différents moments (en variant les masses et les cylindres). La courbe d'étalonnage utilisée pour nos mesures est donnée à l'annexe, située à la fin de ce chapitre.

Notons qu'une autre méthode souvent utilisée consiste à effectuer des mesures sur des fluides étalons de viscosités connues.

2.4.2 Précision des mesures et répétabilité des essais

Outre les erreurs provenant de l'expérimentation ou du calcul de la contrainte, la détermination du couple résistant à la rotation du mobile est effectuée avec une erreur relative inférieure à 1%.

Afin de vérifier la répétabilité des mesures, nous avons répété différents essais de détermination du seuil au repos et de courbes d'écoulement. Les résultats, illustrés à la *figure 5.14*, montrent une bonne répétabilité. Les écarts, imputables aux erreurs expérimentales (dosage, histoire de cisaillement, évolution des matériaux, température, etc.),

sont négligeables par rapport aux variations souvent exponentielles obtenues lors des différentes études (par exemple pour de faibles variations de la quantité d'eau).

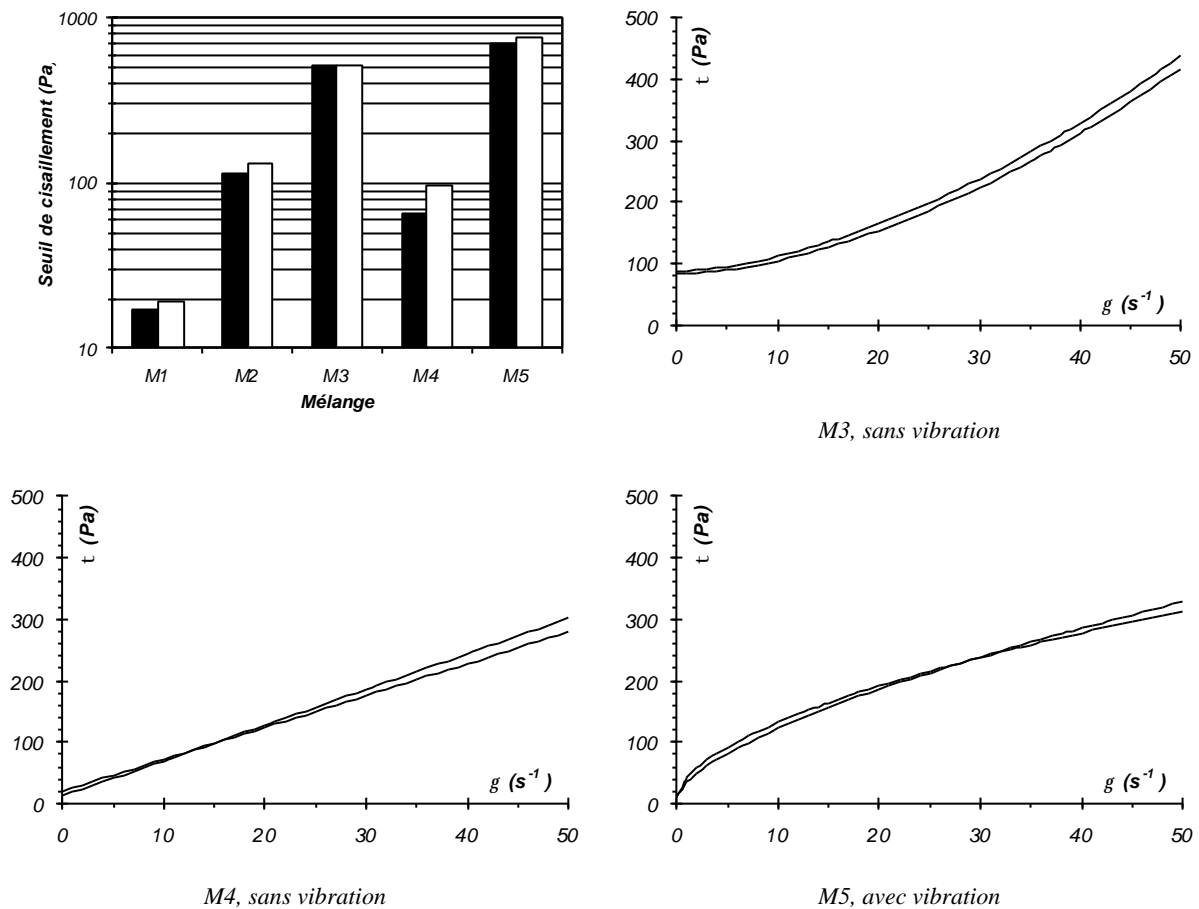


figure 5.14 – Répétabilité des essais (seuil de cisaillement au repos et courbes d'écoulement sans et avec vibration) pour différentes pâtes de ciment. M1 : Témoin + 3% SP1, $G=0,57$; M2 : Témoin + 3% SP1, $G=0,58$; M3 : Témoin + 3% SP4, $G=0,61$; M4 : C+10%FS + 3% SP1, $G=0,55$; M5 : C+25%FS + 3% SP1, $G=0,55$.

2.4.3 Validité du dispositif plongeant

Afin de tester la validité du dispositif plongeant et des équations mathématiques utilisées, nous avons effectué des mesures sur différentes substances :

- Deux huiles ayant un comportement newtonien et des viscosités variables (faible pour l'huile H1 et élevée pour l'huile H2). Les viscosités réelles de ces produits sont malheureusement inconnues.
- Une pâte de ciment fluidifiée dont la teneur volumique solide est de 0,60.

Les tests ont été effectués avec différents systèmes de mesures :

- Cylindres coaxiaux avec un entrefer étroit : référence
- Petit et gros mobiles à ailettes plongés dans une cuve de 2 litres

2.4.3.1 Influence du système de mesure sur les résultats

La figure 5.15a montre les courbes d'écoulement de l'huile H1 en fonction du système de mesure utilisé. On remarque que les courbes 1 (référence) et 2 (gros mobile) sont presque confondues, alors que la courbe 3 (petit mobile) montre une viscosité plus élevée du même

produit. Les résultats sont légèrement différents pour l'huile H2 (figure 5.15b), car les deux mobiles surévaluent la viscosité du fluide.

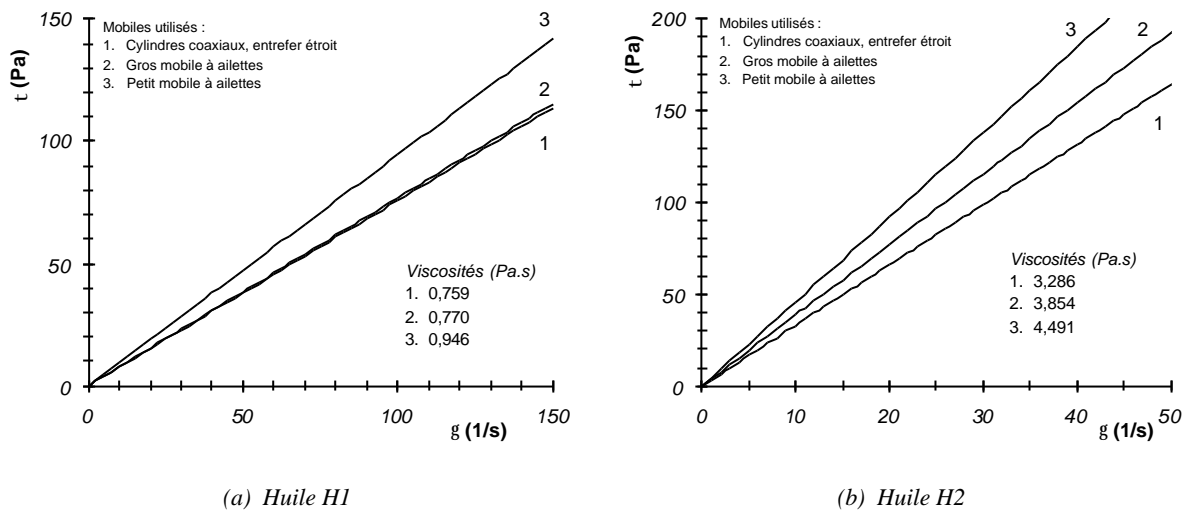


figure 5.15 – Courbes d'écoulement des huiles H1 et H2 (newtoniennes) en fonction du dispositif de mesure utilisé. Les rapports m_2/m_1 sont de 0,81 et 0,86, pour les huiles H1 et H2, respectivement.

Les écarts avec la référence (supposée juste, puisqu'il n'existe pas d'effet de paroi pour un fluide) pourraient être causés soit par une erreur de calcul, par exemple une mauvaise estimation de la contrainte ou du gradient (effets des surfaces aux extrémités), soit par un phénomène ou une instabilité physique incontrôlable se produisant autour du mobile en rotation.

En effet, on considère que les répartitions des contraintes et du gradient sont uniformes autour du mobile. Or, certaines modélisations mathématiques montrent au contraire qu'il existe des zones où le gradient est maximum et d'autres où il est beaucoup plus faible. La figure 5.16, tirée des travaux de Keentok et al (1985), illustre la répartition du gradient de vitesse autour d'un mobile comportant quatre pales. On remarque que les gradients sont plus élevés près des arêtes des ailettes, qu'elles sont uniformes sur les parois cylindriques de pâte et qu'elles sont fonction de la position radiale r sur les surfaces circulaires de chacune des extrémités du mobile.

Certaines études montrent également des surestimations de la viscosité, causées par les largeurs importantes d'entrefers [Smith (1984), Jomha et al (1990)]. Le cas des milieux infinis nécessiterait donc des corrections supplémentaires.

Les corrections sont toutefois difficiles à effectuer puisqu'on ne connaît pas exactement l'origine des erreurs et que les écarts semblent varier en fonction de la substance étudiée. Pour les deux fluides étudiés, la surévaluation de la viscosité (surestimation de la contrainte de cisaillement ou sous-estimation du gradient de vitesse) est plus importante dans le cas du petit mobile. Ce phénomène pourrait être causé par un rapport S_{lat}/S_{ext} plus faible pour le petit mobile (1,45 contre 3 pour le gros mobile), provoquant un cisaillement relatif plus important des surfaces aux extrémités et une répartition du gradient plus complexe et aléatoire. Il y a donc intérêt à garder le rapport S_{lat}/S_{ext} le plus élevé possible.

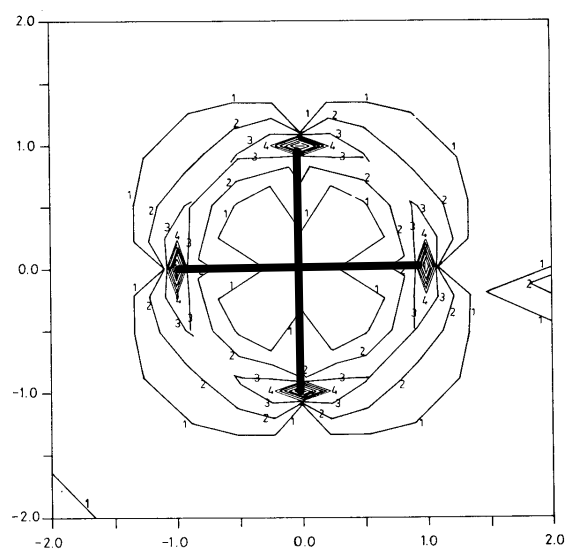


figure 5.16 – Modélisation (simulations numériques) du gradient de vitesse autour d'un mobile comportant quatre ailettes [d'après Keentok et al (1985)].
Le gradient maximum (4) est obtenu au bout de chaque ailette.

2.4.3.2 Effet de la vitesse de rotation maximum

Le deuxième point étudié sur les huiles H1 et H2 concerne les vitesses de rotation maximum utilisées pour les mesures. On peut s'attendre à ce qu'une forte vitesse de rotation augmente l'instabilité autour du mobile, pouvant ainsi engendrer des phénomènes de turbulence localisée. De plus, pour les vitesses importantes, il n'est plus certain que le montage soit en milieu infini, la substance étant entraînée jusqu'à la paroi extérieure de la cuve.

La figure 5.17 illustre les résultats expérimentaux obtenus avec le petit mobile pour les huiles H1 et H2. Le même type de résultats est observé avec le gros mobile.

On constate, dans le cas de l'huile H1 (la moins visqueuse) que les mesures quittent le domaine newtonien pour les vitesses les plus élevées (>400 t/min), alors que ce n'est pas le cas pour l'huile H2.

Les conséquences de l'utilisation de tous les points expérimentaux sur le calcul des rhéogrammes sont montrés à la figure 5.18. Ces courbes montrent l'effet de l'utilisation de données expérimentales erronées sur les calculs du gradient selon la méthode des fluides exclusivement visqueux. On note l'apparition de comportements rhéoépaississants qui n'existent pas en réalité, l'huile H1 étant newtonienne.

La vitesse de rotation semble plus critique pour les substances fluides. L'augmentation de la viscosité repousse donc les artéfacts expérimentaux à des vitesses de rotation plus élevées. Toutefois, dans le but d'éviter les mauvaises interprétations, nous avons décidé de n'utiliser, pour les calculs, que les mesures jusqu'à des vitesses inférieures à 200 tours par minute.

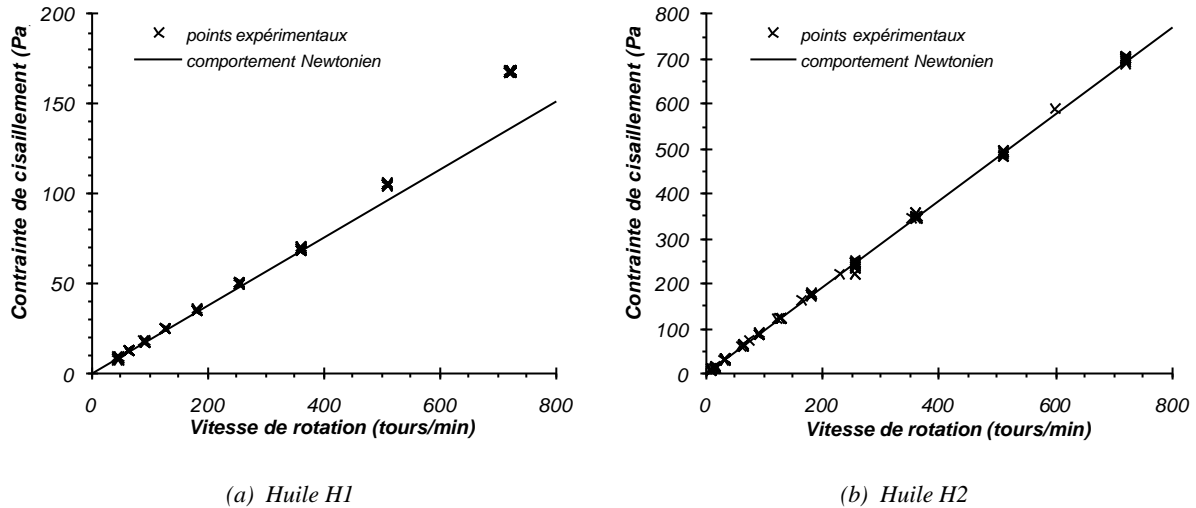


figure 5.17 – Points expérimentaux (τ - $\dot{\gamma}$) obtenus pour les huiles H1 et H2 à partir du petit mobile. Pour les fortes vitesses de rotation, le comportement mesuré s'éloigne du comportement newtonien.

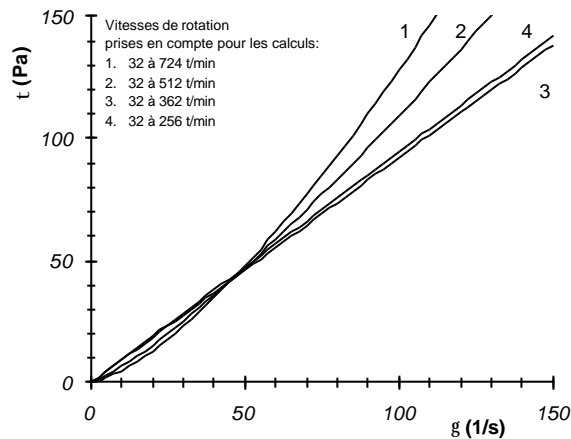


figure 5.18 – Calcul des courbes d'écoulement de l'huile H1 (petit mobile), à partir de la méthode des fluides exclusivement visqueux (sans seuil). Effet de l'utilisation de points expérimentaux erronés sur l'allure des courbes d'écoulement.

Notons enfin qu'il semble, du moins pour l'huile H2, que la perte du milieu infini (pour des vitesses supérieures à 256 t/min) n'ait pas de conséquence sur le comportement mesuré du fluide (newtonien en réalité), puisque les points expérimentaux s'alignent quand même sur une droite. Ce point reste à clarifier.

2.4.3.3 Étude d'un cas réel : pâte de ciment fluidifiée

Dans le but de comparer les mesures entre le système à cylindres coaxiaux et le mobile à ailettes sur une substance non newtonienne, nous avons étudié le comportement rhéologique d'une pâte de ciment fluidifiée avec l'adjuvant SP5 (§ 3).

La figure 5.19 montre la comparaison des courbes d'écoulement sans vibration de cette pâte (1% SP5), mesurées avec les cylindres coaxiaux (entrefer étroit) et le petit mobile à ailettes.

D'un point de vue de la viscosité apparente, la différence obtenue entre les deux systèmes est considérable (jusqu'à 6 fois plus dans les gradients élevés, avec le mobile à ailettes). Il est néanmoins difficile de conclure sur la validité de l'un ou l'autre des résultats. En effet, le système lisse sous-évalue la viscosité (effet de paroi) mais le mobile à ailettes la surévalue (§ 2.4.3.1). Cette surévaluation n'atteint jamais des valeurs aussi élevées pour les fluides newtoniens (40% au maximum, *figure 5.15*). Des études supplémentaires seront nécessaires afin d'apporter des précisions sur ce point et d'évaluer quantitativement la part de chacun de ces effets sur les mesures.

Par contre, le comportement global de la pâte est sensiblement le même, ce qui montre que le rhéoépaississement observé pour cet essai n'est pas un artéfact expérimental. D'un point de vue comportement du matériau, on peut donc considérer que ce type de résultat, obtenu à partir d'un mobile à ailettes, est fiable et représentatif de la réalité. L'étude du rhéoépaississement sera effectuée en détail au chapitre 3.

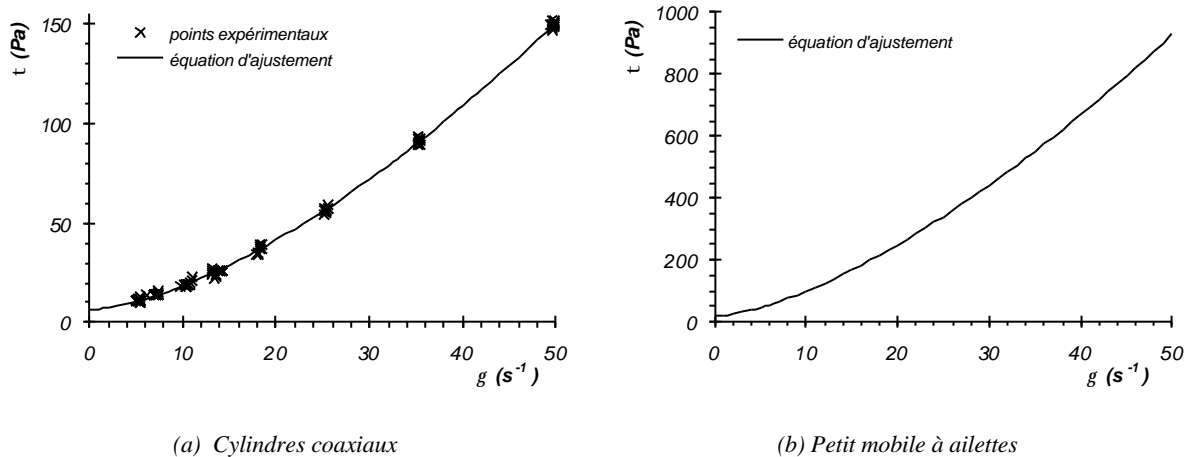


figure 5.19 – Comparaison des courbes d'écoulement sans vibration d'une pâte de ciment fluidifiée (1% SP5) en fonction du dispositif de mesure : cylindres coaxiaux (entrefer étroit) ou petit mobile à ailettes.

2.4.3.4 Conclusion

Pour les études sur pâtes de ciment, nous avons choisi d'utiliser le rhéomètre comportant un mobile à ailettes préférentiellement au système à cylindres coaxiaux, pour plusieurs raisons : notamment la suppression de l'effet de paroi, le travail possible sur pâtes vibrées, etc.

Le petit mobile à ailettes a été préféré au gros mobile afin d'être en mesure de couvrir une plus large gamme de vitesses de rotation. En effet, l'utilisation du gros mobile pose deux principaux problèmes :

- Pour une même vitesse de rotation, les contraintes enregistrées sont beaucoup plus importantes. On atteint donc les limites de l'appareil (contrainte maximum) pour des vitesses plus faibles que lors de l'utilisation du petit mobile.
- On suppose, dans les hypothèses de calcul du gradient, que les mesures sont effectuées en milieu infini. Or, cette condition n'est respectée que pour de faibles

vitesses de rotation. Pour éviter ce problème, il est nécessaire de prévoir une cuve de mesure ayant un diamètre important, ce qui devient expérimentalement problématique, étant donné les quantités importantes de mélange à prévoir pour chacun des essais (plusieurs litres de coulis). Des études supplémentaires avec des cuves de différents diamètres sont prévues, afin de vérifier l'influence de la perte du milieu infini sur les valeurs mesurées. Ces études seront effectuées ultérieurement et, en fonction des résultats obtenus, il sera peut-être possible de simplifier les calculs de gradient, ou d'appliquer des méthodes de calcul jusqu'ici inutilisables (§ 2.3.2.2).

Bien que l'appareil utilisé présente certains inconvénients (le principal étant la surestimation de la viscosité), il nous a semblé le meilleur compromis pour l'étude de suspensions composées de particules pouvant atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Il serait par contre préférable de songer à remplacer le milieu infini par un milieu confiné, tout en gardant la géométrie des mobiles à ailettes. Cette configuration, qui a fait l'objet d'une étude de faisabilité [Barnes et al (1990)], a permis d'obtenir des résultats intéressants pour les matériaux thixotropiques.

3. Références

- Alderman N.J., Meeten G.H. and Sherwood J.D. (1991) « Vane rheometry of bentonite gels », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **39**, pp.291-310.
- Barnes H.A. and Carnali J.O. (1990) « The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials », *Journal of Rheology*, **34** (6), pp.841-866.
- Barnes H.A. (1999) « The yield stress – a review or ‘ $\pi\alpha\lambda\upsilon\tau\alpha\ \rho\epsilon\iota$ ’ – everything flows? », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **81**, pp.133-178.
- Couarraze G. and Grossiord J.L. (1983) *Initiation à la Rhéologie*, Lavoisier, Paris.
- Coussot P. (1993) « Rhéologie des boues et laves torrentielles. Étude de dispersions et suspensions concentrées », *Les Études du Cemagref, Série Montagne*, No.5.
- Dzuy N.Q. and Boger D.V. (1983) « Yield stress measurement for concentrated suspensions », *Journal of Rheology*, **27** (4), pp.321-349.
- Dzuy N.Q. and Boger D.V. (1985) « Direct yield stress measurement with the vane method », *Journal of Rheology*, **29** (3), pp.335-347.
- Haimoni A. and Hannant D.J. (1988) « Developments in the shear vane test to measure the gel strength of oilwell cement slurry », *Advances in Cement Research*, 1 (4), pp.221-229.
- Helmuth R.A. (1980) « Structure and rheology of fresh cement paste » in *Proceedings VII International Conference on the Chemistry of Cement*, Paris, Sub-theme VI-0, pp.16-30.
- Jomha A.I., Edwards M.F. and Woodcock L.V. (1990) « New method for predicting the power requirement for mixing shear thickening suspensions », *Chemical Engineering Science*, **45** (5), pp.1389-1396.
- Keating J. and Hannant D.J. (1989) « The effect of rotation rate on gel strength and dynamic yield strength of thixotropic oil well cements measured using a shear vane », *Journal of Rheology*, **33** (7), pp.1011-1020.
- Keentok M., Milthorpe J.F. and O'Donovan E. (1985) « On the shearing zone around rotating vanes in plastic liquids: theory and experiment », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **17**, pp.23-35.
- Krieger I.M. and Maron S.H. (1952) *Journal of Applied Physics*, **23**, p.147 ; (1954), **25**, p.72 ; Krieger I.M. and Elrod H. (1953), **24**, p.134.
- Legrand C. (1971) « Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais », Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Liddell P.V. and Boger D.V. (1996) « Yield stress measurements with the vane », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **63**, pp.235-261.
- Mannheimer R.J. (1983) « Effect of slip on flow properties of cement slurries can flaw resistance calculations », *Oil & Gas Journal*, Dec. 5, pp.144-147.
- Nessim A.A. and Wajda R.L. (1965) *Magazine of Concrete Research*, **17** (51).
- Smith R.E. (1984) « Effect of gap errors in rotational concentric cylinder viscometers », *Journal of Rheology*, **28** (2), pp.155-160.
- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G. (1983) *The Rheology of Fresh Concrete*, Pitman, pp.254-305.
- Van Wazer J.R., Lyons J.W., Kim K.Y. and Colwell R.E. (1963) *Viscosity and Flow Measurement*, Interscience Publishers.
- Yoshimura A. and Prud'homme R.K. (1988) « Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers », *Journal of Rheology*, **32** (1), pp.53-67.

Annexe – Courbe d'étalonnage du viscosimètre

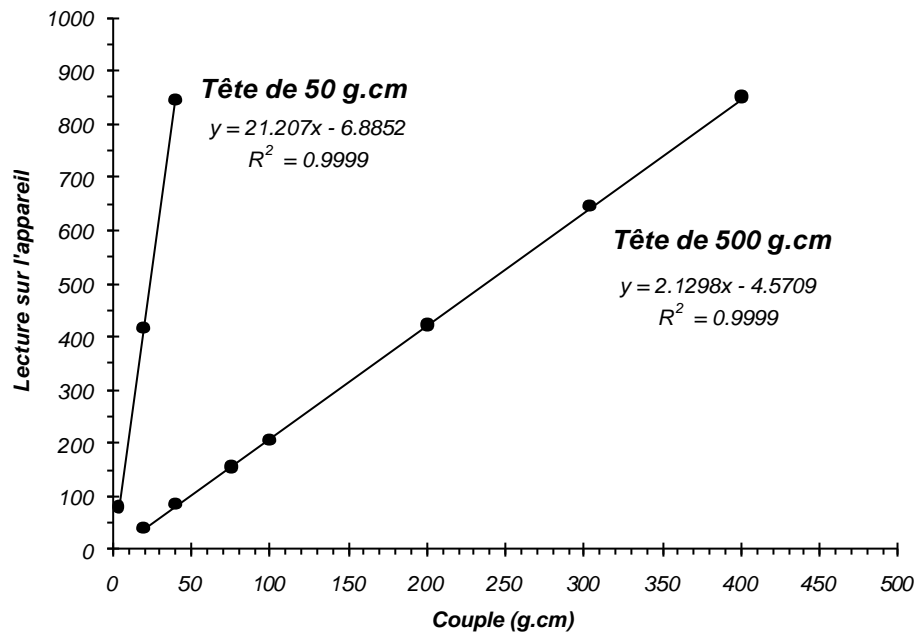


figure 5.20 – Courbe d'étalonnage du viscosimètre

Chapitre 6

Caractérisation de la rhéologie des matrices cimentaires à partir d'essais empiriques courants

1. INTRODUCTION.....	169
2. TECHNIQUES EMPIRIQUES UTILISÉES	169
2.1 MINI-CÔNE	169
2.2 CÔNE DE MARSH	169
2.3 MANIABILIMÈTRE LCL.....	171
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....	171
3.1 MINI-CÔNE ET CÔNE DE MARSH.....	171
3.1.1 Effets des superplastifiants (figure 6.6).....	172
3.1.2 Effets des additions (figure 6.7).....	174
3.2 MANIABILIMÈTRE LCL.....	175
4. CONCLUSION.....	177
5. RÉFÉRENCES.....	178

1. Introduction

Afin d'effectuer une première caractérisation de l'activité rhéologique des fines minérales et des adjuvants dans les matrices cimentaires (compatibilité, modification du comportement rhéologique), nous avons réalisé différents essais préliminaires à partir de techniques empiriques reliant la consistance à un diamètre d'étalement ou un temps d'écoulement.

Ces essais ont également pour but de retrouver ou de mettre en évidence des résultats classiques de la littérature, souvent fragmentaires (une seule addition étudiée) et obtenus en fonction de différentes conditions expérimentales, autant du point de vue de la variabilité des matériaux que des techniques et appareils utilisés.

Un grand nombre de publications qualifient de rhéologiques ce type de résultats et classifient grâce à ces derniers les différentes additions minérales. Nous verrons concrètement que ces mesures conduisent à classer de façon semblable des matériaux qui ont pourtant des comportements opposés (*MK et FS*, § 3.2 et *chapitre 8*).

2. Techniques empiriques utilisées

2.1 Mini-cône

Cet essai, illustré à la *figure 6.1*, s'appuie sur le principe du cône d'Abrams (ASTM C-143). Les dimensions des deux appareils sont d'ailleurs proportionnelles [Kantro (1980)]. L'essai consiste à mesurer le diamètre d'étalement d'un coulis sur une plaque horizontale, en fonction de la variation de différents paramètres tels le temps, la quantité d'eau ou de superplastifiant, etc. On trouve généralement une certaine corrélation de l'essai avec le seuil de cisaillement (*figure 6.2*) ou encore avec la viscosité apparente à faible gradient de vitesse [Khayat et al (199?)].

Ses principaux avantages sont la facilité de mise en œuvre (peu de préparation et essai rapide), et la faible quantité de matériau nécessaire à sa réalisation (le volume du cône est inférieur à 40ml). Les essais sont reproductibles et souvent utilisés en Amérique du Nord par exemple pour la détermination du point de saturation en superplastifiant d'un mélange cimentaire.

2.2 Cône de Marsh

Cet essai, représenté à la *figure 6.3*, associe la consistance à un temps d'écoulement. Il consiste à laisser s'écouler par gravité une substance à travers un orifice, puis à mesurer le temps correspondant au remplissage d'un volume donné. Les courbes *temps d'écoulement – volume rempli* sont généralement linéaires sur les 2/3 de l'essai, mais elles perdent ensuite leur linéarité (*figure 6.4*), lorsque le poids de l'échantillon dans le cône devient moins important (diminution de la force de gravité sur le coulis passant par l'orifice). C'est pourquoi il est recommandé d'utiliser comme résultat d'essai une mesure de temps correspondant à

un volume plus faible que celui introduit dans l'appareil. Dans le cas de nos essais, nous avons utilisé la mesure à 150ml, pour un volume total d'échantillon de 500ml.

Les résultats sont généralement bien corrélés avec les viscosités apparentes déterminées à de forts gradients de vitesse [Khayat et al (199?)]. Ses exemples d'application sont souvent les mêmes que ceux du mini-cône.

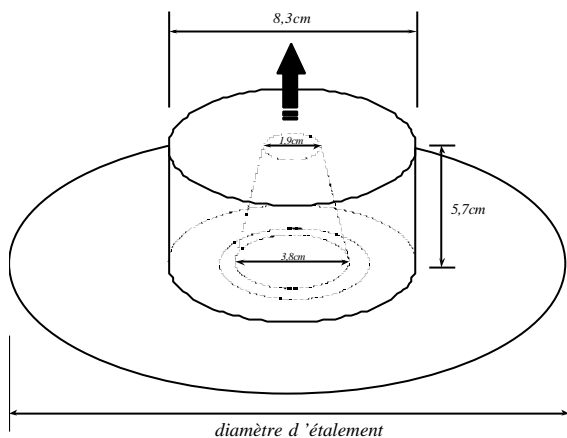


figure 6.1 – Schéma et dimensions du mini-cône.

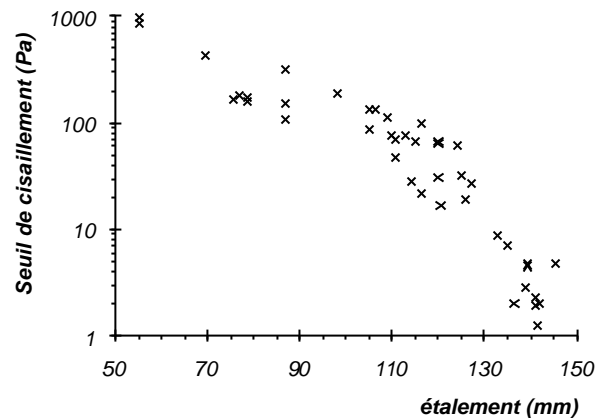


figure 6.2 – Relation entre le seuil de cisaillement au repos mesuré au viscosimètre et l'étalement mesuré au mini-cône. Les pâtes de ciment sont celles étudiées au chapitre 7 (fluidifiées, avec et sans additions).

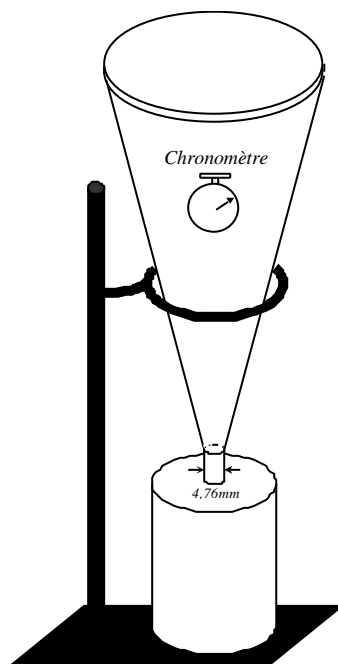


figure 6.3 – Schéma du cône de Marsh.

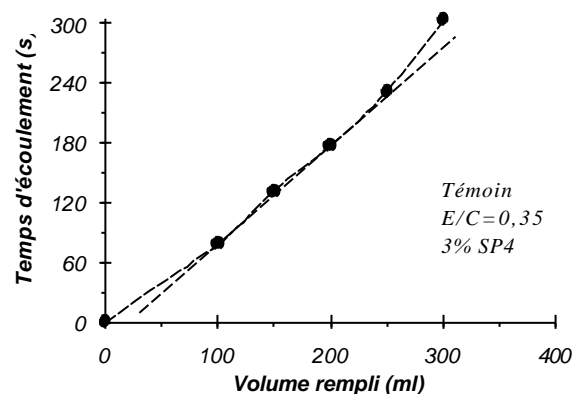


figure 6.4 – Variation du temps d'écoulement en fonction du volume rempli. Mise en évidence de la perte de linéarité.

2.3 Maniabilimètre LCL

L'essai au maniabilimètre LCL, dont le principe est illustré à la *figure 6.5*, consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un échantillon de mortier ou de béton frais contenu dans un compartiment parallélépipédique et soumis à des vibrations. L'essai, normalisé en France (NF P 18-452), est valable sur une plage de mesure variant de quelques secondes à environ 2 minutes. À l'extérieur de cet intervalle, on considère généralement que les mesures ne sont plus significatives.

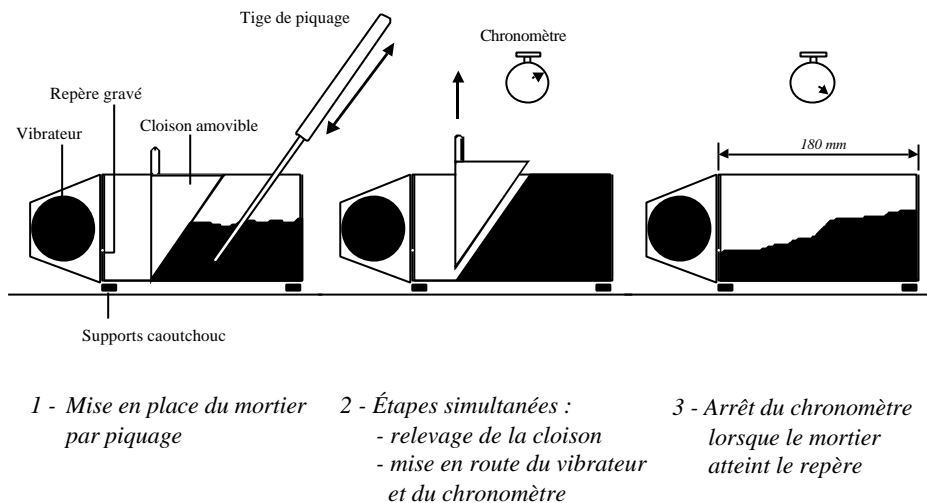


figure 6.5 – Schéma de principe du maniabilimètre LCL.

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1 Mini-cône et Cône de Marsh

Avant d'entreprendre l'étude détaillée de l'effet des additions minérales dans les matrices cimentaires, nous avons effectué certains essais pour mieux connaître les adjuvants choisis et de vérifier leur compatibilité avec le ciment utilisé.

Ces essais, qui ont consisté à déterminer les points de saturation sur coulis de ciment des différents superplastifiants, ont permis d'étudier différents paramètres de compatibilité :

- la quantité d'adjuvant à injecter avant l'obtention de la saturation;
- un indice de l'efficacité de l'adsorption (forme des courbes);
- l'effet du temps sur l'évolution de la consistance des mélanges.

La *figure 6.6* donne respectivement, pour le mini-cône et le cône de Marsh, l'évolution de la maniabilité initiale (5min) et à 1h en fonction du type et de la quantité de superplastifiant utilisé. La *figure 6.7* regroupe, pour les deux types d'essais, les résultats avec addition (fumée de silice et métakaolin) et quatre superplastifiants (SP1, SP3, SP4 et SP5). L'interprétation de ces courbes est donnée au *tableau 6.1*.

TABLEAU 6.I

Bilan des essais d'étalement et d'écoulement

		<i>SP1</i>	<i>SP3</i>	<i>SP4</i>	<i>SP5</i>
<i>Point de saturation*</i>	<i>Témoin</i>	1% (+)	1% (+)	>5% (-)	0,5 à 1% (~+)
	<i>25% FS</i>	1,5 à 3% (~)	1 à 3% (~)	3 à 5% (~+)	0,8 à 1% (+)
	<i>25% MK</i>	2% (+)	1,4 à 1,8% (~)	2,5% (+)	1% (+)
<i>Évolution temporelle de la maniabilité (1h)</i>		presque constante	faible gain	gain important	gain ou perte
<i>Particularité du produit</i>		ancienne génération	retardateur	effet stérique	nouvelle génération

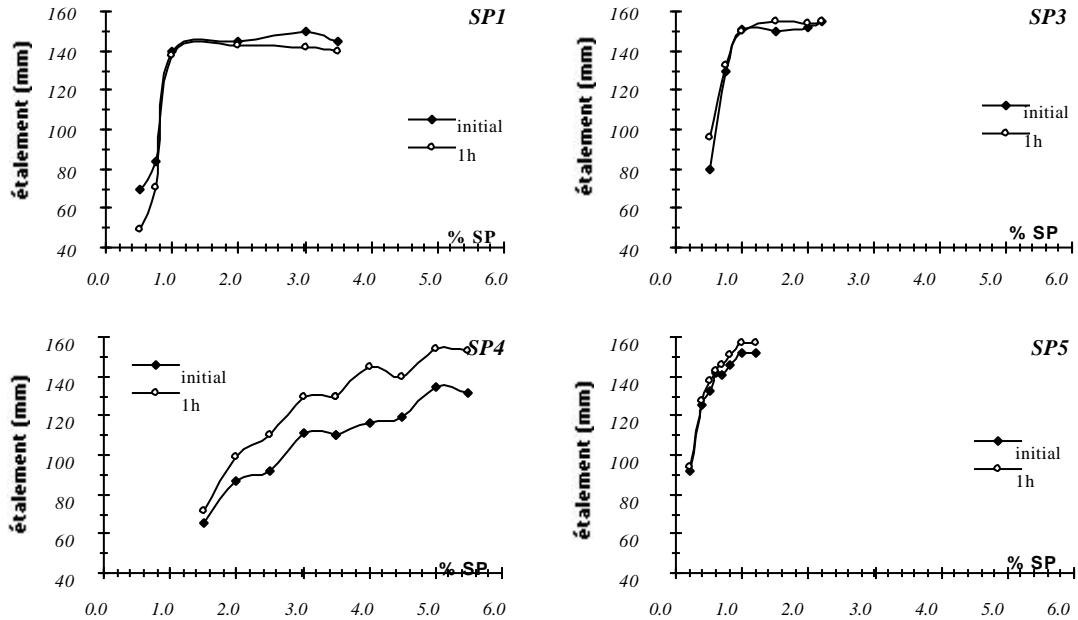
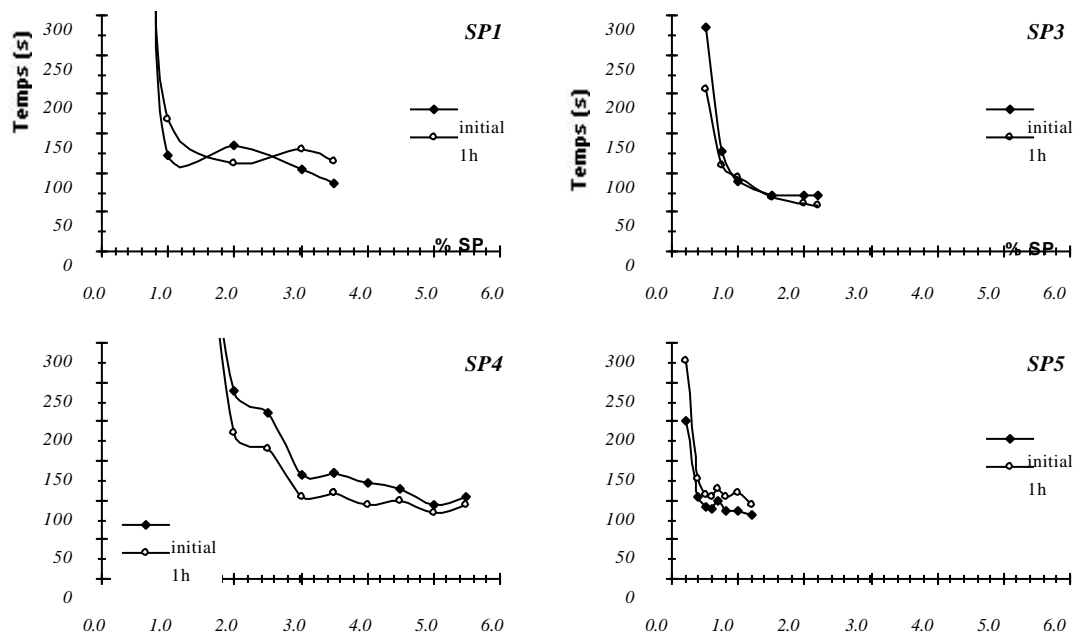
+ : bien marqué; ~ : graduel; - : difficilement perceptible

* Les conditions expérimentales sont données sur les figures correspondantes. Les légères variations entre les points de saturation obtenus avec l'un ou l'autre des appareils utilisés proviennent probablement des phénomènes physiques différents à l'origine de chacun des essais.

3.1.1 Effets des superplastifiants (figure 6.6)

Aucun des quatre superplastifiants ne montre d'incompatibilité importante avec le ciment utilisé. Dans la pâte témoin, les produits *SP1*, *SP3* et *SP5* permettent d'obtenir un point de saturation relativement bien défini, pour de faibles quantités d'adjuvants. L'évolution de la maniabilité en fonction du temps est presque nulle, le produit *SP5* permettant même d'obtenir un meilleur étalement après une heure d'hydratation.

L'adjuvant *SP4* se singularise par quelques particularités, qui sont probablement des conséquences de son mode d'action (effet stérique) : un point de saturation élevé et mal défini, mais un gain important de maniabilité après une heure. Ce gain peut représenter un avantage d'utilisation, à condition d'être vigilant car il faut alors anticiper l'effet de l'adjuvant pour éviter des affaissements trop élevés en chantier.

Mini-cône**Cône de Marsh**figure 6.6 - Compatibilité de chacun des superplastifiants utilisés dans des pâtes pures de ciment ($E/C=0,35$).

3.1.2 Effets des additions (figure 6.7)

Excepté le cas du superplastifiant *SP5*, les essais semblent montrer une meilleure affinité des différents superplastifiants avec le métakaolin (*MK*) qu'avec la fumée de silice (*FS*). Pour un taux de substitution au ciment identique, *MK* présente par rapport à *FS* :

- des points de saturation mieux définis et qui apparaissent à des dosages en superplastifiant plus faibles ;
- une meilleure maniabilité à la saturation, le temps d'écoulement étant inférieur à 25s pour *MK* (malgré la forme des particules), alors qu'il est supérieur à 25s pour *FS*. Ce dernier résultat est probablement dû à la quantité de produit utilisé (25%), à l'état physique des particules (agglomération) ou encore à la nature de la poudre (état de surface).

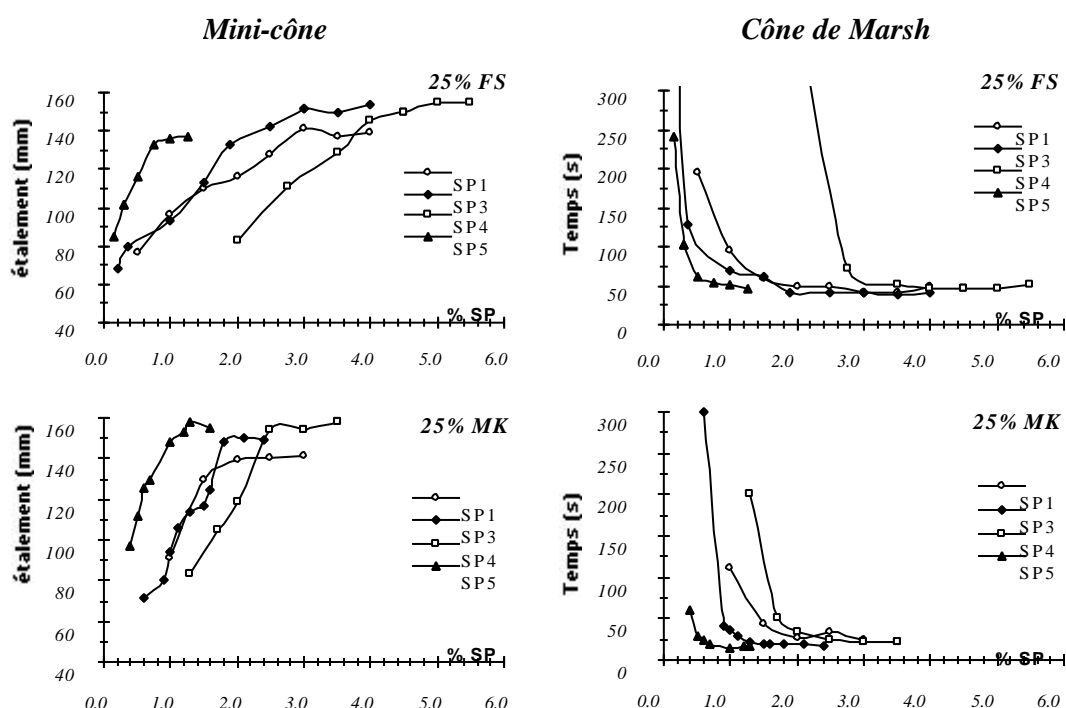


figure 6.7 – Effet de la fumée de silice et du métakaolin sur les points de saturation en superplastifiants de pâtes de ciment ($E/L=0,50$; remplacement de 25% de ciment).

Même si les points de saturation déterminés correspondent à certaines conditions expérimentales spécifiques ($E/L=0,35$ ou $0,50$, 25% de remplacement), ils nous permettent tout de même de fixer des valeurs d'utilisation raisonnables pour les essais ultérieurs. Nous avons cherché, pour la plupart de ces essais, à atteindre la saturation en superplastifiant (teneur constante en superplastifiant mais variation de la teneur en eau). Nous avons donc préconisé les dosages suivants pour les essais : *SP1* (3%), *SP3* (2%), *SP4* (3%) et *SP5* (1,5%).

Le dosage de l'adjuvant *SP4* a été choisi inférieur au point de saturation déterminé, car nous avons considéré que ce dernier n'a pas de signification importante, étant donné la forte variation de la maniabilité dans le temps. Le dosage a été limité à cette valeur afin d'être plus représentatif de la réalité et d'éviter les effets temporels importants.

3.2 Maniabilimètre LCL

Les essais au maniabilimètre LCL, effectués sur mortiers (composition normalisée NF EN 196-1 : une partie de liant pour trois parties de sable), avaient pour but de mettre en évidence l'effet premier des additions minérales et de leur couplage aux superplastifiants sur la variation de la maniabilité des mortiers soumis à des vibrations, en étudiant les conséquences pratiques (par la mesure d'un temps d'écoulement) de leur utilisation dans les matrices cimentaires.

Ces essais ont permis de retrouver des résultats déjà classiques et ils ont servi de base aux manipulations ultérieures. Les principaux résultats obtenus sont donnés à la *figure 6.8*.

Effet fluidifiant

- Mise en évidence de l'effet fluidifiant des cendres volantes micronisées sur l'écoulement des mortiers sous vibration [Naproux (1994)].

Effet épaississant

- Demande en eau élevée du métakaolin et de la fumée de silice, même en présence de superplastifiant lors de l'écoulement des mortiers sous vibration. Pour la fumée de silice, ce résultat est probablement un effet lié au fort dosage en fines utilisé (25%).

Effet du superplastifiant

La *figure 6.9* quantifie l'effet du *SP1* sur la maniabilité des mortiers soumis à la vibration. Pour toutes les additions testées, ce dernier permet d'augmenter de façon importante la concentration solide. On note également que la réduction d'eau est plus significative dans le cas des mélanges contenant des additions minérales, probablement dû à une défloculation des amas de particules (réduction de la porosité globale). Ces essais montrent qu'il est préférable d'utiliser un dispersant avec les additions, ce qui représente une conclusion classique et admise de tous.

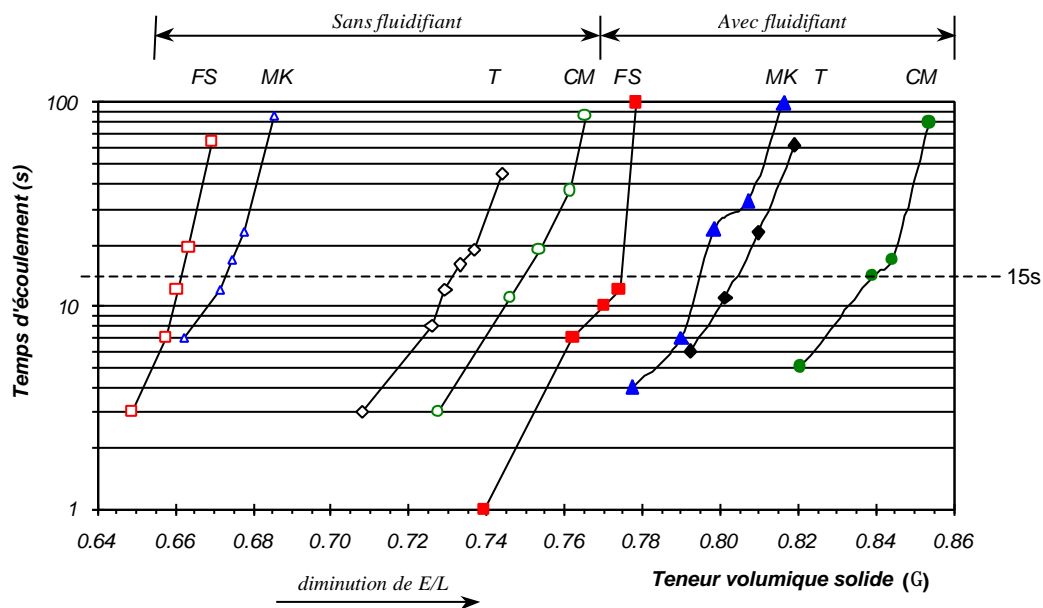


figure 6.8 – Temps d'écoulement de mortiers (composition normalisée NF EN 196-1) en fonction de la concentration solide volumique. Influence de la présence (3% SP1) ou de l'absence de superplastifiant et/ou de fines minérales (25% remplacement).

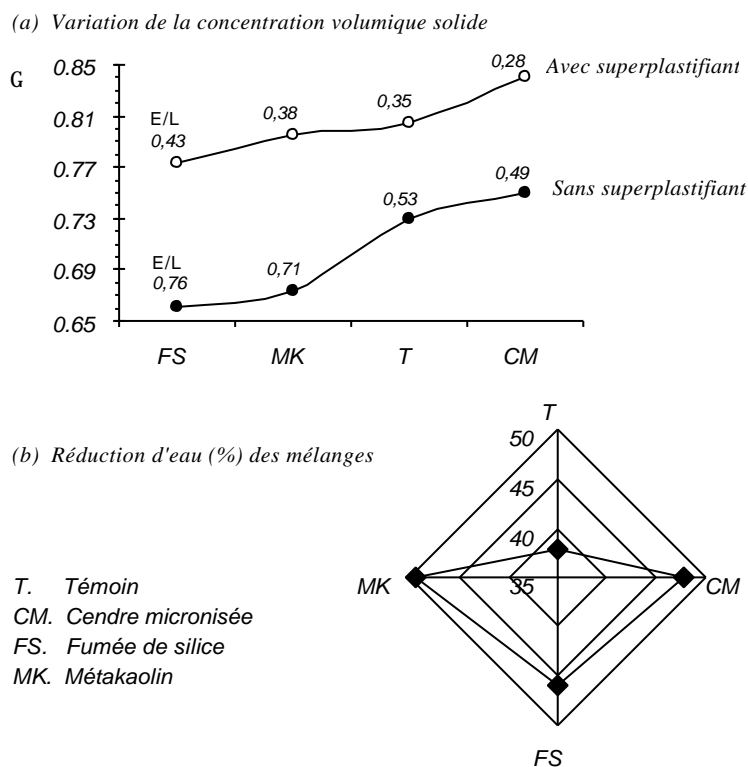


figure 6.9 – Effet d'un superplastifiant (SPI, 3% liq.) sur (a) la concentration volumique solide et sur (b) la réduction d'eau (%) de mortiers avec et sans addition (25% remplacement), pour un temps d'écoulement constant de 15 secondes au maniabilimètre LCL.

Il est difficile d'interpréter physico-chimiquement et de quantifier (autrement que par comparaison) les phénomènes observés, puisqu'on ne sait pas réellement à quoi correspond la notion de temps d'écoulement. Tout au plus, peut-on effectuer des suppositions quant à l'influence sur l'écoulement de certains paramètres tels que la forme des particules ou le degré de floculation (en partie lié à l'adsorption de superplastifiant et à son affinité pour les surfaces des matériaux chimiquement et minéralogiquement différents).

Des essais supplémentaires sont nécessaires afin d'apporter plus d'explications à certaines observations :

- l'effet fluidifiant des cendres micronisées : est-il seulement dû à la forme et à la taille des particules ?
- certaines contradictions qualitatives : pourquoi les mélanges avec métakaolin s'écoulent-ils mieux sous vibration que ceux avec fumée de silice, alors que les premiers apparaissent beaucoup plus solides et moins maniables que les seconds ?

4. Conclusion

Les essais empiriques nous ont permis d'étudier pratiquement, technologiquement et simplement les principaux effets des additions et superplastifiants sur l'écoulement des pâtes et mortiers, sans toutefois nous donner beaucoup d'indices sur les mécanismes d'action de ces produits ou sur les changements de lois rhéologiques qu'ils engendrent. En effet, ces essais donnent des résultats numériques, relevant d'échelles arbitraires, qui n'ont aucun rapport simple avec des propriétés physiques bien définies telles que le seuil de cisaillement et la viscosité. De plus, ils ne peuvent pas fournir de mesures sur toute la gamme des consistances possibles, contrairement à ceux réalisés avec des rhéomètres à fluides et suspensions.

Les tests empiriques, quoique très utiles parce que le matériel utilisé est simple, restent donc limités aux comparaisons des effets des produits sur l'écoulement des matériaux à matrice cimentaire et ne peuvent pas constituer des essais explicatifs.

5. Références

- Baron J. (1982) « Les principes de composition du béton de porosité minimale », in *Le Béton Hydraulique*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Kantro D.L. (1980) « Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test », *Cement, Concrete, and Aggregates*, **2** (2), pp.95-102.
- Khayat K. and Yahia A. (199?) « Simple field tests to characterize fluidity and washout resistance of structural cement grout », Article soumis pour publication.
- Khayat K. and Ollivier J.P. (1996) « Viser une consistance adaptée aux moyens de mise en oeuvre », in *Les Bétons – Bases et Données pour leur Formulation*, Les Éditions Eyrolles, Paris.
- Naproux P. (1994) « Les microcendres (cendres volantes traitées) et leurs emplois dans les bétons hydrauliques », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, France.

Chapitre 7

Influence des fines minérales et des adjuvants sur les caractéristiques rhéologiques des pâtes de ciment

1. INTRODUCTION.....	181
2. LES GRANDEURS RHÉOLOGIQUES	181
2.1 SEUIL DE CISAILLEMENT	181
2.2 VISCOSITÉ APPARENTE.....	183
2.2.1 <i>Forme des particules.....</i>	<i>185</i>
2.2.2 <i>Étendue granulaire.....</i>	<i>185</i>
3. QUELQUES DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES FINES MINÉRALES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES	186
3.1 CENDRES VOLANTES.....	186
3.2 FUMÉE DE SILICE	188
3.3 MÉTAKAOLIN ET QUARTZ	188
4. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....	189
4.1 SEUIL DE CISAILLEMENT STATIQUE.....	190
4.1.1 <i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>190</i>
4.1.2 <i>Ajustement mathématique des courbes expérimentales.....</i>	<i>194</i>
4.1.3 <i>Signification physique des paramètres a et b</i>	<i>198</i>
Encadré – Surface spécifique d’une poudre.....	200
4.2 VISCOSITÉ APPARENTE.....	201
4.2.1 <i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>201</i>
4.2.2 <i>Ajustement mathématique des courbes expérimentales.....</i>	<i>206</i>
Encadré – Porosité minimum par empilement géométrique de grains solides	208
4.3 EFFET DE LA VIBRATION SUR LES GRANDEURS RHÉOLOGIQUES.....	209
4.3.1 <i>Seuil de cisaillement statique</i>	<i>209</i>
4.3.2 <i>Viscosité apparente.....</i>	<i>210</i>
5. CONCLUSION.....	211
6. RÉFÉRENCES.....	212

1. Introduction

Après avoir fait, dans le *chapitre 6* une première caractérisation des fines minérales et des adjuvants dans les matrices cimentaires, à partir de techniques empiriques associant la maniabilité à un diamètre d'étalement ou à un temps d'écoulement, nous abordons, dans cette section, l'étude des grandeurs rhéologiques fondamentales : le seuil de cisaillement et la viscosité apparente. Elles nous serviront à quantifier les modifications apportées par les fines minérales aux pâtes de ciment auxquelles on les incorpore.

2. Les grandeurs rhéologiques

2.1 Seuil de cisaillement

Le seuil de cisaillement, tel que défini précédemment est la contrainte de cisaillement minimum à atteindre pour que le fluide s'écoule (§ 2.3, *chapitre 4*). On en distingue deux types : le seuil statique (au repos) et le seuil dynamique. Le premier est mesuré directement sur une pâte vierge de tout cisaillement antérieur (excepté le malaxage, la mise en place et l'insertion du mobile), alors que le second est obtenu par extrapolation sur la courbe d'écoulement après une destruction locale et partielle de la structure de la pâte.

Certains chercheurs ont établi des modèles empiriques pour relier la valeur du seuil de cisaillement à des caractéristiques de la pâte. Les deux principaux paramètres pris en compte dans les équations de prédiction sont la concentration solide (ou la teneur en eau) et la surface spécifique du ciment. Le premier est généralement reconnu comme étant celui qui entraîne les plus grandes variations du seuil. Les modèles utilisés obéissent généralement à des lois exponentielles ou de puissance, ayant la forme des trois premières relations du *tableau 7.1*. D'autres modèles plus complexes peuvent également être utilisés (dernière relation du *tableau 7.1*), mais les paramètres des équations sont plus difficiles à calculer ou à mesurer.

Outre la concentration et la finesse des grains solides, le seuil de cisaillement dépend de la température, de la stabilité de la suspension (présence de dispersants, caractéristiques de la surface des particules) et des propriétés des particules (taille, forme, granularité) [Dzuy et al (1983) et ses références 6 à 20].

Notre interprétation de l'origine physico-chimique du seuil de cisaillement, considérée ici comme une grandeur mesurée représentant une réalité à laquelle on ne peut pas échapper (§ 2.3.1 Existence du seuil, *chapitre 4*), est qu'il peut être attribué à une distribution des forces au sein d'une suspension de particules fines, telle que cette suspension acquiert certaines caractéristiques d'un solide. Ainsi, il n'est pas possible d'engendrer le mouvement et de déformer irréversiblement la substance, par un simple déplacement local de quelques éléments, comme c'est le cas pour les fluides exclusivement visqueux.

TABLEAU 7.I

Modèles prédisant le seuil de cisaillement (t_o)

Modèle et référence	Relation	Commentaire
Legrand (1970, 1971, 1972)	$t_o = a e^{b(G-0.5)}$	où a et b sont des constantes. a dépend principalement de la surface spécifique du ciment et b dépend de la nature et de la forme des grains (entre 23 et 48 selon que les grains sont sphériques ou anguleux).
Vom Berg (1979)	$t_o = a_1 e^{b_1 G} S^{b_2}$	où S est la surface spécifique, a_1 , b_1 et b_2 sont des constantes.
Aldermann (1991)	$t_o = a G^b$	où a et b sont des constantes.
Goodwin (1976) Tattersall et Banfill (1983)	$t_o = \frac{24 E_L G_f^2}{p^2 d_f^3}$	où E_L est la profondeur du puits de potentiel énergétique, G_f est la fraction solide volumique des floes et d_f est le diamètre des floes après cisaillement.
G est la concentration solide volumique		

La configuration des particules solides fait qu'il existe une structure plus ou moins rigide d'éléments en interactions, qui s'étend d'un bout à l'autre de la suspension. Pour provoquer l'écoulement de la substance, il est nécessaire d'imposer une force qui permet de modifier de manière définitive l'arrangement et les interactions entre l'ensemble des particules.

Dans le cas des **suspensions floculées**, dont les concentrations restent modérées, il existe une attraction mutuelle entre les grains individuels, provenant d'interactions électrostatiques et d'attractions coulombiennes directes, entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel continu. Pour ces substances, le seuil de cisaillement correspond à l'énergie qu'on doit apporter pour briser la structure rigide, ce qui entraîne généralement une diminution de la force provoquant l'écoulement. C'est le cas des suspensions thixotropes.

Pour les **suspensions** stables et majoritairement **dispersées**, les seuils restent habituellement faibles pour des concentrations moyennes. Avec l'augmentation de la concentration solide, les particules se rapprochent les unes des autres et en viennent à former un réseau, où les forces d'interactions colloïdales (principalement électrostatiques) deviennent considérables. Pour provoquer l'écoulement, il est nécessaire de briser le réseau, c'est-à-dire mettre en mouvement les particules localement en équilibre en leur permettant de franchir une barrière de potentiel (cette dernière dépendant du bilan énergétique sur les particules).

Notons que ces suspensions sont généralement peu thixotropes, l'eau n'étant pas emprisonnée mais liée aux particules généralement chargées. C'est le cas par exemple des pâtes de ciment dont les particules sont dispersées grâce à l'action d'un superplastifiant, mais qui peuvent quand même présenter un seuil de cisaillement pour des concentrations élevées.

En résumé, le seuil de cisaillement est souvent observé dans les suspensions floculées, dans des conditions où le bilan des différentes interactions entre particules se traduit par une attraction mutuelle entre les grains individuels. Dans le cas des suspensions dispersées ayant une concentration importante, les fortes interactions entre les particules peuvent engendrer des structures semblables à celle des suspensions floculantes. Selon cette interprétation, le seuil de cisaillement peut être associé à la rigidité de l'ensemble, c'est-à-dire à la force par unité de surface requise pour détruire la structure en entraînant la rupture des joints ou liens du réseau connectant les particules.

Cette interprétation du seuil de cisaillement implique en priorité les forces colloïdales. Cependant, bien que les suspensions exclusivement granulaires ne soient pas reconnues comme présentant un seuil de cisaillement (même si certains auteurs affirment le contraire [Husband et al (1993)]), il n'est pas certain que les forces typiquement granulaires n'influencent pas l'établissement du seuil dans des suspensions mixtes (forces de contact et de frottement, par exemple), non par effet principal mais plutôt par interaction avec le reste de la substance.

2.2 Viscosité apparente

La viscosité apparente, telle que définie précédemment (§ 2.4, *chapitre 4*), est le rapport entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Cette grandeur est dépendante du gradient, sauf dans le cas des substances Newtoniennes, où elle est constante : elle est alors appelée viscosité réelle.

Il existe un grand nombre d'équations de prédiction de la viscosité, une des premières étant celle d'Einstein (1906) s'appliquant aux suspensions diluées. Depuis, plusieurs relations empiriques ou semi-empiriques ont été rapportées dans la littérature (plus de 120, selon Wolff et Dupuis). Les principales sont données au *tableau 7.II*. Le paramètre le plus important reste, comme dans le cas du seuil de cisaillement, la concentration solide de la suspension.

Certaines relations, s'approchant de celles du *tableau 7.II*, ont également été développées pour prédire la viscosité des pâtes et des bétons de ciment. Les informations concernant ces modèles peuvent être trouvées dans les références suivantes : Murata et al (1992), Hu (1995), Kikukawa et al (1997).

L'origine physico-chimique de la viscosité provient des dissipations d'énergie engendrées par les déplacements relatifs des particules les unes par rapport aux autres. Ces déplacements sont gênés par les différentes interactions interparticulaires, discutées auparavant (§ 4, *chapitre 4*), et dont nous donnons quelques exemples ci-dessous. Ainsi,

les dissipations d'énergie peuvent provenir [Legrand (1971), Coussot et Ancey (1999), Wolff et Dupuis] :

- des forces nécessaires pour retirer les particules de leur position d'énergie potentielle d'équilibre (si on ne considère que les interactions colloïdales ;
- de la mobilité réduite des molécules d'eau, enserrées au voisinage des grains ionisés, limitant le mouvement de l'ensemble ;
- de l'absence de fluide libre pour lubrifier les mouvements relatifs des particules, qui sont très proches l'une de l'autre, conséquence de l'augmentation importante de la concentration ;
- des vibrations, provoquant des perturbations locales de l'écoulement ;
- des forces de contact, gênant les déplacements relatifs par frottement, lubrification ou chocs.

TABLEAU 7.II

Modèles de viscosité relative (μ_r)

Modèle et référence	Relation	Commentaire
Einstein (1906)	$\mu_r = 1 + 2,5 G$	Suspensions monodisperses diluées
Eiler (1943)	$\mu_r = \left[(1 + 1,25) \cdot \frac{G}{1 - G/G_{max}} \right]^2$	Suspensions concentrées
Mooney (1951)	$\mu_r = \exp\left(\frac{a G}{1 - G/G_{max}}\right)$	Modifiée par Jeffrey et Acrivos (1976) a est une constante variant généralement entre 2,5 et 5 pour les particules sphériques
Roscoe (1952)	$\mu_r = (1 - G)^{-2,5}$	Suspensions polydisperses
Krieger-Dougherty (1959)	$\mu_r = \left(1 - \frac{G}{G_{max}}\right)^{-K G_{max}}$	K est un facteur de forme
Farris (1968)	$\mu_r = (1 - G)^{-k}$	Sphères multimodales k est une constante
Chong et al (1971)	$\mu_r = \left[\frac{1 + 0,75 G/G_{max}}{1 - G/G_{max}} \right]^2$	Équation empirique Suspensions concentrées et polydisperses

$$\mu_r = \frac{m}{m_o}, \text{ où } m \text{ est la viscosité apparente de la suspension et } m_o \text{ est la viscosité du liquide interstitiel}$$

G est la concentration solide volumique et G_{max} est la concentration volumique d'empilement maximum

Outre la concentration des suspensions, deux paramètres passent pour influencer la viscosité relative : la forme et l'étendue granulaire des particules.

2.2.1 Forme des particules

L'effet de la variation de l'élongement des particules (rapport diamètre / longueur) sur la viscosité est illustré à la *figure 7.1*, tirée des travaux de Kitano et al (1981) et reproduite à partir de la revue bibliographique de Metzner (1985).

Cette figure montre l'augmentation de la viscosité relative (η) pour des particules (taille exacte inconnue, non spécifiée dans le texte) lorsque leur élongation varie de 1 (sphères) à 27 (fibres).

L'accroissement important mesuré pourrait être causé par un blocage de l'écoulement ou une diminution de la concentration d'empilement maximum. En effet, pour une concentration donnée, on s'approche davantage de G_{max} (donc d'une viscosité infinie) pour des particules de forme irrégulière que pour des grains sphériques.

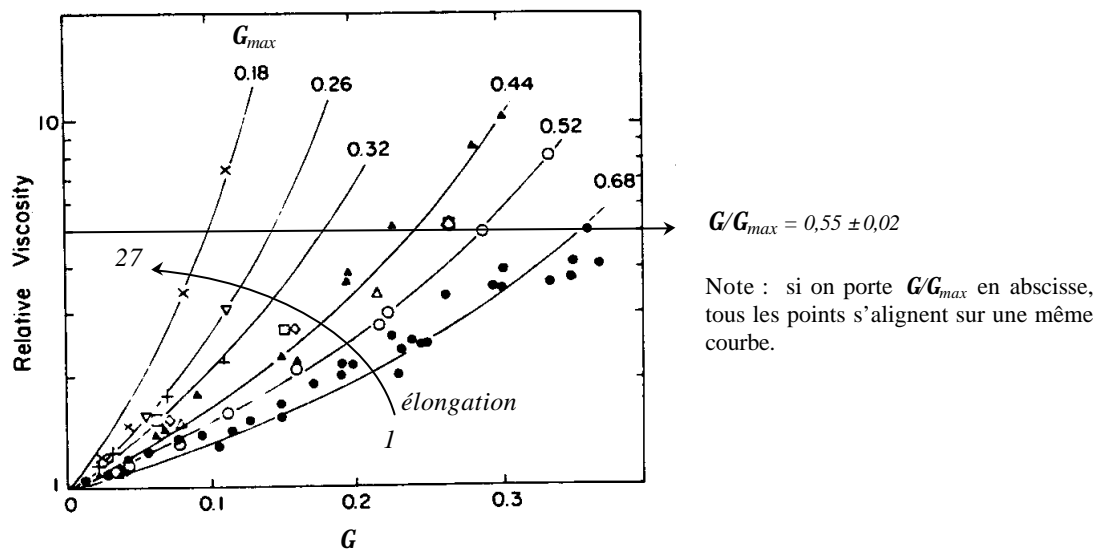


figure 7.1 – Effet de la forme des particules et de la concentration solide sur la viscosité relative de suspensions. L'élongation varie de 1 (sphères) à 27 (fibres). G_{max} a été déterminé à partir de la relation de Krieger-Dougherty. [d'après les travaux de Kitano et al (1981), mais reproduit à partir de Metzner (1985)].

2.2.2 Étendue granulaire

La dépendance de la viscosité relative, par rapport à la concentration solide volumique et à l'étendue granulaire des particules, est illustrée à la *figure 7.2*. Cette dernière est également reproduite à partir de la revue bibliographique de Metzner (1985), mais le travail original est dû à Chong et al (1971). Elle montre, sur des suspensions bimodales formées par le mélange 25% de sphères de diamètre d et 75% de sphères de diamètre D , la variation de viscosité consécutive à l'augmentation de l'étendue granulaire d/D .

On constate que pour une concentration donnée, la viscosité s'accroît lorsque l'étendue granulaire diminue. Comme dans le cas précédent (forme des particules), cet accroissement est dépendant du rapport G/G_{max} : en effet, G_{max} diminue lorsque l'étendue granulaire diminue. Si l'on disposait des valeurs de G_{max} pour chacun des mélanges, il est vraisemblable qu'on aboutirait à une courbe unique $m = f(G/G_{max})$.

On peut donc conclure de ce qui précède que la viscosité relative d'une suspension dépend très fortement de son rapport G/G_{max} , qui apparaît être ainsi un paramètre de premier ordre, lui-même dépendant de la forme et de l'étendue granulaire des particules.

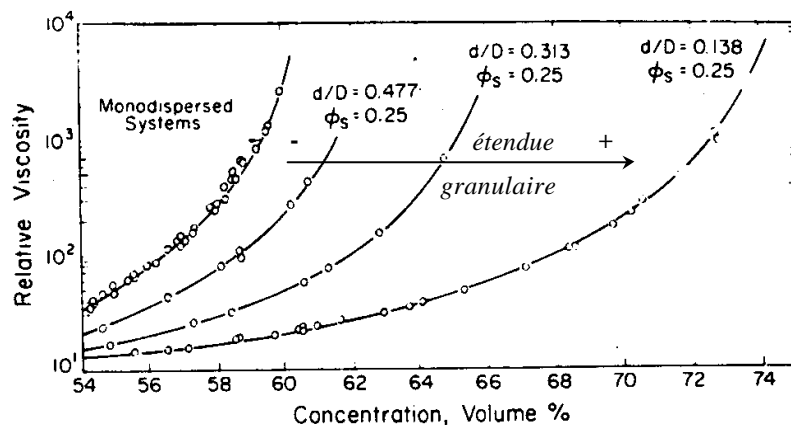


figure 7.2 – Effet de l'étendue granulaire (d/D) et de la concentration solide sur la viscosité relative de suspensions bimodales de sphères dont les particules ont des diamètres d et D . ϕ_s est la fraction volumique de petites sphères [d'après les travaux de Chong et al (1971), mais reproduit à partir de Metzner (1985)].

3. Quelques données bibliographiques sur les fines minérales dans les matrices cimentaires

Nous proposons dans cette section une courte revue bibliographique des principaux effets des fines minérales étudiées dans ce document (cendres volantes, fumée de silice, métakaolin, quartz broyé) sur la consistance et sur le comportement rhéologique des matériaux à matrice cimentaire.

3.1 Cendres volantes

De nombreuses études, rapportées notamment par Malhotra et al (1994), montrent qu'en général, les cendres volantes entraînent une réduction de la quantité d'eau nécessaire au maintien de la maniabilité des matériaux à matrice cimentaire.

Ce phénomène est généralement bien corrélé avec certaines propriétés des cendres, en particulier la perte au feu et la proportion de particules grossières supérieures à $45\mu\text{m}$ (figure 7.3). Ces deux propriétés sont d'ailleurs intimement liées, puisque la diminution de la demande en eau peut être attribuable à l'utilisation croissante de la partie fine des cendres, débarrassée de ses grosses particules poreuses de charbon imbrûlé, ayant tendance à absorber l'eau facilement.

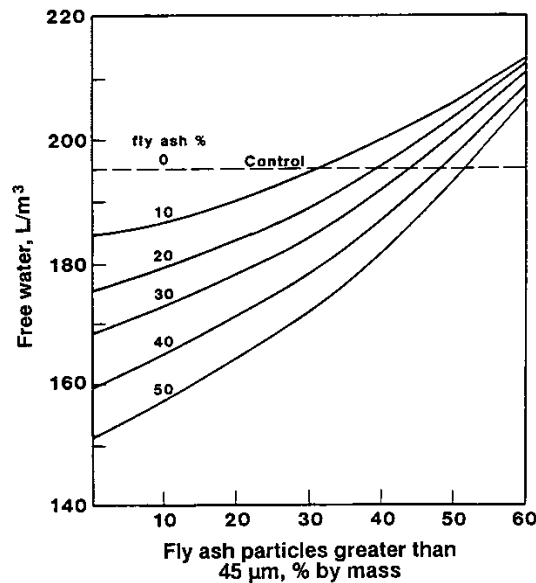


figure 7.3 – Influence de la quantité de grosses particules de cendres volantes sur la demande en eau requise pour garder constante la maniabilité d'un béton [d'après Owens (1979), rapporté par Malhotra et al (1994)].

Cet effet réducteur d'eau se traduit généralement par un abaissement de la valeur du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique des pâtes de ciment [Hobbs (1980, 1981), Sybertz (1991)]. Les essais de Tattersall et Banfill (1983) montrent une tendance similaire sur les bétons (réduction des paramètres g et h , mesurés à partir de leur rhéomètre à béton et assimilés à un pseudo-seuil et à une pseudo-viscosité).

Malgré cet effet réducteur d'eau remarqué par plusieurs auteurs, il est difficile d'établir une tendance générale applicable à toutes les cendres volantes, particulièrement à cause de la grande variabilité des produits utilisés. Ainsi, il n'est pas rare de rencontrer dans la littérature des résultats montrant une augmentation de la demande en eau (se traduisant par une baisse de consistance ou un accroissement des grandeurs rhéologiques) avec l'utilisation croissante d'addition [Carles-Gibergues (1981), Malhotra (1994)].

3.2 Fumée de silice

D'une manière générale, plusieurs auteurs tiennent pour acquis que l'utilisation de fumée de silice dans des matrices cimentaires adjuvantées conduit à une amélioration de la consistance du matériau. Or, il s'avère que cette affirmation n'est pas toujours fondée.

Il semble en fait que le comportement rhéologique des pâtes et des bétons de ciment additionnés de fumée de silice dépende grandement de l'état physique du produit utilisé, c'est-à-dire du fait que l'addition ait été préalablement densifiée ou non.

Ainsi, plusieurs études montrent qu'il existe un optimum de remplacement du ciment par de la fumée de silice non densifiée, généralement compris entre 10 et 25%, permettant d'améliorer la consistance des mortiers [Hanna (1987), de Larrard (1988), Buil (1990)] et des bétons [Yonezawa et al (1992)]. Cette réduction d'eau est souvent attribuée à une baisse de la porosité intergranulaire des mélanges.

En contrepartie, l'utilisation croissante de fumée de silice densifiée semble entraîner une augmentation de la demande en eau et en superplastifiant, ainsi qu'une baisse de la consistance des pâtes [Aïtcin et al (1984), Domone et al (1986)] et des bétons [Yonezawa et al (1992)].

3.3 Métakaolin et Quartz

À notre connaissance, il existe relativement peu d'études (comparativement aux fumées de silice et aux cendres volantes) traitant du comportement rhéologique des pâtes, mortiers et bétons incorporant une fraction de métakaolin ou de quartz.

Dans le cas du métakaolin, il a été montré que, pour garder constante la consistance des coulis [Ambroise et al (1994), Viseur (1996)] et des bétons [Bai et al (1999)], il est nécessaire d'augmenter la quantité d'eau de gâchage avec la teneur en addition. Le même type de résultat est obtenu par Curcio et al (1998), qui notent une augmentation de la viscosité des pâtes avec l'accroissement de la teneur en métakaolin.

Dans le cas du quartz, il semble que l'effet de son incorporation sur la demande en eau soit variable en fonction des propriétés du matériau et du type de mélange étudié. Ainsi, les quartz grossiers (granularité semblable à celle du ciment) demandent en général moins d'eau que le ciment, alors que le comportement des quartz fins est variable : il peut mener soit à une amélioration de la consistance des pâtes [Viseur (1996)], soit à une détérioration [Kara-Ali et Gallias (1998)].

4. Résultats expérimentaux et discussion

Les paramètres étudiés dans cette section sont le type et la quantité d'addition minérale et de superplastifiant, ainsi que la concentration solide des mélanges. Nous avons fait en sorte de fixer la température ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) et le temps des essais, ce qui permet de négliger, en première approximation, l'effet de la réaction d'hydratation du ciment sur l'augmentation du seuil et de la viscosité au cours du temps.

Bien qu'il eut été intéressant de fixer la concentration solide (massique ou volumique) afin de comparer directement les mélanges entre eux, les essais préliminaires ont montré qu'il était impossible de déterminer une teneur en eau compatible avec tous les mélanges : pour une concentration donnée, certaines suspensions sont trop fluides alors que d'autres sont pratiquement solides.

L'autre méthode généralement utilisée, qui consiste à travailler à maniabilité constante, soit en faisant varier la teneur en eau, soit en ajustant la quantité d'adjuvant, ne nous a pas semblé appropriée, ne sachant quel critère de maniabilité choisir (étalement, temps d'écoulement, seuil, viscosité). De plus, cette façon de procéder entraîne des variations importantes de la quantité d'eau (changement de la structure de la suspension) et, en fonction de l'addition étudiée, on peut être amené à utiliser des quantités d'adjuvants à l'extérieur des plages raisonnables d'utilisation.

Nous avons donc opté pour la procédure consistant d'abord à fixer les teneurs en superplastifiant à des valeurs assez élevées pour espérer une saturation en adjuvant (*chapitre 6*), puis à faire varier la teneur en eau de façon à balayer la plage utile de maniabilité des suspensions de ciment, en allant des coulis très fluides jusqu'aux pâtes viscoplastiques.

Les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés (ciment, fines, adjuvants) sont données au *chapitre 1*.

Le malaxage des pâtes a été effectué avec un malaxeur planétaire, par gâchée d'environ deux litres, en suivant la procédure suivante :

- *mélange de l'eau et de 1/3 du superplastifiant dans le bol de malaxage ;*
- *ajout, pendant 3 minutes de malaxage à vitesse lente, des constituants solides par petites doses successives ; malaxage de 30 secondes supplémentaires ;*
- *arrêt du malaxeur pendant 30 secondes (raclage et repos de la pâte) ;*
- *malaxage lent pendant 4½ minutes, les 30 premières secondes étant utilisées pour ajouter les 2/3 restant de superplastifiant.*

La durée élevée de malaxage (total de la procédure : 8½ minutes) a pour but de permettre la désagglomération des fines particules, de donner un temps d'action suffisamment long au superplastifiant, et enfin de laisser passer les premières minutes d'hydratation intense du C₃A.

4.1 Seuil de cisaillement statique

4.1.1 Résultats expérimentaux

Ils sont reportés sur le *tableau 7.III* et traduits par les *figures 3 à 6* : la valeur de t_o a été calculée à partir de la *relation (5.6)* (*chapitre 5*).

TABLEAU 7.III

Seuils de cisaillement au repos des suspensions de ciment et d'addition									
Γ	t_o	Γ	t_o	Γ	t_o	Γ	t_o	Γ	t_o
Témoin									
<i>Sans SP</i>		<i>1% SPI</i>		<i>2% SPI</i>		<i>3% SPI</i>		<i>6% SPI</i>	
0,40	43	0,48	4	0,53	4	0,55	1	0,57	3
0,43	69	0,51	28	0,55	37	0,57	19	0,59	52
0,44	114	0,53	120	0,57	213	0,57	17	0,60	334
0,48	283	0,55	571	0,59	1613	0,58	114	0,61	1067
0,52	827	0,56	1191			0,58	133		
		0,57	2300			0,59	179		
						0,60	1470		
Témoin		Fumée de silice (3% SP1)				Quartz (3% SP1)			
<i>3% SP4</i>		<i>10%</i>		<i>25%</i>		<i>100%</i>		<i>25%</i>	
0,55	53	0,52	1	0,46	5	0,46	54	0,58	5
0,58	111	0,54	27	0,48	30	0,48	141	0,60	32
0,58	167	0,55	99	0,49	71	0,50	710	0,62	400
0,59	200	0,55	66	0,515	149				
0,61	517	0,57	430	0,52	177				
0,61	520			0,55	712				
0,63	1030			0,55	757				
0,64	1700								
Métakaolin (3% SP1)		Cendres micronisées (3% SP1)							
<i>10%</i>		<i>25%</i>		<i>10%</i>		<i>25%</i>			
0,55	2	0,52	3	0,58	7	0,60	2		
0,57	75	0,54	76	0,60	132	0,63	66		
0,59	1174	0,55	192	0,62	965	0,65	970		
		0,564	1107						

La *figure 7.4* illustre l'effet d'ajouts croissants de superplastifiant (0 à 6% *SP1*) sur le seuil de cisaillement au repos de pâtes pures de ciment gâchées à différentes concentrations. On obtient une variation suivant des lois exponentielles qui, en coordonnées semi-logarithmiques, se traduisent par des droites d'équation générale $\log t_o = A + B \cdot \log G$ (équation du même type que la *relation (7.1)*). On constate que la pente de ces droites croît avec le dosage en superplastifiant, ce qui est probablement la conséquence de la défloculation des grains de ciment et le cheminement vers la saturation en adjuvant. L'effet du superplastifiant est très important sur la baisse du seuil ou sur l'augmentation possible de la concentration solide, comme spécifié dans la littérature [voir par exemple Banfill (1979) ou Young (1982)].

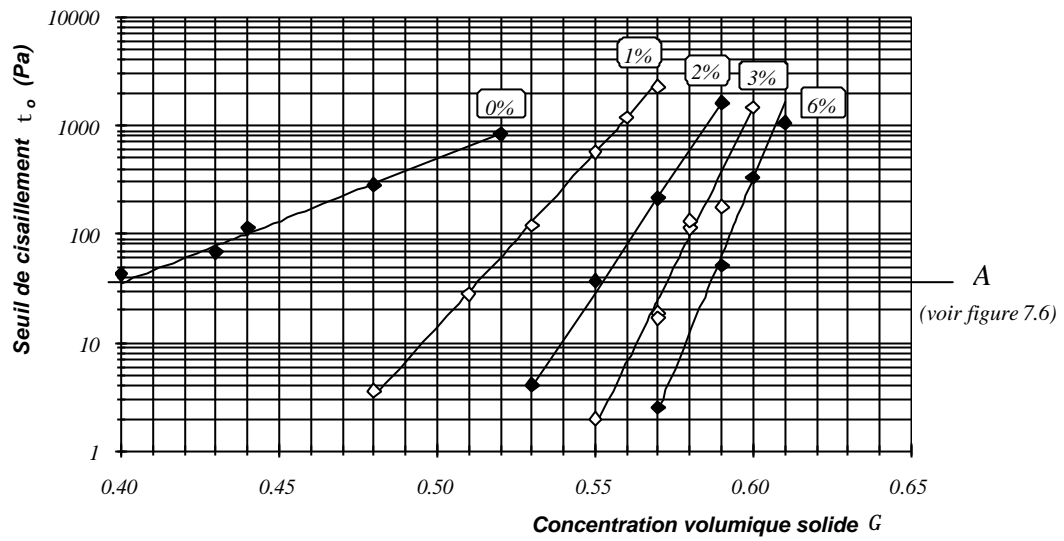


figure 7.4 – Influence de la concentration et du dosage en superplastifiant sur le seuil de cisaillement au repos de pâtes de ciment.

Les résultats sont toutefois différents lors de l'ajout de l'adjuvant *SP4* (figure 7.5), la pente de la droite $\log t_o = f(G)$ étant pratiquement égale à celle des mélanges non adjuvés : l'effet stérique (*SP4*), à court terme, est donc différent de l'effet électrostatique (*SP1*). Il s'apparente, dans les suspensions concentrées, à celui d'une simple augmentation de teneur en eau dans une suspension faiblement concentrée. Ce phénomène pourrait par contre évoluer avec le temps car les mélanges contenant l'adjuvant *SP4* ont tendance à présenter une meilleure maniabilité après une heure (retard d'action de l'adjuvant).

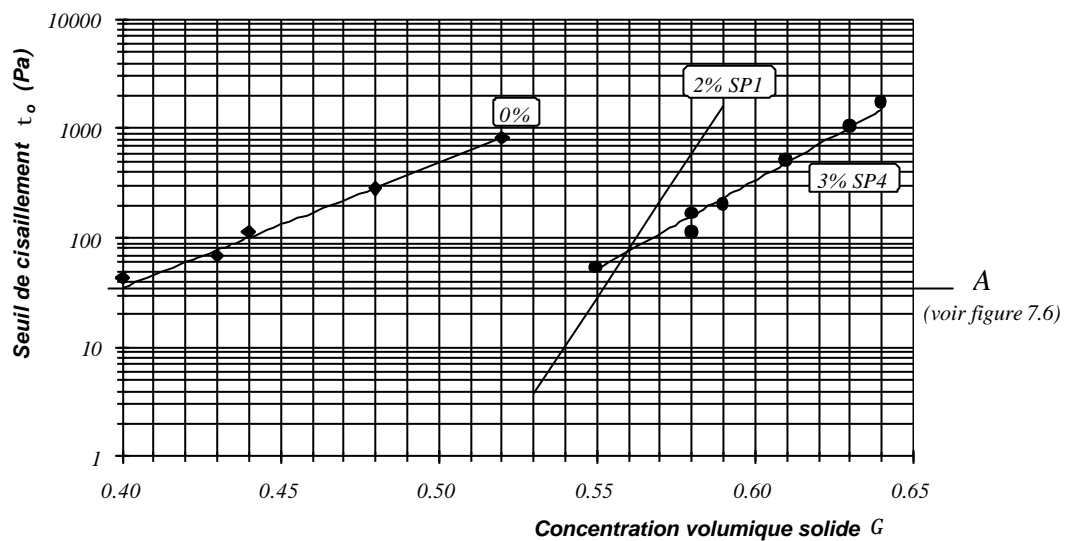


figure 7.5 – Influence du type de superplastifiant (*SP1* ou *SP4*) sur l'évolution du seuil de cisaillement au repos, en fonction de la concentration solide volumique.

Pour conclure quant aux différences de mécanismes d'action des superplastifiants *SP1* et *SP4*, il faut dissocier le rôle de l'accroissement de la concentration solide et le(s) rôle(s) lié(s) aux charges électrostatiques, à l'encombrement stérique, etc. Nous avons donc construit la *figure 7.6*, ce qui nous permet d'isoler le rôle de G et de voir comment agissent les superplastifiants. On peut alors constater que :

- *SP1* agit peu par compaction du mélange, puisque l'augmentation du seuil se fait pour un faible accroissement de G ;
- *SP4*, au contraire, a une action qui peut s'expliquer en grande partie par la compaction puisque la courbe s'approche de celle sans fluidifiant.

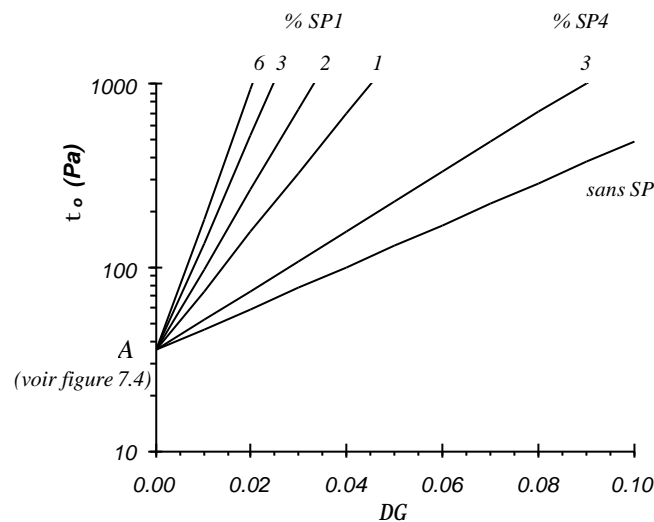
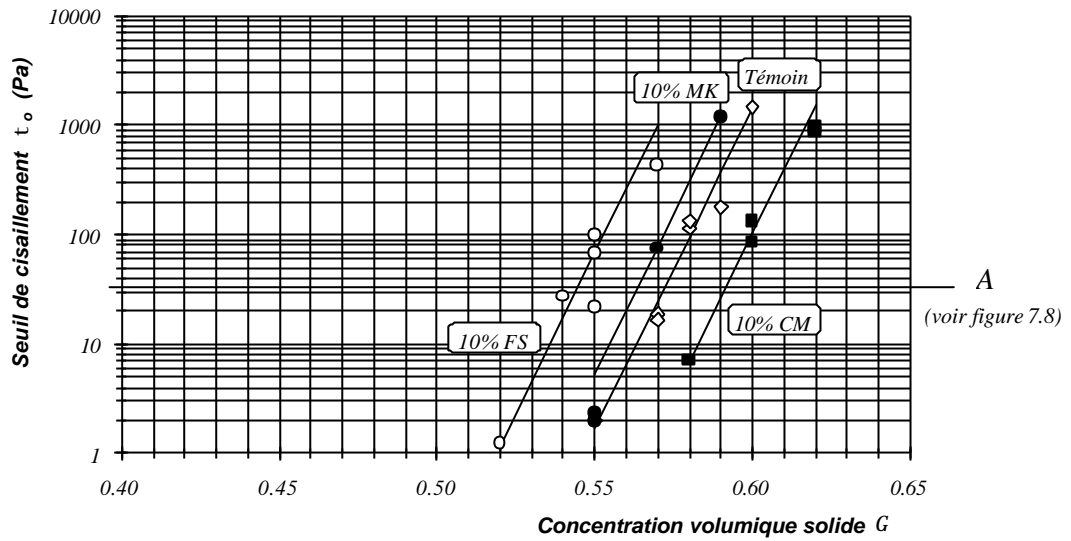


figure 7.6 – Influence du type de superplastifiant (*SP1* ou *SP4*) et de sa quantité sur l'évolution du seuil de cisaillement au repos, en fonction de **variation** de la concentration solide volumique.

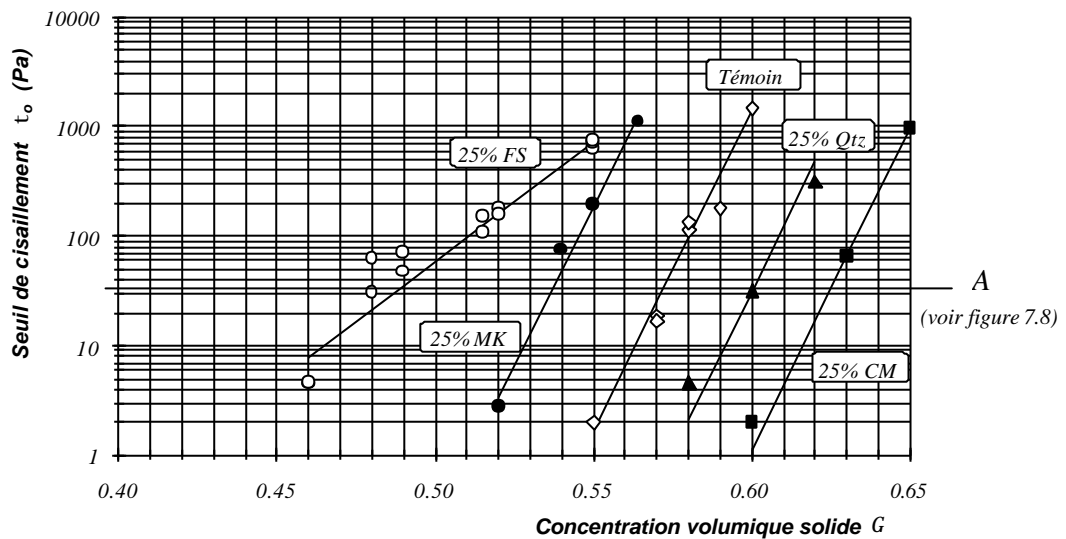
La *figure 7.7* illustre l'effet des fines minérales, introduites en remplacement de 10 et 25% du ciment dans des pâtes adjuvantées à 3% de *SP1*, sur la valeur du seuil de cisaillement statique. On observe que les additions minérales agissent suivant un mécanisme différent de celui du superplastifiant. La pente des droites $\log t_o = f(G)$ demeure constante. Par contre, ces droites subissent des translations traduisant soit un accroissement de la demande en eau (fumée de silice (*FS*), métakaolin (*MK*)), soit une réduction (quartz (*Qtz*), cendre micronisée (*CM*)). Le cas particulier de la fumée de silice dosée à 25% sera examiné plus loin.

On ne semble pas, *a priori*, observer d'optimum de remplacement, l'addition d'une quantité plus importante menant à une amplification de l'effet fluidifiant ou épaississant. Dans certains cas, il serait par contre nécessaire d'effectuer des essais supplémentaires à des teneurs intermédiaires ou inférieures à celles étudiées (par exemple, 5% *FS*)

Le classement obtenu précédemment (temps d'écoulement de mortiers vibrés, *chapitre 6*) est respecté puisque, par ordre décroissant de seuil, on retrouve les additions *FS-MK-Témoin-(Qtz)-CM*.



(a) 10% d'addition



(b) 25% d'addition

figure 7.7 – Effet des additions minérales sur l'évolution du seuil de cisaillement au repos, en fonction de la concentration volumique solide (avec 3% de *SPI*).

Si, comme nous l'avons fait pour les superplastifiants, nous exploitons la figure 7.7, nous voyons que (figure 7.8) :

- l'action du *SP* s'exerce de la même façon sur toutes les additions à 10% ;
- il en est de même pour le remplacement à 25%, sauf pour la *FS*, qui représente l'exception pour laquelle la pâte mixte se comporte comme une pâte de ciment seul très peu adjuvantée (entre 0 et 1% de *SPI*).

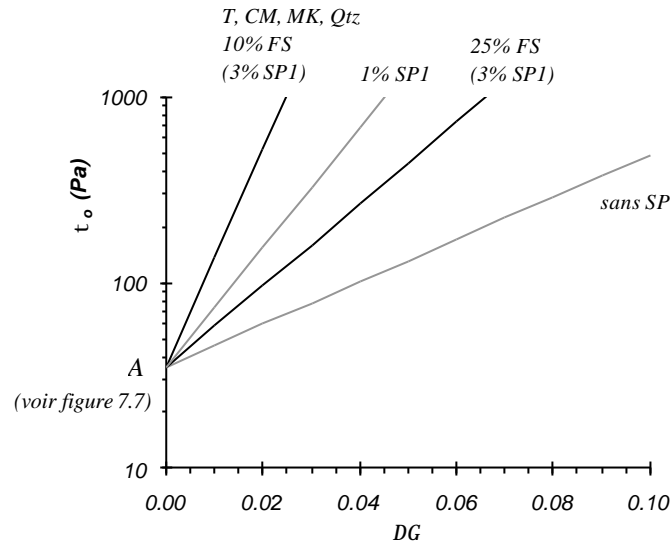


figure 7.8 – Influence des additions minérales sur l'évolution du seuil de cisaillement au repos, en fonction de **variation** de la concentration solide volumique.

4.1.2 Ajustement mathématique des courbes expérimentales

Les points expérimentaux, représentés sur les figures précédentes, peuvent être ajustés à des courbes exponentielles dont les formulations ont été proposées par Legrand (1971).

$$t_o = a e^{b(G-0,5)} \quad (7.1)$$

où a et b sont des constantes

Cette ajustement permet de s'affranchir de l'effet de la concentration. On peut alors comparer les différents mélanges entre eux, par l'analyse des constantes a et b . L'effet de la variation de ces paramètres sur l'allure des courbes de seuil est donnée sur la partie gauche des graphiques de la figure 7.9. La constante a traduit donc l'effet fluidifiant ou épaississant, alors que b donne un indice de l'effet de l'eau dans la suspension, une valeur élevée signifiant une baisse d'efficacité de l'eau pour la fluidification du mélange.

Les valeurs prises par a et b sont indiquées sur le tableau 7.IV et illustrées par la figure 7.9 (pour les mélanges fluidifiés, sans ou avec la présence de fines minérales).

TABLEAU 7.IV

Variation des paramètres a et b de la relation (7.1) en fonction de la présence de superplastifiant (SP1) et d'additions minérales

	Ciment seul					FS		MK		CM		Qtz
	0%	1%	2%	3%	6%	10%	25%	10%	25%	10%	25%	25%
a	489	14	0,19	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	58	$6,2 \cdot 10^{-3}$	0,22	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
b	26	74	101	135	164	≈135	50	≈135	≈135	≈135	≈135	≈135

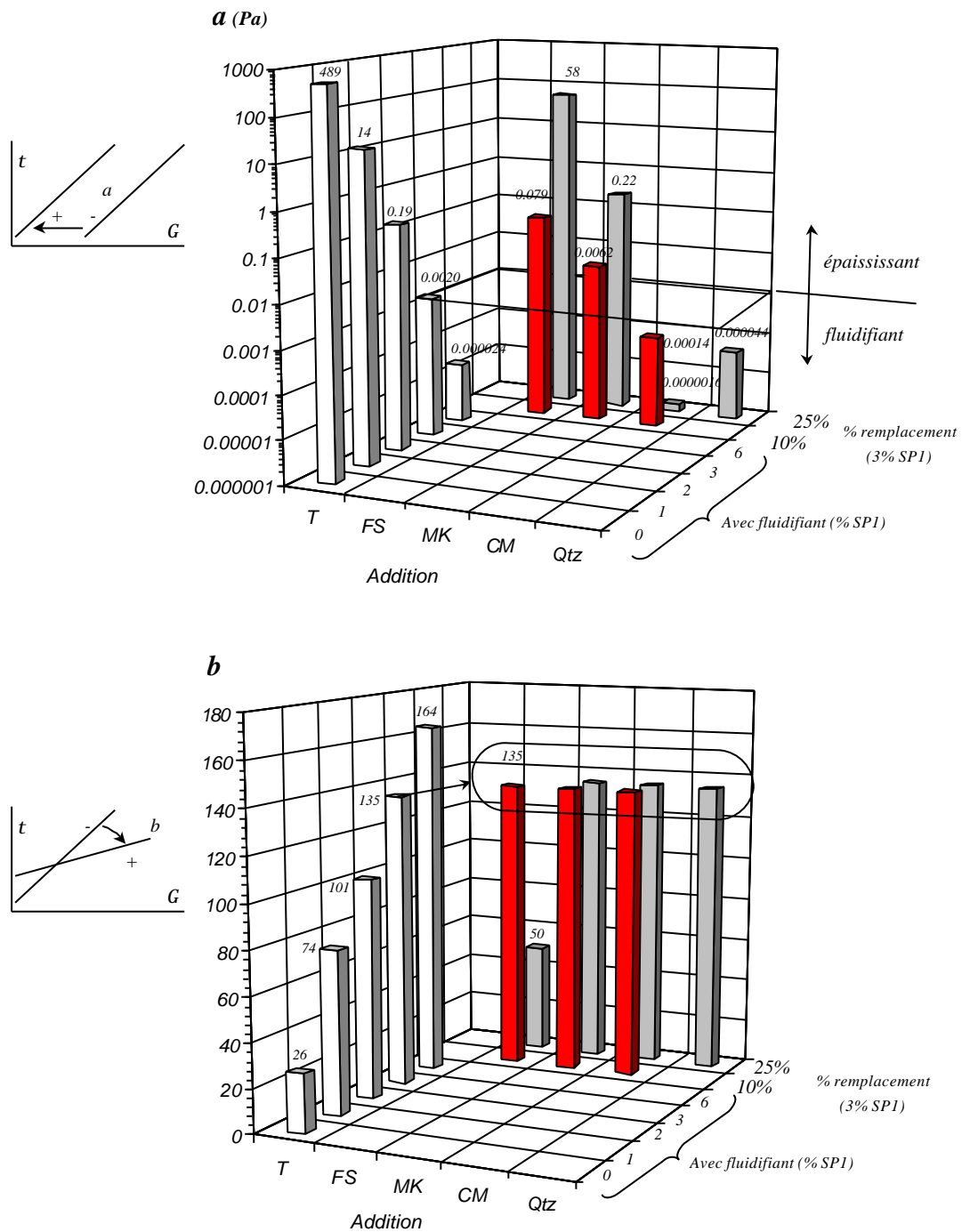


figure 7.9 – Quantification de l'effet du superplastifiant SP1 et du remplacement de 10 et 25% de ciment par des additions minérales sur le seuil de cisaillement statique. Utilisation des paramètres a et b de la relation (7.1).

Dans le cas des pâtes pures, on note clairement une évolution des paramètres a et b de la relation (7.1). Le paramètre b (pentes des courbes), représente, pour cet adjuvant, un indice d'activité qui traduit l'adsorption du superplastifiant et la défloculation des grains de ciment. L'existence d'un seuil de cisaillement, même en présence de grandes quantités de superplastifiant, est une conséquence directe de la concentration élevée (§ 2.1).

Dans le cas des pâtes additionnées de fines minérales, on observe globalement une action positive du quartz et des cendres micronisées, qui produisent en fait le même effet de réduction de seuil que le superplastifiant (*figure 7.9*), quoique les modes d'action soient évidemment très différents.

La cendre micronisée a une action fluidifiante très nette (diminution du seuil d'un facteur 14 ou 1200 pour 10 ou 25% de remplacement, respectivement (*figure 7.9 et tableau 7.IV*)). L'utilisation du quartz broyé entraîne également une diminution du seuil, l'effet étant toutefois moins marqué qu'avec la cendre micronisée (seuil 45 fois plus faible que le témoin pour 25% de remplacement).

Plusieurs explications de cet effet, bien qu'elles ne soient pour l'instant que spéculatives, peuvent être formulées :

- forme des particules facilitant l'écoulement ;
- finesse des particules qui, même si elle est supérieure à celle du ciment, n'en reste pas trop éloignée (contrairement aux fumées de silice) ; ainsi, pour une même concentration solide, il y a une réduction la porosité du mélange ;
- interactions différentes avec les grains voisins.

Néanmoins, les essais montrent une action négative du métakaolin et de la fumée de silice, l'utilisation de ces produits entraînant une rigidification de la structure de la pâte, qui se traduit par une augmentation importante du seuil de cisaillement. Ces deux fines demandent donc une quantité d'eau importante pour réduire le seuil. Ainsi, à teneur en eau volumique constante, ces suspensions sont nettement moins aptes à s'écouler.

Ce résultat est prévisible dans le cas du métakaolin, dont la grande surface spécifique, la forme des grains en plaquettes, les irrégularités de surface et l'enchevêtrement doivent amener une consommation d'eau importante.

Par contre, on aurait pu s'attendre, pour la fumée de silice, à une baisse du seuil de cisaillement, du moins pour un remplacement de 10%, taux pour lequel plusieurs auteurs signalent un gain de consistance (§ 3.2). Nos résultats, qui pourraient provenir de l'état densifié du matériau, vont donc dans le sens contraire des idées reçues, quoique cette conclusion ne soit pas entièrement nouvelle puisqu'elle a déjà été obtenue à plusieurs reprises (§ 3.2).

La fumée de silice, pour des taux supérieurs à 10%, reste quand même un cas particulier, puisque certains résultats diffèrent de ceux obtenus pour les autres additions. Comme le montre la *figure 7.10*, qui illustre la variation du seuil statique pour quatre types de mélanges, passant de 0 à 100% de fumée de silice, l'allure des courbes de seuil ressemble à celle d'une pâte de ciment sans fluidifiant. Les pâtes contenant plus de 10% de fumée de silice semblent donc se comporter comme des suspensions floculées.

Il pourrait donc s'agir d'une non saturation en superplastifiant (structure floculante retenant un volume d'eau), ou encore de la présence importante de très fines particules ayant des interactions colloïdales non négligeables, plus importantes que pour les autres additions et compensant en partie l'effet dispersant du superplastifiant.

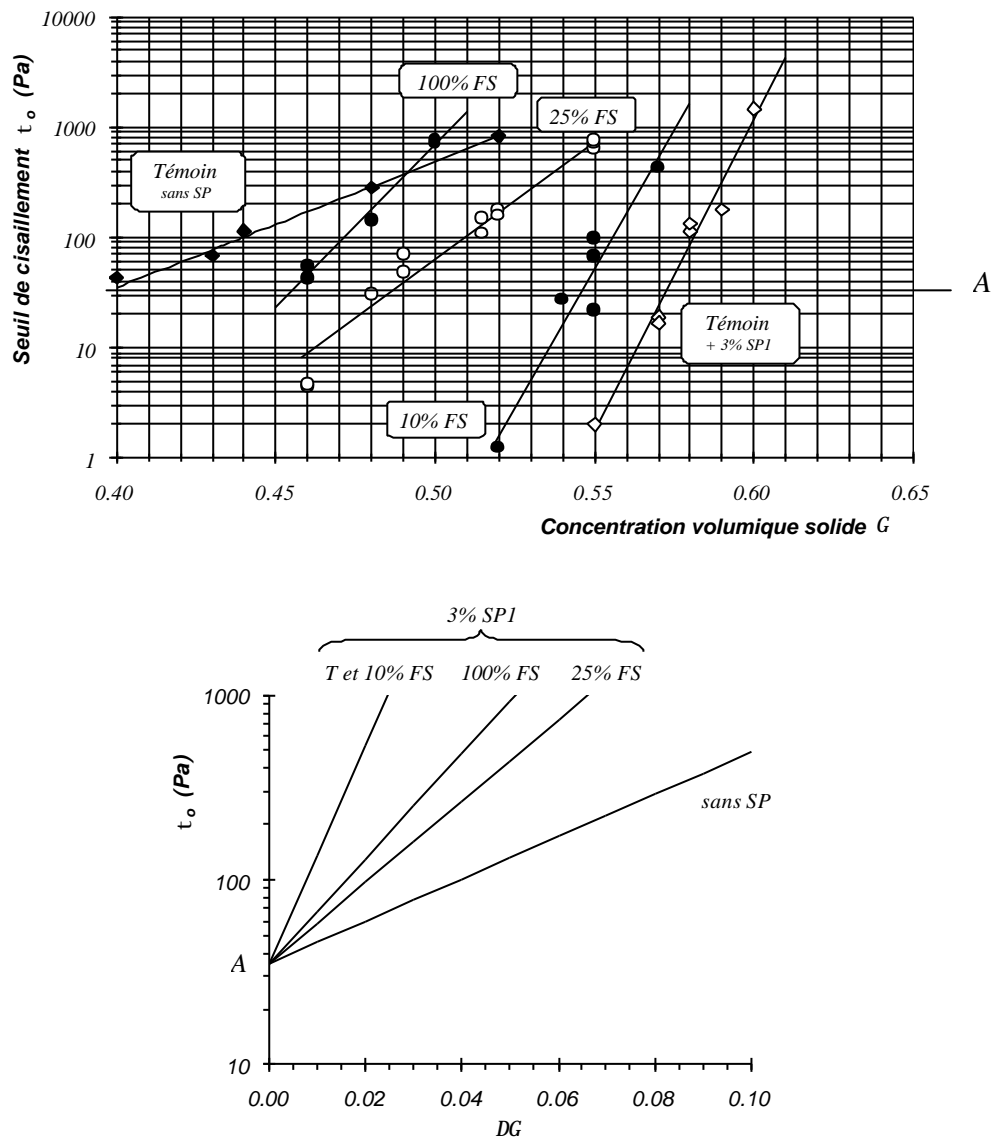


figure 7.10 – Effet de la fumée de silice (avec 3% SP1) sur l'évolution du seuil de cisaillement au repos, en fonction de G et de DG .

4.1.3 Signification physique des paramètres a et b

Dans le cas des pâtes pures, les paramètres a et b dépendent principalement des propriétés physiques du ciment [Legrand (1971)]. Ainsi, a dépend essentiellement de sa surface spécifique (d'une façon plus générale, le seuil dépend entre autre de la surface spécifique du ciment [Legrand (1971), Vom Berg (1979)]), alors que b est surtout fonction de la nature et de la forme des grains. Nous allons vérifier si ces conclusions sont applicables à nos propres résultats.

(a) Paramètre a

La figure 7.11 illustre l'évolution du paramètre a , calculé pour chacun des mélanges étudiés, en fonction de la surface spécifique BET (voir encadré) de chacune des fines utilisées. Cette surface tient compte des proportions relatives de chacun des constituants. Bien qu'il soit possible de dégager une tendance générale, il nous semble peu probable que le paramètre a soit sous la seule dépendance du facteur *surface spécifique*.

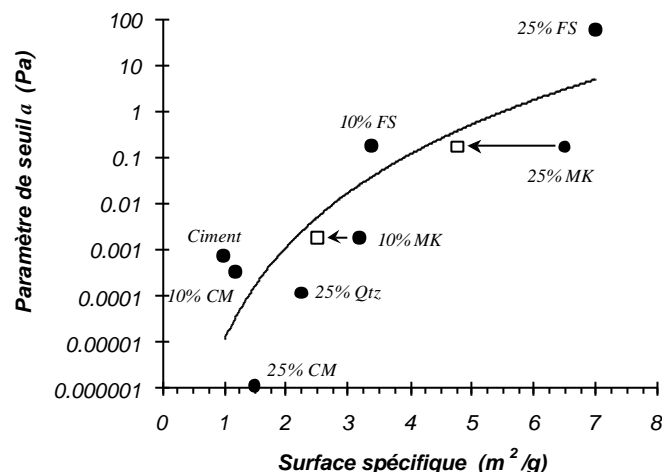


figure 7.11 – Évolution du paramètre a en fonction de la surface spécifique BET accessible pour chacun des mélanges sans et avec fines minérales.

En appliquant une correction sur la surface BET brute, on peut calculer une surface accessible ($SS_{\text{accessibles}}$, relation (7.2)), plus représentative à notre avis de la réalité physique puisque cette dernière permet de tenir compte de différents facteurs tels que la surface de mouillage et d'adsorption réellement disponible sur les particules, ou encore l'efficacité d'adsorption du superplastifiant.

En s'inspirant des travaux de Frouin (1989) sur les interactions surfaces minérales – bitume, on peut supposer, pour ce cas particulier, que 70% de la surface du métakaolin est accessible aux molécules de superplastifiant. Cette perte de surface traduit le fait que la

totalité des surfaces accessibles à l'azote ne l'est pas aux molécules plus grosses. Pour cet exemple, faute de pouvoir disposer de données expérimentales ou bibliographiques, nous avons fait l'hypothèse toute académique que le coefficient de correction K_a est égal à 0,70.

Il vient, dans ces conditions :

$$SS_{accessible} = K_c (1 - p) SS_c + K_a p SS_a \quad (7.2)$$

où p est le taux de substitution, SS_c et SS_a sont les surfaces spécifiques du ciment et de l'addition, K_c et K_a sont les facteurs de correction de surface du ciment et de l'addition.

Cette relation, appliquée au métakaolin (points vides de la *figure 7.11*), permet de ramener les points vers ceux des autres fines étudiées (avant la correction, on a une sous évaluation du seuil pour une addition ayant une si grande surface spécifique).

(b) Paramètre b

En l'absence d'adjuvant et d'addition minérale, b prend une valeur comprise entre 23 et 48, selon que les grains sont sphériques ou anguleux [Legrand (1971)]. Ce résultat est confirmé pour la pâte pure sans adjuvant ($b=26$).

La *figure 7.9* montre toutefois que b augmente de façon importante avec l'ajout d'un superplastifiant, puisqu'on arrive à des valeurs d'environ 135. Cette augmentation est une conséquence de la dispersion des particules.

De plus, on remarque que, pour un dosage donné en superplastifiant, b ne dépend pas du type d'addition substituée au ciment ($b=135$ pour tous les mélanges, sauf pour un remplacement de 25% du ciment par de la fumée de silice) : ainsi, la différence de la nature et de la forme des additions n'entraîne pas une variation de la valeur du paramètre b .

On conclut donc, pour nos mélanges, que le paramètre b est plutôt dépendant du degré de dispersion des particules, par l'intermédiaire de l'emploi d'un superplastifiant, que de leur forme ou de leur nature.

Encadré – Surface spécifique d'une poudre

Il est d'un usage courant, pour caractériser les ciments, d'utiliser la surface spécifique obtenue avec l'appareil Blaine, dont le principe repose sur une mesure de perméabilité. Toutefois, étant donnée la finesse des additions utilisées (hors du domaine de validité de la technique), nous avons utilisé la méthode BET, s'appuyant sur l'adsorption de molécules d'azote. Pour les particules comportant peu de défauts de surface, la relation entre les deux mesures est pratiquement linéaire.

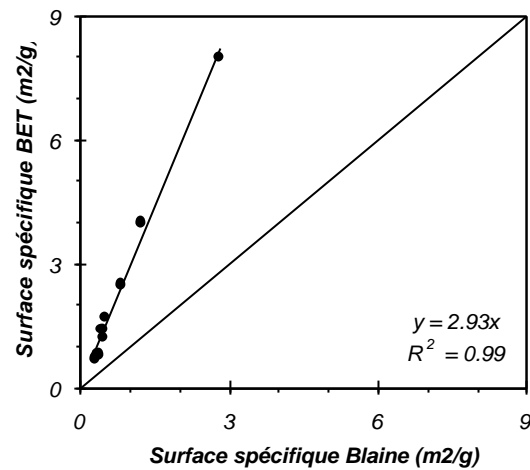


figure 7.12 – Comparaison des surfaces spécifiques mesurées selon les techniques Blaine et BET, sur des échantillons de quartz broyé. Utilisation des résultats de Bénézet et al (1999).

4.2 Viscosité apparente

4.2.1 Résultats expérimentaux

Le paramétrage des courbes d'écoulement en régime permanent sans et avec vibration, est effectué avec l'équation d'Herschel-Bulkley, définie précédemment (§ 3.2, *chapitre 4*) et qui s'adapte bien aux résultats expérimentaux sur pâte de ciment. Les résultats sont donnés au *tableau 7.V* (l'illustration de ces courbes peut être trouvée en annexe du *chapitre 8*).

La viscosité apparente de ces mélanges m qui est le rapport de la contrainte de cisaillement t sur le gradient de vitesse \dot{g} (§ 2.4, *chapitre 4*), peut être calculée à partir de la *relation (7.3)*.

Comme les pâtes de ciment, fluidifiées ou non, avec et sans addition, ne présentent pas un comportement Newtonien (*chapitre 8*), il peut exister des différences importantes entre les viscosités apparentes à faible et à fort taux de cisaillement. C'est pourquoi nous proposons, pour l'exploitation des résultats, d'étudier les viscosités à deux valeurs de \dot{g} : 6 s^{-1} et 50 s^{-1} .

$$m = \frac{t_{o,d} + k \cdot \dot{g}^n}{\dot{g}} \quad (7.3)$$

Les résultats sont présentés sur des échelles normale et semi-logarithmique. La première échelle permet d'illustrer le fait que la viscosité apparente tend vers l'infini lorsque la concentration augmente, alors que la deuxième facilite la comparaison des mélanges aux viscosités les plus faibles. Par souci de clarté, la deuxième représentation ne contient que les courbes d'ajustement.

La *figure 7.13* illustre l'évolution des viscosités apparentes de pâtes pures de ciment non vibrées, en fonction d'un ajout croissant de superplastifiant (0 à 6% *SP1*) et de la concentration solide volumique. Les courbes de régression peuvent s'ajuster suivant la relation de Krieger-Dougherty (*tableau 7.II*) ; l'interprétation des paramètres d'ajustement est donnée plus loin. Comme c'est le cas pour le seuil de cisaillement, l'utilisation d'un fluidifiant entraîne un fort gain de maniabilité en abaissant la viscosité des mélanges.

Nous avons noté que l'état du mélange, aux concentrations élevées, est très différent en fonction de l'absence ou de la présence d'un superplastifiant. Dans le premier cas (0% *SP1*), la viscosité apparente reste relativement faible jusqu'au point à partir duquel on atteint la **décohésion** du mélange, correspondant au passage à l'état de solide divisé.

Pour les mélanges adjuvantés, la viscosité apparente atteint des valeurs jusqu'à 4 fois plus élevées et l'augmentation de la concentration mène à une **fracturation** de la substance, associée au passage à un état de solide plastique.

TABLEAU 7.V

Paramétrage des courbes d'écoulement des pâtes de ciment
sans et avec vibration, avec l'équation d'Herschel-Bulkley ($t = t_{o,d} + k \cdot \dot{g}^n$)

Code	G	E/L	adjuvant	Sans vibration			Avec vibration			Consistance		
				t _{o,d}	k	n	t _{o,d}	k	n			
Témoin												
T-0-0a	0,40	0,484	non		22,4	4,439	0,550	0,0	15,975	0,520	crémeux ne s'écoule pas	
b	0,44	0,411			26,1	10,452	0,464	0,0	32,172	0,566		
c	0,48	0,349			42,3	26,319	0,426	0,0	56,546	0,619		
d	0,52	0,298			31,4	64,646	0,431	0,0	156,656	0,391		
T-1-1a	0,48	0,349	SP1	1%	8,7	1,688	0,984	0,0	1,544	1,055	très fluide	
b	0,51	0,310			32,7	4,351	0,950	0,0	7,756	0,826		
c	0,53	0,286			92,9	5,644	0,871	0,0	33,835	0,550		
d	0,55	0,264			262,0	7,689	0,934	0,0	131,044	0,443		
e	0,56	0,253			294,0	67,088	0,482	0,0	319,958	0,437		
f	0,57	0,243			418,0	150,167	0,758	0,0	430,774	0,476	presque solide	
T-1-2a	0,53	0,286	SP1	2%	8,3	1,495	1,175	0,0	1,226	1,271		très fluide
b	0,55	0,264			25,0	2,050	1,144	0,0	2,483	1,166		
c	0,57	0,243			65,0	8,096	0,963	0,0	8,105	1,094	peu fluide	
d	0,59	0,224			630,0	15,896	0,945	0,0	62,492	1,012		
T-1-3a	0,55	0,264	SP1	3%	0,0	3,353	1,091	0,0	0,546	1,595	fluide visqueux	
b	0,57	0,243			5,0	9,470	0,979	0,0	1,455	1,609		
c	0,58	0,234			19,4	10,503	1,101	0,0	3,398	1,698	visqueux	
d	0,59	0,224			67,5	32,310	0,898	0,0	6,985	1,595		
e	0,60	0,215			351,7	50,632	0,929	0,0	19,414	1,450	très collant	
T-1-6a	0,57	0,243	SP1	6%	9,9	2,045	1,169	0,0	1,522	1,317		très fluide
b	0,59	0,224			12,7	6,741	1,212	0,0	5,768	1,349		
c	0,60	0,215			34,0	15,582	1,149	0,0	10,173	1,458	très visqueux	
d	0,613	0,204			80,0	19,952	1,299	0,0	10,112	1,555		
T-4-3a	0,58	0,234	SP4	3	39,6	0,407	1,357	0,0	1,054	1,107	fluide, fige	
b	0,59	0,224			58,5	0,384	1,486	0,0	1,954	1,028		crémeux
c	0,61	0,206			88,0	0,518	1,666	0,0	3,276	1,115	fluide, visqueux	
d	0,63	0,190			113,0	1,379	1,469	0,0	6,323	1,048		Fluide, collant
e	0,64	0,181			177,4	2,251	1,327	0,0	10,993	1,028	fluide, très collant	
Fumée de silice (10 et 25%)												
FS10-1-3a	0,52	0,306	SP1	3%	5,6	1,902	1,162	0,0	1,278	1,278	très fluide	
b	0,54	0,283			12,6	2,266	1,145	0,0	2,525	1,159		
c	0,55	0,272			20,0	3,869	1,189	0,0	2,613	1,343	peu visqueux	
d	0,57	0,250			80,0	10,062	1,030	0,0	9,177	1,227		
FS25-1-3a	0,46	0,406	SP1	3%	8,0	2,182	1,034	0,0	1,611	1,120	fluide	
b	0,48	0,375			25,0	2,313	1,008	0,0	4,856	0,879		
c	0,515	0,326			54,0	3,220	0,913	0,0	8,428	0,749		
d	0,52	0,319			67,0	3,165	0,953	0,0	11,070	0,676		
e	0,55	0,283			162,0	3,375	0,994	0,0	19,487	0,763	très peu visqueux	
Métakaolin (10 et 25%)												
MK10-1-3a	0,55	0,269	SP1	3%	6,6	1,565	1,496	0,0	0,632	1,762	très fluide	
b	0,57	0,248			12,7	7,466	1,339	0,0	1,884	1,903		
c	0,59	0,228			184,0	18,882	1,209	0,0	15,852	1,515	collant	
MK25-1-3a	0,52	0,312	SP1	3%	7,0	0,880	1,531	0,0	0,219	2,145		collant
b	0,54	0,288			16,7	2,751	1,543	0,0	1,176	1,938		
c	0,55	0,277			24,0	4,230	1,501	0,0	1,276	1,999		
d	0,564	0,261			123,0	27,903	1,135	0,0	10,026	1,808		très visqueux
Cendres micronisées (10 et 25%)												
CM10-1-3a	0,58	0,238	SP1	3%	4,0	2,363	1,186	0,0	1,255	1,478	fluide, visqueux	
b	0,60	0,219			22,0	7,827	1,152	0,0	5,262	1,314		
c	0,62	0,201			145,0	16,526	1,079	0,0	15,355	1,213	très collant	
CM25-1-3a	0,60	0,224	SP1	3%	5,8	1,005	1,352	0,0	0,716	1,465		très fluide
b	0,63	0,197			10,0	7,687	1,281	0,0	3,290	1,672		
c	0,65	0,181			194,0	20,079	1,230	0,0	12,398	1,672	très collant	
Quartz broyé (25%)												
Qtz25-1-3a	0,58	0,244	SP1	3%	8,7	0,851	1,500	0,0	0,406	1,771	très fluide	
b	0,60	0,224			13,7	2,340	1,587	0,0	1,592	1,781		
c	0,62	0,206			55,0	9,390	1,474	0,0	4,611	1,730	fluide, visqueux	

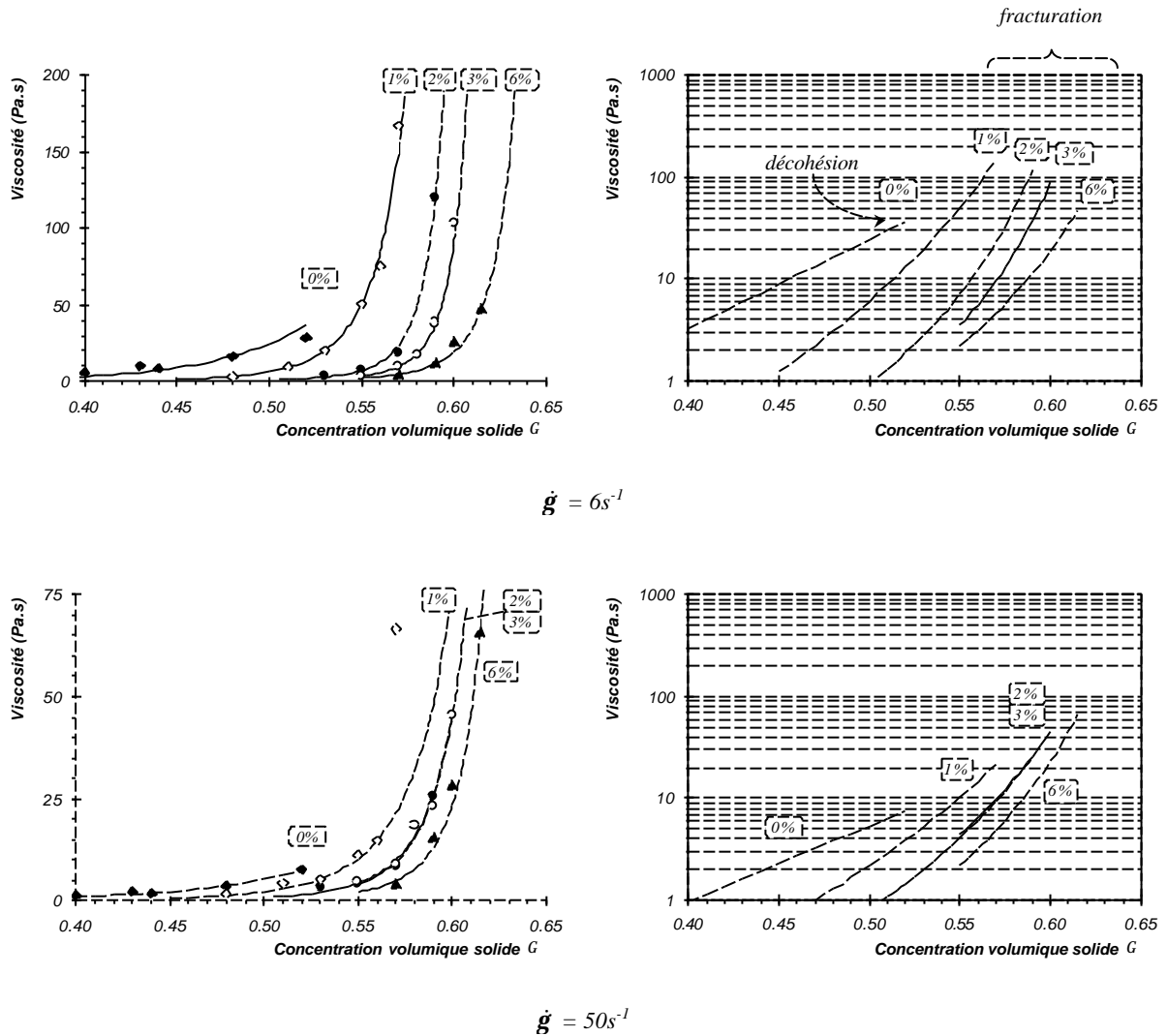
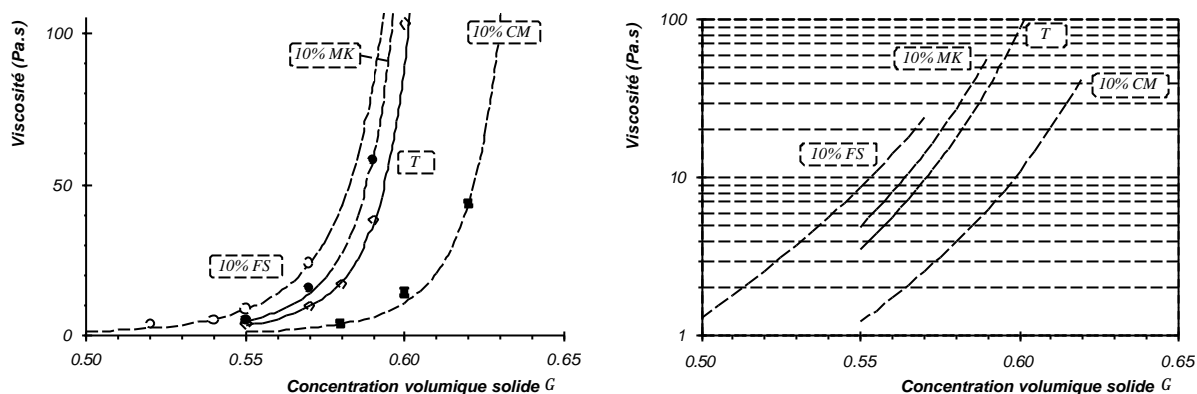
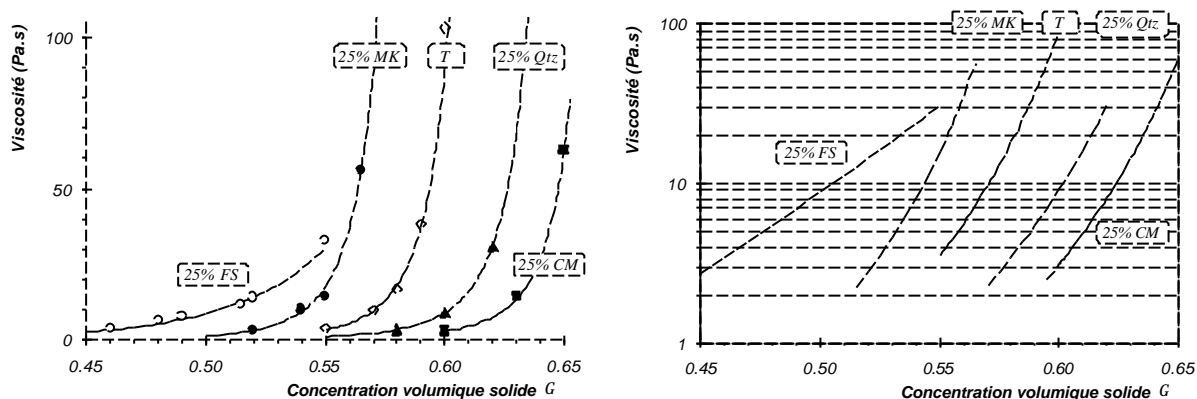


figure 7.13 – Viscosités apparentes, calculées à faible et fort taux de cisaillement (6 et $50s^{-1}$), de pâtes de ciment fluidifiées (SPI), en fonction de la concentration solide volumique. Les courbes de régression suivent la relation de Krieger-Dougherty (1959).

La figure 7.14 montre l'influence des additions minérales sur la viscosité apparente de pâtes fluidifiées (3% SPI) non vibrées, pour un faible gradient de vitesse ($6 s^{-1}$). On remarque que le classement est identique à celui obtenu dans les mesures de seuil de cisaillement au repos. Ces deux grandeurs montrent d'ailleurs une certaine corrélation, ce qui n'est pas le cas du seuil et de la viscosité à fort taux de cisaillement (figure 7.15). Cette observation rejoint celle d'autres auteurs [par exemple Khayat et al (sous presse)].



$$\dot{g} = 6s^{-1}, 10\% \text{ d'addition}$$



$$\dot{g} = 6s^{-1}, 25\% \text{ d'addition}$$

figure 7.14 – Viscosités apparentes, calculées à faible taux de cisaillement ($6s^{-1}$), de pâtes de ciment fluidifiées (SP1) additionnées de 10 et 25% de fines minérales, en fonction de la concentration solide volumique.

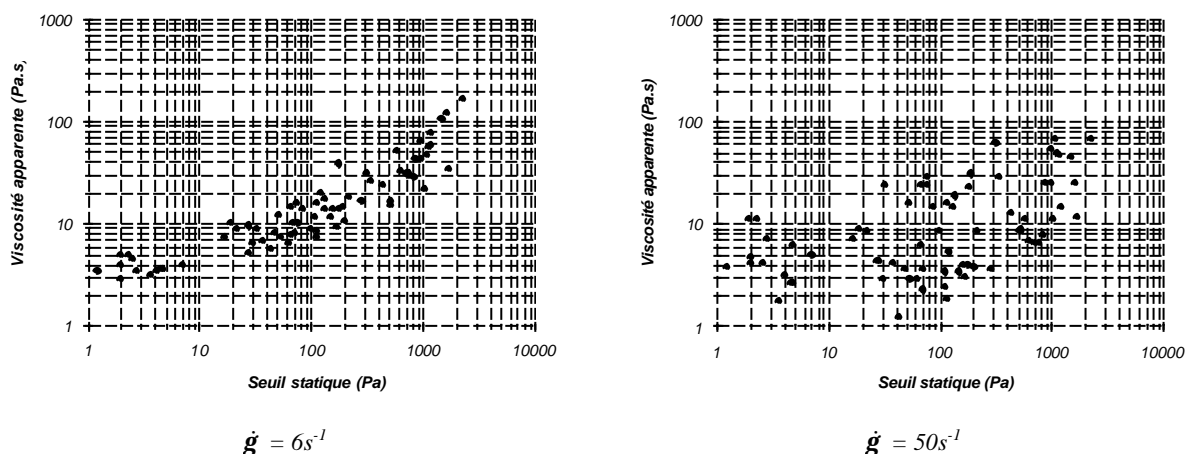


figure 7.15 – Comparaison de la viscosité apparente à faible et à fort taux de cisaillement avec le seuil de cisaillement statique.

Par contre, un changement important est observé pour les viscosités apparentes à gradient de vitesse élevé ($50s^{-1}$). Ainsi, comme le montre la *figure 7.16*, le classement *métakaolin/fumée de silice* s'inverse, les suspensions contenant du métakaolin devenant, à concentration égale, plus visqueuses que celles incorporant de la fumée de silice.

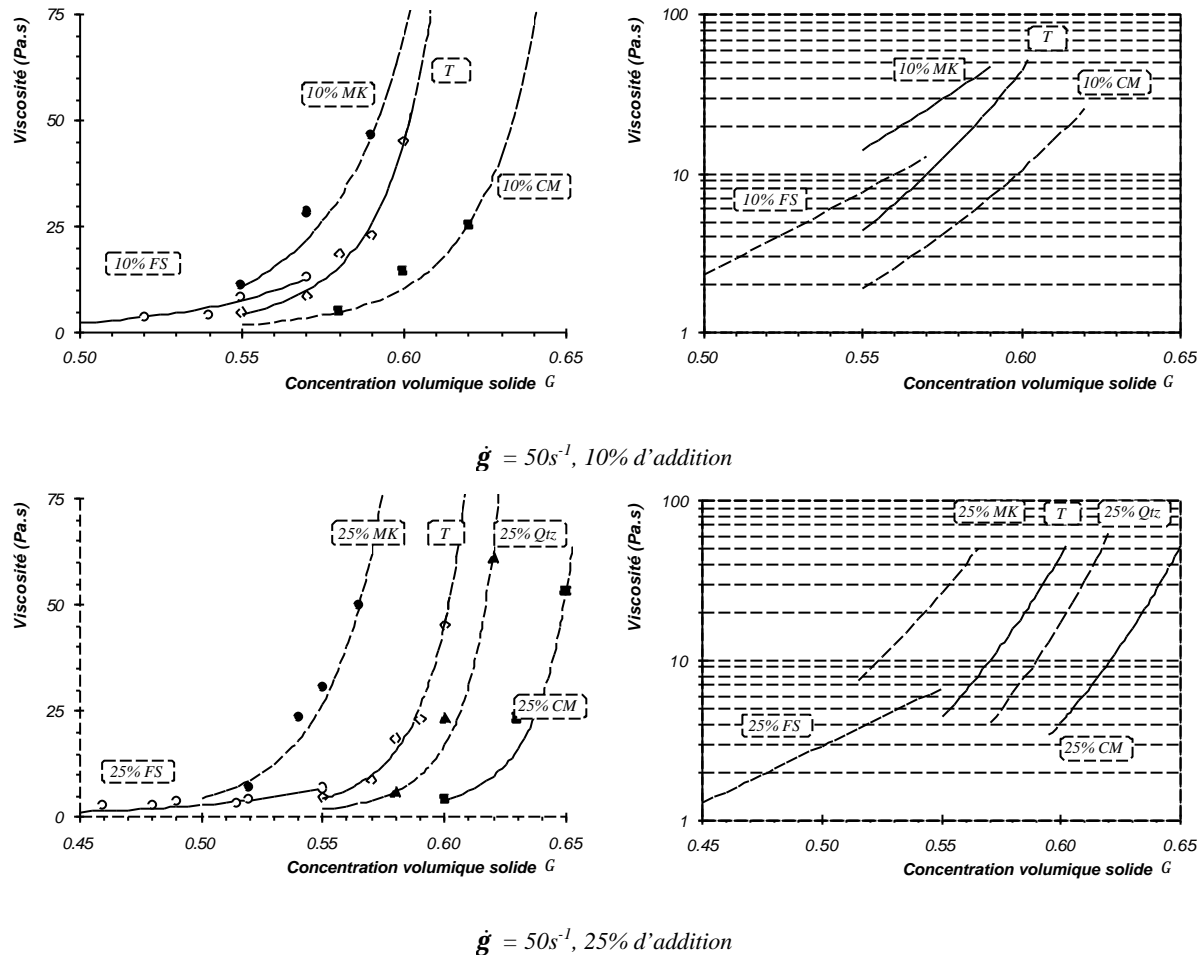


figure 7.16 – Viscosités apparentes, calculées à fort taux de cisaillement ($50s^{-1}$), de pâtes de ciment fluidifiées (SP1) additionnées de 10 et 25% de fines minérales, en fonction de la concentration solide volumique.

Comme nous le verrons au *chapitre 8*, cette inversion est directement liée au fait que les mélanges incorporant de la fumée de silice ont un comportement rhéofluidifiant, alors que l'adjonction de métakaolin (couplé au superplastifiant) confère un comportement rhéoépaississant aux matrices cimentaires.

Ce phénomène d'inversion explique d'ailleurs les résultats évoqués précédemment (§ 3.2, *chapitre 6*), à savoir que les mélanges avec métakaolin sont difficiles à cisailer et à mettre en place car l'insertion rapide d'une truelle correspond à un taux de cisaillement élevé, mais qu'ils coulent plus aisément pour de faibles gradients et sous vibration que les mélanges avec fumée de silice (ces observations se retrouvent également dans le cas des mélanges vibrés).

4.2.2 Ajustement mathématique des courbes expérimentales

Les courbes de viscosité peuvent être ajustées à l'aide d'une des équations du *tableau 7.II*. Après différents essais, nous avons opté pour la relation de Krieger-Dougherty (1959) (*relation (7.4)*), qui s'est avérée bien représenter les points expérimentaux obtenus sur des pâtes de ciment fluidifiées.

$$\frac{m}{m_0} = \left(1 - \frac{G}{G_{max}} \right)^{-K G_{max}} \quad (7.4)$$

où m est la viscosité apparente de la suspension et m_0 est la viscosité du liquide interstitiel (0,001 Pa.s pour l'eau), G est la concentration solide, G_{max} est la concentration d'empilement maximum et K est une constante pouvant être assimilée à un facteur de forme.

Selon cette relation, l'accroissement de la concentration solide G , jusqu'à une valeur G_{max} pouvant *a priori* être assimilée à la concentration d'empilement maximum, entraîne une augmentation de la viscosité jusqu'à une valeur élevée, près du domaine de fracturation de la pâte (la suspension est alors à la limite entre un fluide et un solide). Ce phénomène est observé pour la plupart des mélanges fluidifiés.

Par contre, les pâtes pures sans fluidifiant et celles contenant une grande quantité de fumée de silice (>10%) restent **peu visqueuses** jusqu'à leur perte de cohésion par manque d'eau, si bien qu'elles n'atteignent jamais des viscosités apparentes très élevées. La viscosité de ces mélanges peut difficilement être modélisée par ce type d'équation, ayant remarqué que les paramètres perdent alors tout leur sens (obtention de G_{max} supérieur à 100%). Nous avons donc volontairement, dans un premier temps, décidé d'exclure la fumée de silice des résultats d'ajustement mathématique des courbes expérimentales.

La *figure 7.17* illustre la variation des coefficients de la *relation (7.4)*, obtenus par régression linéaire à partir des données expérimentales des mélanges fluidifiés contenant 0, 10 et 25% de métakaolin (MK), de quartz (Qtz) et de cendres micronisées (CM).

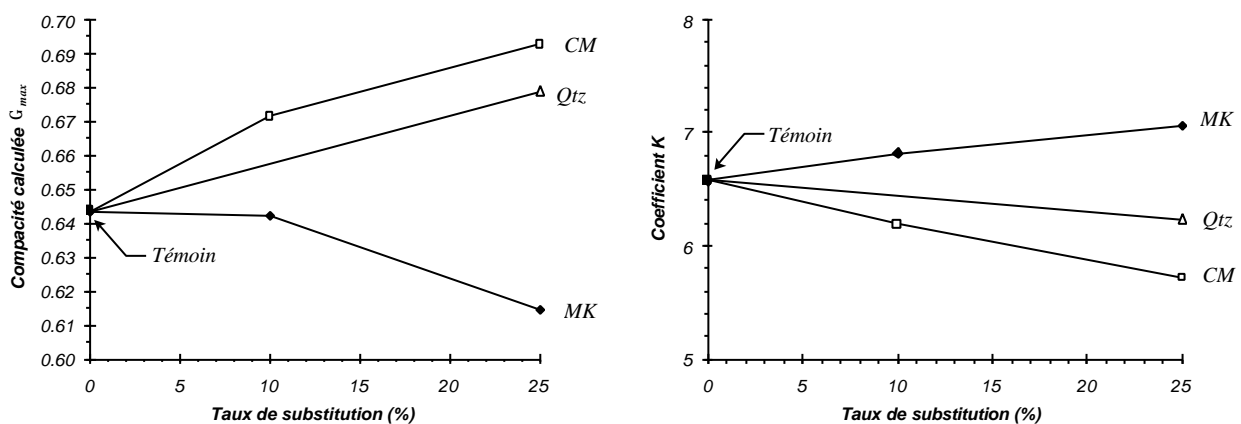


figure 7.17 – Coefficients de régression (*relation (7.4)*) modélisant la viscosité apparente ($\dot{g} = 6s^{-1}$) des suspensions de ciment contenant 10 et 25% d'additions minérales (3% SP1).

(a) Paramètre G_{max}

Comme le montre la *figure 7.17*, on constate que les compacités calculées suivent le même ordre que les viscosités des mélanges (par ordre croissant de viscosité : *CM*, *Qtz*, *T*, *MK*). L'augmentation graduelle de la quantité de quartz (*Qtz*) ou de cendres micronisées (*CM*) mène à une compacité croissante, supérieure à celle du témoin, alors que l'addition de métakaolin (*MK*) réduit cette compacité à des valeurs inférieures à celle du témoin.

La variation d'efficacité des additions semble donc, dans un premier temps, provenir d'une réduction de la porosité des mélanges (à teneur en eau égale, on obtient un mélange plus compact avec une cendre qu'avec un métakaolin). Cela pourrait s'expliquer par la différence de forme entre les deux types de particules.

Les valeurs du coefficient G_{max} , souvent assimilées à la compacité d'empilement maximum et utilisées dans notre cas pour comparer l'effet des différentes fines minérales sur la variation de la viscosité, n'ont probablement pas de signification absolue, pour deux principales raisons :

- les équations du type de celle de Krieger-Dougherty sont prévues pour modéliser les suspensions composées d'un mélange de populations de particules monomodales;
- les valeurs calculées ne sont pas uniques; il suffit en effet d'utiliser une autre relation, par exemple celle de Mooney (*tableau 7.II*), pour trouver des valeurs différentes (de l'ordre de 0,80 pour nos suspensions).

Ce paramètre ne représente donc qu'une concentration de référence pour des suspensions de particules de forme quelconque (même s'il est sûrement proportionnel à la valeur réelle d'empilement maximum), menant à une viscosité infinie.

Ajoutons enfin que, dans le cas des particules fines interactives (comme celles que nous utilisons), l'empilement géométrique (voir *encadré*) ne suffit pas pour calculer un empilement maximum, car il faut également considérer les effets d'attraction et de répulsion causées entre autre par la nature des fines et par la présence d'un superplastifiant.

(b) Paramètre K

Ce coefficient est souvent interprété comme un facteur de forme. On constate en effet une tendance à la baisse pour les particules passant d'une forme irrégulière (*MK*) à une forme arrondie (*CM*).

Les variations restent par contre relativement faibles (entre 6 et 7), si bien qu'il est difficile de généraliser le comportement à l'ensemble des autres fines.

Encadré – Porosité minimum par empilement géométrique de grains solides

D'un point de vue géométrique, il existe plusieurs méthodes pour calculer, à partir de la répartition granulaire, l'empilement granulaire menant à une porosité minimum.

Différentes approches classiques, menant à des résultats semblables, ont été proposées par le passé. Citons par exemple les travaux de F  ret, Caquot ou Fuller-Thompson (des revues de ces travaux et de ceux d'autres auteurs sont données par Powers (1968) et Baron (1982, 1996)). Une relation simple, dérivée des travaux de Caquot, donnant la poros  t   minimum (p_{min}) d'un mélange en considérant l'étendue granulaire (d/D), est rappelée par Baron (1996) et prend la forme de la relation (1). Notons que ce modèle simple ne concerne pas les grains de forme irrégulière et il ne considère pas les populations de grains intermédiaires.

$$p_{min} = a \left(\frac{d}{D} \right)^{1/5} \quad (1)$$

où d est la moyenne harmonique des diamètres de l'ensemble des grains les plus fins, D est la dimension maximum du plus gros grain et a est un coefficient sans dimension qui doit être déterminé expérimentalement (habituellement entre 0,75 et 0,85).

Des approches contemporaines, souvent plus complexes, ont également été développées. Elles permettent de prendre en compte des paramètres tels que la forme des particules ou leur granularité étalée (mais à quel prix, vu la complexité de ces méthodes...?) [par exemple de Larrard (1988), Sedran et de Larrard (1994), Yu et al (1993a et b), Fiske et al (1994)].

Ces méthodes nécessitent une connaissance approfondie des propriétés physiques des fines minérales utilisées, d'où l'importance d'avoir un niveau de confiance élevé quant aux mesures effectuées, particulièrement pour ce qui est de la granularité (*Chapitre à de la partie I*).

4.3 Effet de la vibration sur les grandeurs rhéologiques

4.3.1 Seuil de cisaillement statique

Il est reconnu que la vibration réduit de façon importante le seuil de cisaillement et la (fausse) thixotropie des pâtes et des bétons de ciment (allant même dans plusieurs cas jusqu'à leur élimination) [Legrand (1971, 1982)]. On utilise d'ailleurs en chantier cette technique pour mettre en place les bétons ordinaires et les BHP (à l'exclusion des bétons auto-plaçants, dont la formulation permet une mise en place par la seule gravité).

Nos résultats, dont un exemple est donné à la *figure 7.18*, confirment les données de la littérature, à savoir que le seuil de cisaillement statique devient pratiquement négligeable lors de l'utilisation de vibration.

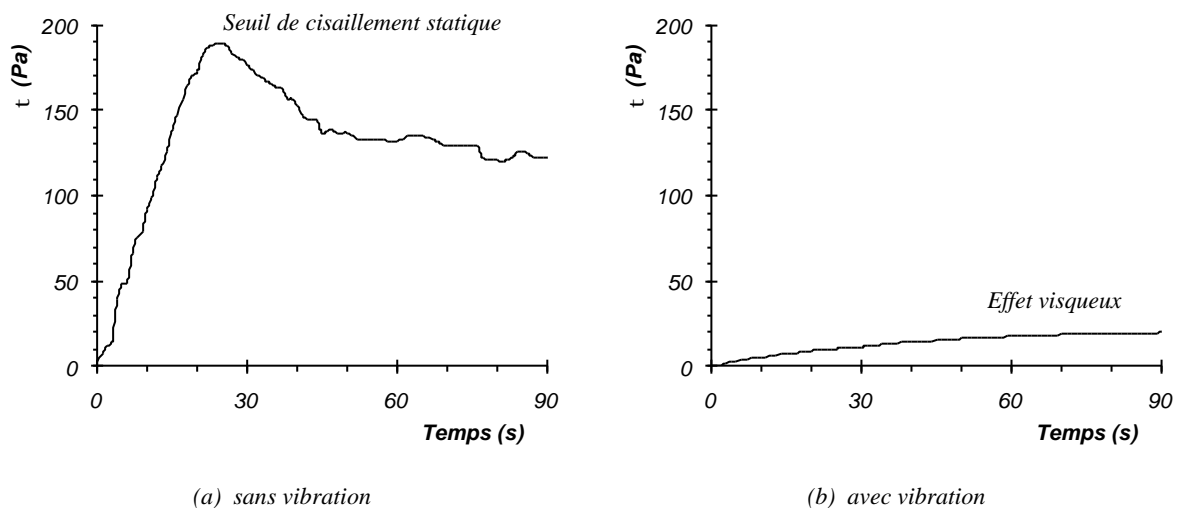


figure 7.18 – Influence de la vibration sur la détermination du seuil de cisaillement statique.

Bien que le mécanisme exact de la vibration ne soit pas entièrement connu, certaines hypothèses peuvent quand même être formulées pour expliquer leur effet [Legrand (1982), Coussot et Ancey (1999)]. La principale suppose que les vibrations se propagent dans la suspension et permettent aux particules de se déplacer de façon aléatoire autour de leur position d'équilibre. L'énergie fournie au système est suffisante pour entraîner des ruptures locales de la structure tridimensionnelle. Ces ruptures ne se produisent pas en même temps pour tous les grains, mais la fréquence élevée des vibrations permet globalement de briser le réseau de particules.

Dans le cas des suspensions floculées, on obtient donc une défloculation artificielle des particules ; pour les suspensions concentrées dispersées, on permet aux particules de franchir leur barrière de potentiel. L'effet reste cependant temporaire, puisqu'on n'élimine pas les forces colloïdales, en grande partie responsables de l'existence du seuil. Pour les deux types de suspension, le bilan est le même, la vibration fournissant une énergie localement supérieure à celle permettant aux particules d'être en équilibre statique.

Puisque les suspensions colloïdales ne possèdent un seuil de cisaillement que si les effets de l'agitation thermique sont négligeables par rapport aux autres interactions [Coussot et Ancey (1999), p.75], on pourrait donc voir la vibration comme un mouvement brownien artificiel – à l'échelle macroscopique - touchant les particules de toutes tailles.

4.3.2 Viscosité apparente

La vibration diminue le seuil mais il n'existe, à notre connaissance, que peu d'études sur son effet concernant la viscosité apparente des mélanges cimentaires. Ce manque d'information est causé, en grande partie, par les difficultés expérimentales qu'engendre la mise en place d'un montage permettant de comparer les mélanges vibrés et non vibrés.

Nos essais montrent que la vibration permet de diminuer la viscosité apparente pour des mélanges faiblement cisailés ($\dot{\gamma} = 6\text{s}^{-1}$, figure 7.19a), mais qu'elle a tendance à l'augmenter pour des cisaillements plus importants ($\dot{\gamma} = 50\text{s}^{-1}$, figure 7.19b), ce qui va dans le même sens que les conclusions de Legrand (1971) sur les pâtes et les mortiers et de Hu (1995) sur les bétons.

Cette augmentation pourrait être causée par l'énergie supplémentaire qui doit être dissipée pour cisailier la suspension de particules en mouvement vibratoire et perturbant l'écoulement.

Notons enfin que la vibration peut avoir des effets similaires sur le comportement des suspensions cimentaires, facilitant notamment l'apparition du rhéoépaississement. Ce point est abordé *chapitre 8*.

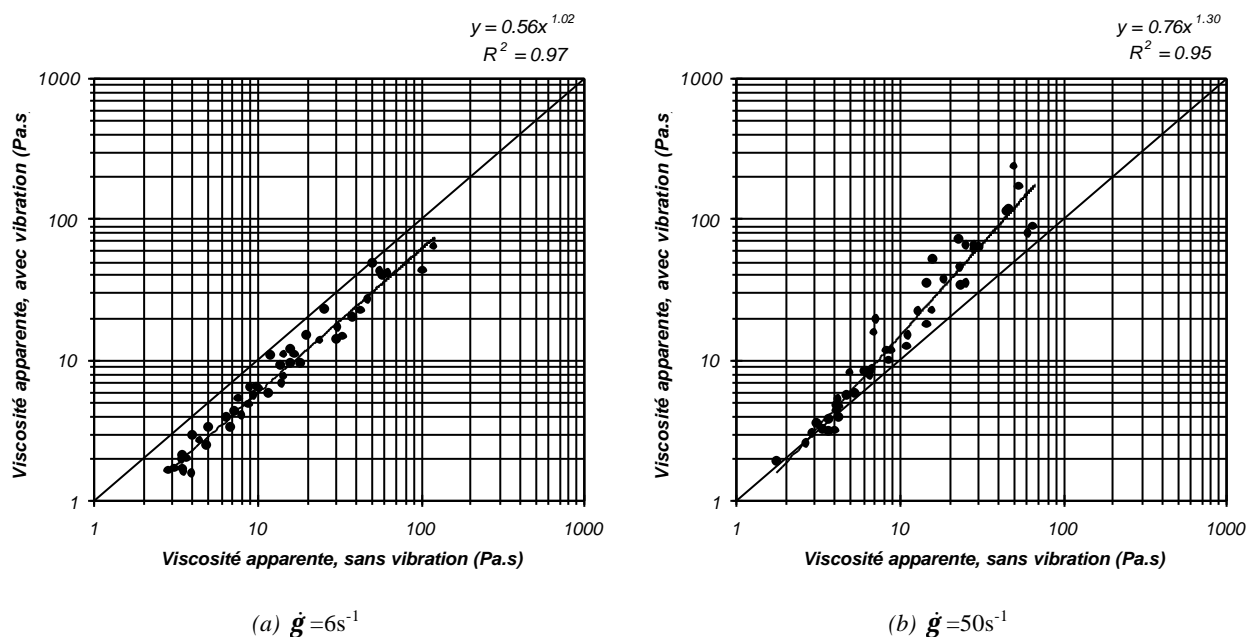


figure 7.19 – Effet de la vibration sur la viscosité apparente (6 et 50s^{-1}) des suspensions de ciment. Comparaison, pour chaque mélange, de la viscosité sans et avec vibration.

5. Conclusion

D'une manière générale, les pâtes de ciment possèdent, pour les structures floculées, un seuil de cisaillement qu'il faut dépasser pour que le matériau puisse s'écouler. Ce seuil, ainsi que la viscosité apparente du mélange, sont d'autant plus élevés que la concentration solide est grande.

L'ajout de fluidifiant permet, en modifiant les interactions entre particules, de diminuer significativement ces grandeurs. L'emploi d'additions minérales entraîne également leur modification, qui dépend grandement du type de matériau et de ses propriétés physico-chimiques : forme, granularité, surface spécifique accessible, degré de dispersion des particules, etc.

La concentration d'empilement maximum est également un facteur de premier ordre, sa modification entraînant des variations importantes des propriétés de l'écoulement.

Notons enfin que les pâtes étudiées ont en commun la finesse de leurs particules (diamètre inférieur à $100\mu\text{m}$). Une fraction de ces particules est colloïdale et a donc une grande influence sur le comportement de l'ensemble.

6. Références

- Aïtcin P.C., Ballivy G. and Parizeau R. (1984) « The use of condensed silica fume in grouts », Innovative Cement Grouting, ACI Special Publication SP-83, pp.1-17.
- Alderman N.J., Meeten G.H. and Sherwood J.D. (1991) « Vane rheometry of bentonite gels », Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **39**, pp.291-310.
- Ambroise J., Maximilien S. and Pera J. (1994) « Properties of metakaolin blended cements », Advn. Cement Mat., pp.161-168.
- Bai J., Wild S., Sabir B.B. and Kinuthia J.M. (1999) « Workability of concrete incorporating pulverized fuel ash and metakaolin », Magazine of Concrete Research, **51** (3), pp.207-216.
- Banfill P.F.G. (1979) « Rheological properties of cement mixes », Cement and Concrete Research, **9**, pp.795-796.
- Baron J. (1982) « Les principes de composition du béton de porosité minimale », in Le Béton Hydraulique, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Baron J. (1996) « Porosité des mélanges de grande étendue granulaire », in Les Bétons – Bases et Données pour leur Formulation, Les Éditions Eyrolles, Paris.
- Bénezet J.C. and Benhassaine A. (1999) « Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz », Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **219**, pp.17-28.
- Buil M. (1990) « Comportement physico-chimique du système ciment-fumées de silice », in Les Fumées de silice dans le Génie Civil. Applications aux Bétons et Coulis, Annales de l'ITBTP, série béton 271, N°483, pp.19-29.
- Carles-Gibergues A. (1981) « Les ajouts dans les microbétons – Influence sur l'auréole de transition et sur les propriétés mécaniques », Thèse de doctorat d'état, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Chong J.S., Christiansen E.B. and Baer A.D. (1971) J. Appl. Polym. Sci., **15**, p.369, 2007-2021.
- Coussot P. and Ancey C. (1999) Rhéophysique des pâtes et des suspensions, EDP Sciences.
- Curcio F. and De Angelis B.A. (1998) « Dilatant behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin », Cement & Concrete Research, **28** (5), p.629-634.
- De Larrard F. (1988) « Formulation et propriétés des bétons à très hautes performances », Rapport de recherche LPC N°149, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- Domone P.L. and Tank S.B. (1986) « Use of condensed silica fume in Portland cement grouts », in Proceedings of the Second CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, Spain, Vol.2. pp.1231-1260.
- Dzuy N.Q. and Boger D.V. (1983) « Yield stress measurement for concentrated suspensions », Journal of Rheology, **27** (4), pp.321-349.
- Eiler H. (1943) Kolloid, Z., **102**, p.154.
- Einstein A. (1906) Ann. Physik, **19**, p.289.
- Farris R.J. (1968) « Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data », Transactions of the Society of Rheology, **12** (2), pp.281-301.
- Fiske T.J., Railkar S.B. and Kalyon D.M. (1994) « Effects of Segregation on the Packing of Spherical and Nonspherical Particles », Powder Technology, **81**, pp.57-64.
- Frouin L. (1989) « Étude expérimentale des interactions surfaces minérales – bitume. Cas particulier des argiles », Rapport de recherche LPC n° 154.
- Goodwin J.W. (1976) « Particulate dispersions », in Colloid Science, Specialist Periodical Reports, Vol.2, London, The Chemical Society, p.323.

- Hanna B. (1987) « Contribution à l'étude de la structuration des mortiers de ciment Portland contenant des particules ultra-fines », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (INSA), Toulouse.
- Hobbs D.W. (1980) « The effect of pulverized-fuel ash upon the workability of cement paste and concrete », Magazine of Concrete Research, **32** (113), pp.219-226. Et la discussion par MM. Helmuth R.A., Banfill P.F.G., Jensen J.K.J., Ellis C. et Dhir R.K. et al (1981) *ibid*, **33** (117), pp.227-243.
- Hu C. (1995) « Rhéologie des bétons fluides », Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Husband D.M., Aksel N. and Gleissle W. (1993) « The existence of static yield stresses in suspensions containing noncolloidal particles », Journal of Rheology, **37** (2), pp.215-235.
- Jeffrey D.J. and Acrivos A. (1976) « The rheological properties of suspensions of rigid particles », AIChE Journal, **22**, pp.417-432.
- Kara-Ali R. and Gallias J.L. (1998) « Étude du comportement rhéologique des pâtes de ciment en présence de fines et ultra-fines minérales », Premières Rencontres Internationales de Toulouse sur la Science des Matériaux et les Propriétés des Bétons, Toulouse, 5-6 mars 1998, pp.45-52.
- Khayat K. and Yahia A. (sous presse) « Simple field tests to characterize fluidity and washout resistance of structural cement grout », Article soumis pour publication.
- Kikukawa H., Iisaka T. and Ishikawa Y. (1997) « A study on the method of estimating rheological constants of cement paste containing chemical admixtures », Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Sweden, Volume 2, paper 2ii003, 8 pages.
- Kitano T., Kataoka T. and Shirota T. (1981) Rheologica Acta, **20**, pp.207-209.
- Krieger I.M. and Dougherty T.J. (1959) « A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres », Transactions of the Society of Rheology, **3**, pp.137-152.
- Legrand C. (1970) « Rhéologie des mélanges de ciment ou de sable et d'eau », Rev. Matér. Constr. Trav. Publics Cim. Béton, 659-660, pp.217-222.
- Legrand C. (1971) « Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais », Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Legrand C. (1972) « A contribution to the study of fresh concrete rheology », Materials and Structures, **5** (29), pp.275-295, **5** (30), pp.379-393.
- Legrand C. (1982) « La structure des suspensions de ciment », in Le Béton Hydraulique, Editions de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Malhotra V.M. and Ramezani pour A.A. (1994) Fly Ash in Concrete, Second Edition, CANMET, Ottawa.
- Metzner A.B. (1985) « Rheology of suspensions in polymeric liquids », Journal of Rheology, **29** (6), pp.739-775.
- Mooney M.J. (1951) « The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles », J. Colloid Sci., **6**, pp.162-170.
- Murata J. and Kikukawa H. (1992) « Viscosity equation for fresh concrete », ACI Materials Journal, **89** (3), pp.230-237.
- Owens P.L. (1979) « Fly ash and its usage in concrete », Concrete: The Journal of the Concrete Society, **13**, pp.21-26.
- Powers T.C. (1968) The properties of fresh concrete, John Wiley & Sons.
- Roscoe R. (1952) « Viscosity of suspension of rigid spheres » British Journal of Applied Physics (London), **3**, pp.267-269.
- Sedran T. and de Larrard F. (1994) « RENÉ-LCPC: un logiciel pour optimiser la granularité des matériaux de génie civil », Bulletin Liaison LCPC, **194**, pp.87-93.

- Sybertz F. and Reick P. (1991) « Effect of fly ash on the rheological properties of cement paste », *Rheology of Fresh Cement and Concrete*, Proceedings of the International Conference organized by the British Society of Rheology, Liverpool, March 16-29 1990, Edited by P.F.G. Banfill, E. & F.N. Spon, London, pp.13-22.
- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G. (1983) *The Rheology of Fresh Concrete*, Pitman, pp.254-305.
- Viseur V. (1996) « Injectabilité des coulis de ciments ultrafins à ajouts minéraux », Thèse de doctorat, Université Paul-Sabatier, Toulouse.
- Vom Berg W. (1979) « Influence of specific surface and concentration of solids upon the flow behaviour of cement pastes », *Magazine of Concrete Research*, **31** (109), pp.211-216.
- Wolff C. and Dupuis D. « Viscosité », in *Les Techniques de l'Ingénieur*, R2350.
- Yonezawa T., Izumi I., Okono T., Sugimoto M., Shimono T. and Asakura E. (1992) « Reducing Viscosity of High Strength Concrete Using Silica Fume », in *Proceedings of the Fourth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Istanbul, Turkey, pp.765-780.
- Young J.F. (1982) « Effects of chemical admixtures on the rheological properties of fresh concrete », *Concrete Rheology*, Materials Research Soc. Symp., pp.120-151.
- Yu A.B. and Standish N. (1993a) « Characterisation of Non-spherical Particles from their Packing Behaviour », *Powder Technology*, **74**, pp. 205-213.
- Yu A.B. and Standish N. (1993b) « A Study of the Packing of Particles with a Mixture Size Distribution », *Powder Technology*, **76**, pp.113-124.

Chapitre 8

Influence des fines minérales et des adjuvants sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment

1. INTRODUCTION.....	217
2. LE COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT.....	217
2.1 DÉFINITION ET CONDITIONS D'APPARITION DU PHÉNOMÈNE	217
2.2 PARAMÈTRES CONTRÔLANT L'APPARITION ET LE CARACTÈRE PLUS OU MOINS MARQUÉ DU PHÉNOMÈNE.....	218
2.2.1 Concentration volumique de matière solide	218
2.2.2 État de la suspension et interactions entre particules.....	219
2.2.3 Taille des particules.....	220
2.2.4 Granularité et étendue granulaire (monodispersité et polydispersité).....	221
2.2.5 Forme des particules.....	222
2.2.6 Bilan des effets des paramètres sur le rhéoépaississement.....	223
2.3 ORIGINE PHYSIQUE DU COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT	224
2.3.1 La transition ordre-désordre.....	225
2.3.2 La théorie de formation des floccs ou d'amoncellement de particules.....	225
2.4 LE COMPORTEMENT DES PÂTES DE CIMENT	226
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	227
3.1 EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS ET DE LA VIBRATION	227
3.1.1 Pâtes pures de ciment non adjuvantées.....	227
3.1.2 Pâtes pures de ciment adjuvantées.....	229
3.2 EFFET DES ADDITIONS MINÉRALES ET DE LA VIBRATION	230
3.3 EFFET DU COUPLAGE ADDITIONS MINÉRALES – SUPERPLASTIFIANTS.....	231
3.4 SUSPENSIONS DE FINES MINÉRALES PURES, SANS ET AVEC SUPERPLASTIFIANT	232
3.4.1 Fines ayant un comportement rhéofluidifiant.....	234
3.4.2 Fines ayant naturellement un comportement rhéoépaississant.....	234
3.4.3 Fines ayant artificiellement un comportement rhéoépaississant	234

4. DISCUSSION	235
4.1 EXISTENCE DU COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT DANS LES PÂTES DE CIMENT	235
4.2 EFFET DES SUPERPLASTIFIANTS SUR LE RHÉOÉPAISSISSEMENT	235
4.2.1 <i>Comportement engendré par l'utilisation d'un superplastifiant</i>	235
(a) Conséquences de la fonction dispersante des superplastifiants	236
(b) Effet de la présence physique du produit	236
4.2.2 <i>Effet de la nature du superplastifiant</i>	237
4.3 EFFET DES ADDITIONS MINÉRALES SUR LE RHÉOÉPAISSISSEMENT	237
4.3.1 <i>Comportement engendré par l'utilisation des fines</i>	237
(a) fines ayant un comportement rhéofluidifiant	237
(b) fines ayant naturellement un comportement rhéoépaississant	239
(c) fines ayant artificiellement un comportement rhéoépaississant	239
4.3.2 <i>Effets des propriétés physico-chimiques des fines</i>	240
(a) Effet de la forme des particules	240
(b) Effet de la composition	240
(c) Effet de la finesse	240
4.3.3 <i>Bilan de l'effet des fines minérales</i>	240
(a) Comportement rhéologique des suspensions non adjuvantées	240
(b) Comportement rhéologique des suspensions adjuvantées	240
5. CONCLUSION	241
6. RÉFÉRENCES	243
ANNEXE 1 – COMPORTEMENT RHÉOÉPAISSISSANT	247
ANNEXE 2 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	249

1. Introduction

Les pâtes ne comportant que du ciment et de l'eau ont un comportement rhéofluidifiant, pouvant quelquefois même, par simplification, être assimilé à un comportement de type binghamien [voir la revue de Tattersall et al (1983)]. Or, l'utilisation grandissante des superplastifiants et des additions minérales (généralement couplés) a entraîné des modifications importantes du comportement rhéologique des pâtes de ciment, non seulement du seuil de cisaillement et de la viscosité, mais également de l'allure des courbes d'écoulement. Ainsi ont pu être mis en évidence des comportements de type rhéoépaississant, jusqu'ici rarement obtenus sur des mélanges impliquant le ciment (§ 2.4). Le terme rhéoépaississant est utilisé pour se référer à l'accroissement de la viscosité apparente d'une suspension de fines particules lors de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Les variations de la viscosité peuvent être lentes ou rapides, graduelles ou brutales.

Cette section a pour but de rappeler les définitions et les causes du comportement rhéoépaississant, puis de le mettre expérimentalement en évidence, en établissant les principaux critères de son apparition dans les pâtes de ciment. L'exploitation des essais est divisée en plusieurs parties, de façon à séparer l'influence sur le rhéoépaississement de chacun des facteurs déterminants : présence ou absence d'adjuvants, de fines minérales et de vibration. Enfin, nous proposons des bases d'explications de ce type de comportement, en faisant appel aux théories récentes applicables aux milieux colloïdaux.

2. Le comportement rhéoépaississant

2.1 Définition et conditions d'apparition du phénomène

Le rhéoépaississement, tel que défini par « The British Standard Rheological Nomenclature », est l'augmentation de la viscosité apparente avec l'accroissement du gradient de vitesse de cisaillement. Il est à dissocier de l'antithixotropie (autrefois appelée rhéopexie), qui représente l'augmentation de la viscosité en fonction du temps, pour un gradient de vitesse maintenu constant.

La courbe d'écoulement d'un fluide rhéoépaississant est concave vers le haut, ce qui se traduit physiquement par une difficulté croissante à cisailier au fur et à mesure qu'on augmente la vitesse de cisaillement. Un tel fluide a habituellement une faible viscosité au repos mais il a tendance à se solidifier par agitation.

Ce type de comportement peut être décrit par un modèle obéissant à une loi de puissance, la plus commune étant celle d'Herschel-Bulkley (1926) : $\tau = \tau_{0,d} + k\dot{\gamma}^n$. L'exposant n , caractérisant l'aspect rhéoépaississant, est alors supérieur à 1 et il est d'autant plus grand que le corps s'écarte davantage du comportement newtonien (ou binghamien).

Dans la littérature, le comportement rhéoépaississant a souvent été confondu avec la dilatance volumétrique, cette dernière touchant plutôt les grains de grande taille et correspondant à une augmentation du volume et de la viscosité de l'échantillon, causée par le cisaillement. Ces deux notions sont distinctes [Metzner and Whitlock (1958)], la dilatance volumétrique n'étant qu'un cas particulier ou une des causes possibles du rhéoépaississement. Ainsi, un corps dilatant est épaississant mais un corps rhéoépaississant n'est pas nécessairement dilatant. Le terme dilatance, encore d'un usage courant de nos jours, peut donc entraîner certaines confusions : il faut donc lui préférer le terme rhéoépaississement ou préciser qu'il s'agit de dilatance rhéologique.

Le comportement rhéoépaississant, d'abord considéré comme un phénomène marginal, commença à attirer l'attention des scientifiques à la fin des années 30 [Freundlich et al (1936)], à cause des effets néfastes qu'il engendrait, dans la plupart des cas, sur les procédés industriels [Dougherty (1948), Beazley (1965), Lazor (1965), Todd (1952)]. Les effets néfastes les plus couramment rencontrés sont les bris mécaniques et les pannes des moteurs de malaxeur, causés par les augmentations quelquefois brutales de la viscosité.

Même si plusieurs auteurs ont cru jusqu'à tout récemment que ce phénomène était rare et qu'on ne l'observait que pour certaines suspensions particulières, il est maintenant de plus en plus admis que toutes les suspensions peuvent présenter ce comportement [Barnes (1989)], lorsqu'elles réunissent certaines conditions qui seront étudiées en détail un peu plus loin.

Comme le montre le *tableau 8.1* (dont une version détaillée peut être trouvée à l'*annexe 1* en fin de chapitre), les exemples de suspensions rhéoépaississantes sont aujourd'hui nombreux et ils touchent des domaines très variés, puisqu'ils concernent presque tous les types de matériaux : céramiques et minéraux, polymères, métaux, produits alimentaires, etc. D'autres exemples peuvent être trouvés dans la littérature [Chaffey (1977), Efremov et al (1979), Griskey et al (1985), Barnes (1989), Pal (1993, 1996), Hoffman (1998)]

2.2 Paramètres contrôlant l'apparition et le caractère plus ou moins marqué du phénomène

Une forte concentration solide et un état dispersé semblent être les deux principales conditions nécessaires pour qu'une suspension puisse montrer un comportement rhéoépaississant. Ce comportement est plus ou moins marqué et il apparaît de façon continue ou discontinue, en fonction de plusieurs facteurs qui, selon la revue bibliographique de Barnes (1989), sont essentiellement : la concentration solide, les interactions entre particules, la dimension, l'étendue granulaire et la forme des particules.

2.2.1 Concentration volumique de matière solide

La plupart des auteurs s'accordent pour affirmer qu'une concentration solide élevée est une des deux conditions primordiales à l'apparition du rhéoépaississement [Barnes (1989)].

TABLEAU 8.I

Exemples de matériaux présentant un comportement rhéoépaississant lorsqu'ils sont en suspension dans un fluide

<i>Types de suspensions</i>	<i>Matériaux en suspension</i>	<i>Référence</i>	<i>Matériaux en suspension</i>	<i>Référence</i>
<i>Céramiques et minéraux</i>	<i>Métakaolin</i>	<i>Curcio (1998)</i>	<i>Quartz broyé</i>	<i>Hoarau (1992)</i>
	<i>TiO₂ (Rutile)</i>	<i>Zupancic (1997a, b)</i>	<i>Quartz broyé</i>	<i>Freundlich (1938)</i>
	<i>TiO₂ (Anatase)</i>	<i>Umeya (1979)</i>	<i>Quartz broyé</i>	<i>Clarke (1967)</i>
	<i>ZrO₂</i>	<i>Wolf (1992)</i>	<i>Quartz broyé</i>	<i>Quemada (1995, 1996)</i>
	<i>Noir de carbone</i>	<i>Lin (1985)</i>	<i>Quartz broyé</i>	<i>Farrow (1989)</i>
	<i>Charbon broyé</i>	<i>Keller (1990, 1991)</i>	<i>Verre</i>	<i>Boersma (1990, 1992)</i>
	<i>Fumed silica</i>	<i>Raghavan (1997)</i>	<i>Verre</i>	<i>Pandey (1982)</i>
	<i>SiO₂ (silice)</i>	<i>Boersma (1990, 1992)</i>	<i>Pigments</i>	<i>Morgan (1968)</i>
	<i>SiO₂ (silice)</i>	<i>Watanabe (1996)</i>	<i>Argiles, calcite</i>	<i>Barnes (1989)</i>
	<i>SiO₂ (silice)</i>	<i>Bender (1996)</i>	<i>SiC</i>	<i>Bergstrom (1998)</i>
			<i>Halophosphate de Ca</i>	<i>Jansma (1995)</i>
<i>Polymères</i>	<i>PVC</i>	<i>Hoffmann (1972)</i>	<i>PS</i>	<i>Boersma (1990, 1991)</i>
	<i>PVC</i>	<i>Boersma (1990)</i>	<i>PMMA</i>	<i>D'Haene (1993)</i>
<i>Métaux</i>	<i>Sn-15%Pb</i>	<i>Kumar et al (1993)</i>		
<i>Produits alimentaires</i>	<i>Corn strach</i>	<i>Griskey (1985)</i>		

PVC : Polychlorure de vynile PS : polystyrène PMMA : polyméthylméthacrylate

En fait, il semble bien qu'on peut préciser l'influence de la concentration solide : le facteur de premier ordre est la valeur du rapport *concentration/concentration maximum d'empilement*. Ce facteur peut être modifié par tout changement de la forme des particules ou de leur étendue granulaire.

2.2.2 État de la suspension et interactions entre particules

La deuxième condition nécessaire à l'apparition du rhéoépaississement est que la suspension soit dans un état dispersé, ce qui suppose que les particules se repoussent les unes des autres, grâce à des interactions stériques ou électrostatiques [Barnes (1989) p.345, qui cite les travaux d'une dizaine d'auteurs]. On a également remarqué que le rhéoépaississement apparaît préférentiellement pour des suspensions colloïdales chargées, lorsqu'il y a prédominance d'interactions répulsives [Melrose et al (1996)].

L'état dispersé peut exister naturellement, surtout pour les matériaux monophasiques ayant une composition chimique unique. C'est par exemple le cas des particules de quartz qui, à pH neutre, ont des charges de surface négatives [Hoarau et al (1992)].

Il est possible d'arriver artificiellement à un résultat semblable, par l'ajout d'un produit dispersant (produisant alors une stabilisation stérique ou électrostatique), ou encore par la modification du pH ou de la force ionique de la solution. Plusieurs études ont d'ailleurs montré l'influence du pH et de la force ionique de la solution interstitielle sur l'apparition ou la disparition du comportement rhéoépaississant [Farrow et al (1989), Hoarau et al (1992), Talbi-Boucenna (1995)].

2.2.3 Taille des particules

Les études disponibles concernent des particules de différentes tailles, formes et origines : le diamètre moyen des particules en suspension, qu'elles soient monodisperses ou polydisperses, s'étend d'environ 10nm (0,01 μ m) à 100 μ m. La tendance généralement observée est que le gradient de vitesse critique, marquant le début du comportement rhéoépaississant (*figure 8.1*), varie approximativement de façon inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules. Ainsi, les suspensions de grosses particules présentent un comportement rhéoépaississant pour de faibles gradients de vitesse et inversement pour les petites particules. C'est ce qu'illustre la *figure 8.2*, tirée de la revue bibliographique de Barnes (1989) et qui regroupe les résultats de 35 études sur 45 matériaux.

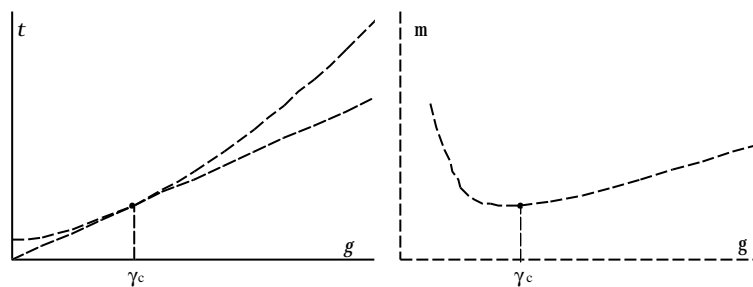


figure 8.1 – Définition du gradient de vitesse critique, à partir duquel commence le comportement rhéoépaississant.

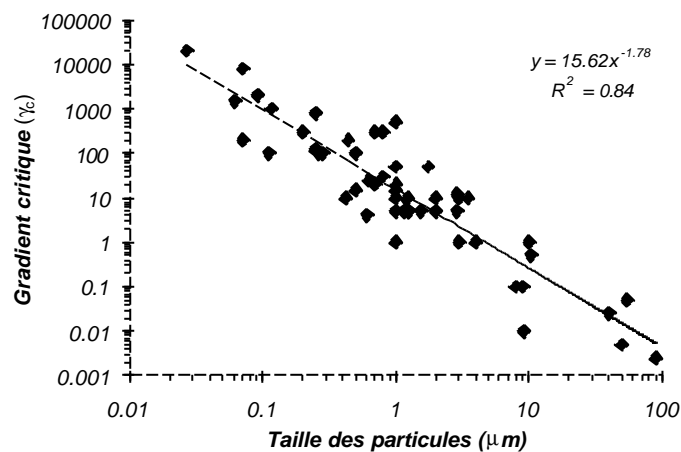


figure 8.2 – Gradient de vitesse critique de suspensions de différentes origines en fonction de la taille moyenne des particules [d'après Barnes (1989)].

Ce type de résultats a, par la suite, été confirmé à plusieurs reprises, par exemple par Keller et al (1991) ou Jansma et al (1995).

Notons que les faibles valeurs du gradient critique ne sont souvent pas détectables sur certains appareils, ce qui pourrait expliquer dans ces cas l'absence d'augmentation brutale de la viscosité, remplacée par un accroissement graduel observé dès les premières mesures.

Très peu d'études traitent de l'apparition du comportement rhéoépaississant pour les particules supérieures à quelques dizaines de micromètres (tailles de plusieurs matériaux cimentaires). Le phénomène est, dans ce cas, généralement plus difficile à mesurer, à cause de l'instabilité des suspensions, les forces de gravité ayant tendance à faire sédimenter les particules. De plus, il est souvent plus difficile à mettre en évidence parce que le degré de polydispersité augmente avec la taille des particules (§ 2.2.4).

Ainsi, outre les études portant sur le gradient critique, nous n'avons trouvé aucun travail décrivant l'effet de la taille des particules sur l'intensité (et même l'existence pour les particules millimétriques) du comportement rhéoépaississant.

Il semble que le comportement épaississant soit généralement observé dans les systèmes colloïdaux (particules dont les dimensions sont submicroniques), tandis que le phénomène de dilatance se rencontre plutôt pour les particules plus grossières (ex. : sable de plage). Lorsque les particules deviennent millimétriques, il apparaît sûrement une modification de la nature des forces dominantes (apparition de forces de frottement, friction, lubrification, contact), entraînant possiblement une évolution des phénomènes entre les grains solides. Or, ces modifications ne sont pas considérées dans les théories actuelles (§ 2.3).

Certaines questions restent donc sans réponse satisfaisante :

- observe-t-on un comportement rhéoépaississant pour des particules millimétriques?
- existe-t-il un lien ou une limite entre le comportement rhéoépaississant et la dilatance volumétrique observée sur les sables (particules millimétriques)?

Transposé au béton, on peut peut-être supposer qu'il peut y avoir de la dilatance causée par les granulats et un rhéoépaississement causé par la présence de la pâte.

2.2.4 Granularité et étendue granulaire (monodispersité et polydispersité)

La plupart des théories émises pour expliquer l'origine du comportement rhéoépaississant (§ 2.3) ont été formulées et imaginées dans le cas de suspensions de particules monodisperses, où on note une augmentation brutale de la viscosité. Or, plusieurs études montrent que l'accroissement de l'étendue granulaire (polydispersité) entraîne un comportement moins marqué et une apparition moins brutale du phénomène. Collins et al (1979) ont noté que l'augmentation de l'étendue granulaire avait tendance à supprimer la variation brutale de viscosité observée dans des pâtes composées de particules monodisperses. Jansma et al (1995), qui ont étudié des suspensions défloculées de particules minérales dont le diamètre moyen variait entre 8 et 17 μ m, ont montré qu'une granularité étendue de particules permet :

- de réduire de façon significative la viscosité de la suspension;
- d'augmenter le gradient de vitesse critique, à partir duquel apparaît le comportement rhéoépaississant;
- de diminuer les augmentations relatives de la viscosité lorsque le comportement rhéoépaississant apparaît.

Keller et al (1991) ont étudié l'effet de la polydispersité des particules sur le comportement rhéoépaississant de suspensions aqueuses de charbon (d_{50} compris entre 0,8 et 28 μm). Ils ont observé une réduction progressive du caractère rhéoépaississant au fur et à mesure que la polydispersité augmente, allant jusqu'à une complète disparition dans le cas des particules grossières (figure 8.3).

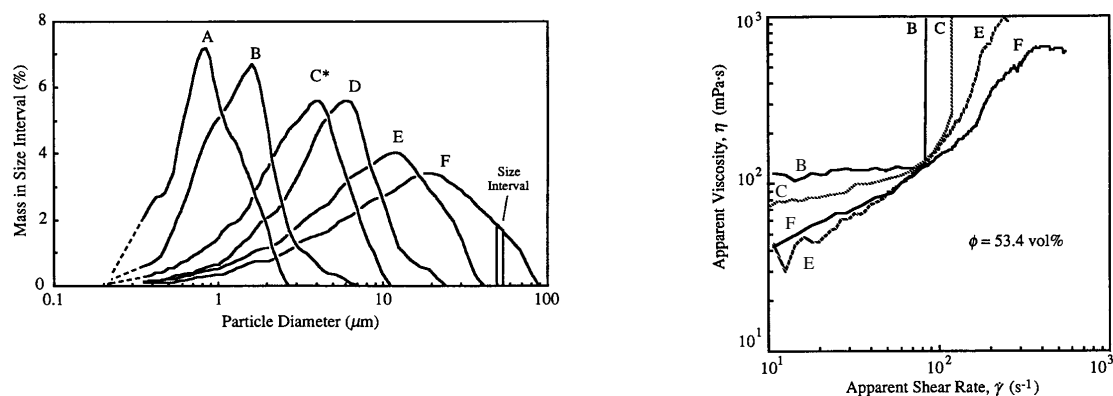


figure 8.3 – Effet de la taille des particules et de l'étendue granulaire sur l'intensité du rhéoépaississement de suspensions de charbon dans l'eau. [d'après Keller et al (1991)].

Boersma et al (1990) ont comparé le comportement rhéologique de suspensions polydisperses de PVC dans l'éthylène glycol ($d_{50} \approx 1 \mu\text{m}$), avec celui de suspensions monodisperses du même matériau [Hoffman (1972)]. Ils ont montré que le comportement rhéoépaississant des suspensions polydisperses était moins marqué et apparaissait de façon plus graduelle que dans le cas des suspensions monodisperses ayant un diamètre moyen à peu près équivalent.

Wagstaff et al (1977) ont également remarqué, dans leurs travaux sur les suspensions d'acrylique dans l'huile, que les suspensions polydisperses présentent un comportement rhéoépaississant moins intense que les suspensions monodisperses. En étudiant des particules de diamètre variant entre 0,04 et 2 μm , ils ont conclu que le caractère épaississant peut être réduit substantiellement pour des mélanges de particules ayant un rapport de diamètres égal ou supérieur à 4, lorsque les matériaux sont mélangés en fractions volumiques égales.

Plusieurs autres études (par exemple les références 28 à 34 de Barnes (1989)) mettent en évidence des effets semblables de la granularité des particules sur le comportement rhéoépaississant.

2.2.5 Forme des particules

L'effet de la forme des particules sur le rhéoépaississement, même s'il est reconnu comme étant un paramètre important, reste encore difficile à cerner. En effet, les différentes études répertoriées rapportent des cas de suspensions présentant un comportement rhéoépaississant pour plusieurs formes de particules, qu'elles soient sphériques, polygonales, cylindriques ou aplaties (voir annexe 1 en fin de chapitre).

Néanmoins, certains auteurs ont montré que les particules de forme irrégulière tendent plus facilement à manifester un comportement rhéoépaississant, pour des teneurs solides moins importantes que pour les particules de forme régulière. C'est le cas de Beazley (1965), dont le travail concerne des suspensions d'argiles submicroniques.

Dans un même ordre d'idées, Clarke (1967) a observé, en étudiant l'effet de la forme des particules de verre de quelques dizaines de micromètres sur le comportement rhéologique des suspensions (concentration solide constante de 20%), que le degré de rhéoépaississement augmente lorsque les particules deviennent anisométriques (*figure 8.4*).

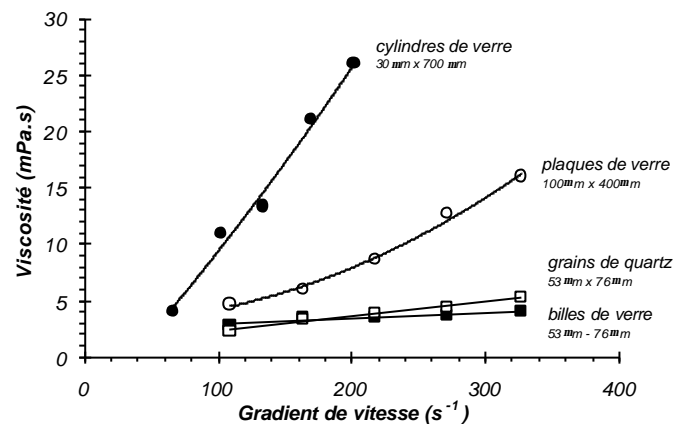


figure 8.4 – Mise en évidence du comportement rhéoépaississant pour des suspensions ($G=0,20$) de particules ayant différentes formes. [d'après Clarke (1967)]

En définitive, l'action de la forme des particules dans le phénomène de rhéoépaississement n'est toujours pas résolu car les différentes études ne permettent pas de distinguer si c'est l'effet direct de la forme qui importe, ou s'il s'agit plutôt de son effet sur un autre paramètre : la concentration volumique maximum [Barnes (1989)].

2.2.6 Bilan des effets des paramètres sur le rhéoépaississement

Le *tableau 8.II* présente le bilan des différentes propriétés des particules et des suspensions affectant le comportement rhéoépaississant.

TABLEAU 8.II

**Rappel des principaux paramètres
affectant le comportement rhéoépaississant**

<i>Fraction volumique de matière solide</i>	L'intensité du comportement rhéoépaississant dépend de la concentration de la suspension par rapport à la concentration maximum d'empilement solide du système.
<i>Interactions entre particules</i>	Le rhéoépaississement existe pour les suspensions de particules défloculées, préférentiellement lorsqu'il y a prédominance d'interactions répulsives.
<i>Taille des particules</i>	Le gradient de vitesse critique (marquant le début du comportement rhéoépaississant) varie de façon inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules.
<i>Étendue granulaire</i>	L'augmentation de l'étendue granulaire (polydispersité) entraîne un comportement moins marqué et apparaissant moins brutalement.
<i>Forme des particules</i>	Les particules de forme irrégulière tendent plus facilement à manifester un comportement rhéoépaississant, pour des teneurs solides moins importantes que pour les particules de forme régulière.

2.3 Origine physique du comportement rhéoépaississant

Le comportement rhéoépaississant fut d'abord associé à la dilatace volumétrique des suspensions. Ce phénomène, initialement décrit par Reynolds (1885), est souvent observé lors du cisaillement de certains matériaux granulaires comme le sable humide [Jouenne (1975)]. Un tel mélange, initialement constitué d'un empilement dense et serré de particules de sable mouillé, subit une augmentation de volume lorsqu'il est soumis à une déformation de cisaillement, parce que les grains sont moins bien imbriqués. Il se produit alors un appel de liquide qui a pour conséquence d'augmenter la viscosité de la suspension [Couarraze et al (1983)]

Ce modèle classique ne permet pas d'expliquer le comportement rhéoépaississant des suspensions de particules fines ou colloïdales puisque les interactions intergranulaires ne permettent pas aux grains de se toucher, comme ça peut être le cas pour les particules millimétriques. De plus, les augmentations de volume ne sont pas toujours observées pour ces suspensions (distinction entre dilatace volumétrique et dilatace rhéologique (shear-thickening)).

Différentes tentatives d'explications se sont ensuite succédées pour tenter d'apporter des réponses sur l'origine du comportement rhéoépaississant [voir par exemple Metzner and Whitlock (1958), Hoffman (1972), Bossis and Brady (1989), Quemada (1995, 1996), Talbi-Boucenna (1995), ou plus généralement les revues bibliographiques données par Barnes (1989), Frith et al (1996) ou Hoffman (1998)]. Parmi celles-ci, deux théories, développées au cours des 20 dernières années et s'appuyant sur des modèles microstructuraux, semblent se démarquer quant à l'interprétation de l'origine du comportement rhéoépaississant : la transition ordre-désordre (ODT : order-disorder transition) et la théorie de formation des floccs (clustering theory).

2.3.1 La transition ordre-désordre

Cette théorie fut proposée par Hoffman (1972, 1974), qui fut l'un des premiers à étudier en détail les causes possibles du rhéoépaississement. En utilisant, pour l'étude de suspensions monodisperses, une combinaison d'essais rhéologiques et de diffraction de la lumière, il a pu établir que l'apparition de ce comportement est lié à des changements dans la microstructure de la suspension. En effet, son approche suppose que le comportement rhéoépaississant est la conséquence d'une transition ordre-désordre se produisant dans l'écoulement. Cette transition correspond au passage d'un écoulement stable, où les particules sont ordonnées en couches successives (stabilisé grâce aux interactions stériques ou électrostatiques), à un état désordonné localement, où les particules sont délogées de la structure en couche (non associée à une turbulence globale). Il est généralement admis que la transition se produit à un gradient de vitesse critique, correspondant à un état où les forces hydrodynamiques deviennent suffisantes pour compenser et surpasser les forces répulsives favorisant l'écoulement ordonné. La structure désordonnée, dissipant plus d'énergie pendant l'écoulement à cause de l'encombrement des particules, entraîne alors une augmentation importante et rapide de la viscosité.

Même si certaines études microstructurales ont confirmé plusieurs hypothèses de la théorie, aucun test rigoureux n'a pu être effectué pour vérifier le modèle [Hoffman (1998)].

2.3.2 La théorie de formation des floccs ou d'amoncellement de particules

Certains chercheurs, se questionnant sur la réalité de l'existence d'une transition ordre-désordre pour tous les systèmes rhéoépaississants (et particulièrement dans le cas des suspensions polydisperses), ont effectué des simulations dynamiques (*Stokesian dynamics simulations*) et ont montré que le comportement rhéoépaississant pouvait être obtenu suite à la formation de floccs bloquant l'écoulement [Bossis et Brady (1985, 1988, 1989)]. Ces amoncellements provisoires de particules, induits par les forces d'écoulement, causent un accroissement de la viscosité avec l'augmentation du gradient de vitesse de cisaillement.

Pour de faibles gradients de vitesse, les agglomérations de particules sont évitées grâce aux forces de répulsion stériques ou électrostatiques et grâce au mouvement Brownien, dans le cas de particules de petite taille. Lors de l'augmentation du gradient de vitesse, les forces hydrodynamiques augmentent en intensité, jusqu'à une transition critique, à partir de laquelle leur niveau excède celui des interactions répulsives, facilitant la formation de floccs. L'accroissement de la viscosité serait alors lié à l'emprisonnement de liquide dans les floccs, causant des augmentations locales de la concentration solide, et à la forme non sphérique des floccs, entraînant des perturbations de l'écoulement.

Selon cette théorie, le rhéoépaississement n'est donc pas nécessairement relié à la destruction d'une structure en couches ordonnées, mais plutôt à la génération de floccs de particules. Toutefois, en fonction des conditions, les deux événements peuvent se produire simultanément, c'est-à-dire que la perturbation d'une structure en couches ordonnées peut être causé par l'amoncellement de particules. Il n'en demeure pas moins que, pour que la

théorie des floccs soit valable, il n'est pas nécessaire d'assumer l'existence d'un état ordonné avant la transition au comportement rhéoépaississant.

Notons que depuis l'élaboration de cette théorie, d'autres recherches renforçant l'hypothèse de la formation de floccs ont été fournies, notamment par Phung and Brady (1992), D'Haene et al (1993), Bender and Wagner (1995, 1996), Chow and Zukoski (1995), Boersma et al (1995), Watanabe et al (1996) et Raghavan and Khan (1997).

Dans un article paru récemment, Hoffman (1998) défend sa théorie de transition ordre-désordre, en admettant toutefois que le rhéoépaississement pourrait être causé par un mécanisme combinant l'essentiel des deux théories.

Le principal problème de ces théories est qu'elles ont été développées essentiellement pour des suspensions monodisperses et qu'elles sont difficilement vérifiables. Aujourd'hui encore, il existe des désaccords entre les différents chercheurs, si bien qu'on peut considérer que les mécanismes exacts du rhéoépaississement ne sont toujours pas élucidés, surtout lorsqu'il s'agit de systèmes polydisperses comme les pâtes de ciment.

2.4 Le comportement des pâtes de ciment

Bien qu'il soit assez généralement admis, par simplification, que les pâtes de ciment se comportent comme un fluide de Bingham et que leur comportement évolue vers celui d'un liquide newtonien lorsqu'elles sont soumises à l'action de la vibration [Tattersall (1991), Borgesson et al (1990)] ou grâce à l'effet des superplastifiants, il n'en demeure pas moins que certains résultats expérimentaux montrent que les courbes d'écoulement des suspensions cimentaires n'obéissent pas toujours à ce type de modèles et que des comportements non linéaires peuvent être observés. C'est le cas du comportement rhéoépaississant, mis en évidence à quelques reprises par certains auteurs [Jones et al. (1977), Odler et al. (1978), Roy et al. (1979), Curcio et al. (1998)], particulièrement dans les cas où sont utilisés des superplastifiants. Certaines pâtes de ciment présentent un comportement rhéoépaississant plus ou moins prononcé, dépendant des différentes propriétés du mélange et des matériaux qui le composent. Les essais cités ne permettent toutefois pas de mettre clairement en évidence ce comportement, ni de voir l'influence relative de chacun des paramètres de mélange sur son apparition.

Nous allons, dans la section suivante, voir en quoi l'interprétation de nos propres essais peut aider à une meilleure compréhension du rhéoépaississement.

3. Résultats expérimentaux

Afin de mettre en évidence l'apparition du rhéoépaississement dans les pâtes de ciment, nous avons effectué différentes séries d'essais en faisant varier les facteurs de composition des mélanges : pâtes pures sans et avec adjuvant, additionnées ou non de fines minérales. À ces facteurs s'ajoute l'influence de la vibration. Nous proposons dans cette section les résultats des différentes combinaisons d'essais possibles (reportés au *tableau 8.III* et illustrés à l'*annexe 2* en fin de chapitre). Ces essais ont déjà été décrits précédemment (§ 4, *chapitre 7* : grandeurs rhéologiques).

3.1 Effet des superplastifiants et de la vibration

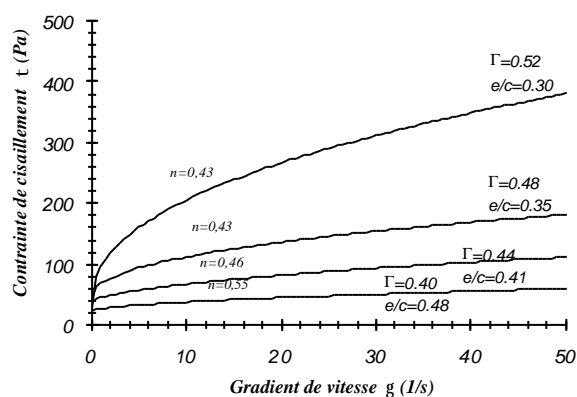
3.1.1 Pâtes pures de ciment non adjuvantées

La *figure 8.5* illustre les courbes d'écoulement sans et avec vibration de pâtes de ciment non adjuvantées. Les mesures ont été effectuées sur un large domaine de maniabilité, s'étendant des coulis très fluides jusqu'aux pâtes se rapprochant des solides plastiques.

Le comportement observé en l'**absence d'adjuvant** est de type **rhéofluidifiant**, se rapprochant quelquefois du comportement binghamien, avec la présence d'un seuil de cisaillement et d'une viscosité apparente qui diminue avec l'augmentation de la teneur en eau. Ce type de comportement est caractéristique des suspensions floculées, pour lesquelles la répartition des charges est telle que les grains de ciment sont électriquement liés [Powers (1968), Legrand (1982)].

La vibration a pour conséquence de diminuer considérablement le seuil, jusqu'à son annulation dans la plupart des cas, et d'entraîner une augmentation de la viscosité des pâtes (§ 4.3.2, *chapitre 7*). Toutefois, elle ne modifie pas le comportement des pâtes, qui demeure rhéofluidifiant. La vibration ne supprime donc pas globalement le caractère floculé des grains de ciment et ne permet pas d'obtenir une suspension dispersée, critère nécessaire à l'apparition du rhéoépaississement (§ 2.2.2).

Sans vibration



Avec vibration

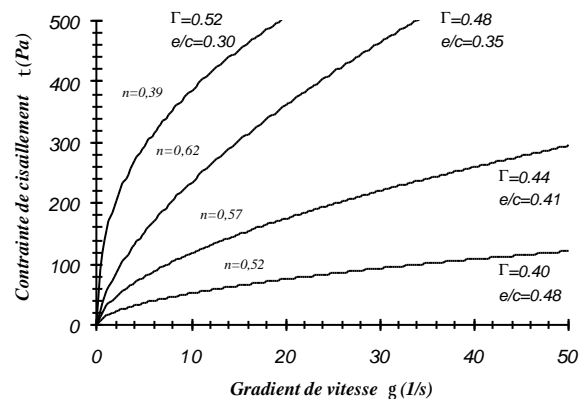


figure 8.5 - Courbes d'écoulement de pâtes pures de ciment non fluidifiées, sans et avec vibration.

TABLEAU 8.III

Paramétrage des courbes d'écoulement des pâtes de ciment
sans et avec vibration, avec l'équation d'Herschel-Bulkley ($t = t_{o,d} + k \cdot \dot{g}^n$)

Code	G	E/L	adjuvant	Sans vibration			Avec vibration			Consistance		
				t _{o,d}	k	n	t _{o,d}	k	n			
Témoin												
T-0-0a	0,40	0,484	non		22,4	4,439	0,550	0,0	15,975	0,520	crémeux ne s'écoule pas	
b	0,44	0,411			26,1	10,452	0,464	0,0	32,172	0,566		
c	0,48	0,349			42,3	26,319	0,426	0,0	56,546	0,619		
d	0,52	0,298			31,4	64,646	0,431	0,0	156,656	0,391		
T-1-1a	0,48	0,349	SP1	1%	8,7	1,688	0,984	0,0	1,544	1,055	très fluide	
b	0,51	0,310				32,7	4,351	0,950	0,0	7,756	0,826	
c	0,53	0,286				92,9	5,644	0,871	0,0	33,835	0,550	
d	0,55	0,264				262,0	7,689	0,934	0,0	131,044	0,443	
e	0,56	0,253				294,0	67,088	0,482	0,0	319,958	0,437	
f	0,57	0,243				418,0	150,167	0,758	0,0	430,774	0,476	presque solide
T-1-2a	0,53	0,286	SP1	2%	8,3	1,495	1,175	0,0	1,226	1,271	très fluide	
b	0,55	0,264				25,0	2,050	1,144	0,0	2,483	1,166	
c	0,57	0,243				65,0	8,096	0,963	0,0	8,105	1,094	
d	0,59	0,224				630,0	15,896	0,945	0,0	62,492	1,012	peu fluide
T-1-3a	0,55	0,264	SP1	3%	0,0	3,353	1,091	0,0	0,546	1,595	fluide visqueux	
b	0,57	0,243				5,0	9,470	0,979	0,0	1,455	1,609	
c	0,58	0,234				19,4	10,503	1,101	0,0	3,398	1,698	visqueux
d	0,59	0,224				67,5	32,310	0,898	0,0	6,985	1,595	
e	0,60	0,215				351,7	50,632	0,929	0,0	19,414	1,450	très collant
T-1-6a	0,57	0,243	SP1	6%	9,9	2,045	1,169	0,0	1,522	1,317	très fluide	
b	0,59	0,224				12,7	6,741	1,212	0,0	5,768	1,349	
c	0,60	0,215				34,0	15,582	1,149	0,0	10,173	1,458	
d	0,613	0,204				80,0	19,952	1,299	0,0	10,112	1,555	très visqueux
T-4-3a	0,58	0,234	SP4	3	39,6	0,407	1,357	0,0	1,054	1,107	fluide, fige	
b	0,59	0,224				58,5	0,384	1,486	0,0	1,954	1,028	crémeux
c	0,61	0,206				88,0	0,518	1,666	0,0	3,276	1,115	fluide, visqueux
d	0,63	0,190				113,0	1,379	1,469	0,0	6,323	1,048	Fluide, collant
e	0,64	0,181				177,4	2,251	1,327	0,0	10,993	1,028	fluide, très collant
Fumée de silice (10 et 25%)												
FS10-1-3a	0,52	0,306	SP1	3%	5,6	1,902	1,162	0,0	1,278	1,278	très fluide	
b	0,54	0,283				12,6	2,266	1,145	0,0	2,525	1,159	
c	0,55	0,272				20,0	3,869	1,189	0,0	2,613	1,343	
d	0,57	0,250				80,0	10,062	1,030	0,0	9,177	1,227	peu visqueux
FS25-1-3a	0,46	0,406	SP1	3%	8,0	2,182	1,034	0,0	1,611	1,120	fluide	
b	0,48	0,375				25,0	2,313	1,008	0,0	4,856	0,879	
c	0,515	0,326				54,0	3,220	0,913	0,0	8,428	0,749	
d	0,52	0,319				67,0	3,165	0,953	0,0	11,070	0,676	
e	0,55	0,283				162,0	3,375	0,994	0,0	19,487	0,763	très peu visqueux
Métakaolin (10 et 25%)												
MK10-1-3a	0,55	0,269	SP1	3%	6,6	1,565	1,496	0,0	0,632	1,762	très fluide	
b	0,57	0,248				12,7	7,466	1,339	0,0	1,884	1,903	
c	0,59	0,228				184,0	18,882	1,209	0,0	15,852	1,515	collant
MK25-1-3a	0,52	0,312	SP1	3%	7,0	0,880	1,531	0,0	0,219	2,145	collant	
b	0,54	0,288				16,7	2,751	1,543	0,0	1,176	1,938	
c	0,55	0,277				24,0	4,230	1,501	0,0	1,276	1,999	
d	0,564	0,261				123,0	27,903	1,135	0,0	10,026	1,808	très visqueux
Cendres micronisées (10 et 25%)												
CM10-1-3a	0,58	0,238	SP1	3%	4,0	2,363	1,186	0,0	1,255	1,478	fluide, visqueux	
b	0,60	0,219				22,0	7,827	1,152	0,0	5,262	1,314	
c	0,62	0,201				145,0	16,526	1,079	0,0	15,355	1,213	très collant
CM25-1-3a	0,60	0,224	SP1	3%	5,8	1,005	1,352	0,0	0,716	1,465	très fluide	
b	0,63	0,197				10,0	7,687	1,281	0,0	3,290	1,672	
c	0,65	0,181				194,0	20,079	1,230	0,0	12,398	1,672	très collant
Quartz broyé (25%)												
Qtz25-1-3a	0,58	0,244	SP1	3%	8,7	0,851	1,500	0,0	0,406	1,771	très fluide	
b	0,60	0,224				13,7	2,340	1,587	0,0	1,592	1,781	
c	0,62	0,206				55,0	9,390	1,474	0,0	4,611	1,730	fluide, visqueux

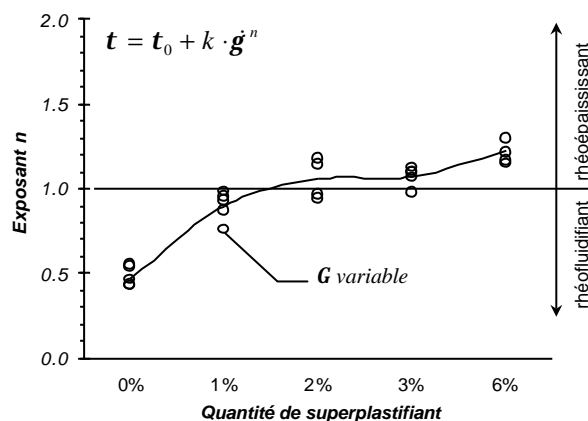
3.1.2 Pâtes pures de ciment adjuvantées

L'ajout d'adjuvants, dans les pâtes pures de ciment, entraîne des modifications importantes des paramètres rhéologiques, notamment une baisse du seuil de cisaillement et de la viscosité apparente. L'allure des courbes d'écoulement est également transformée par la présence du superplastifiant.

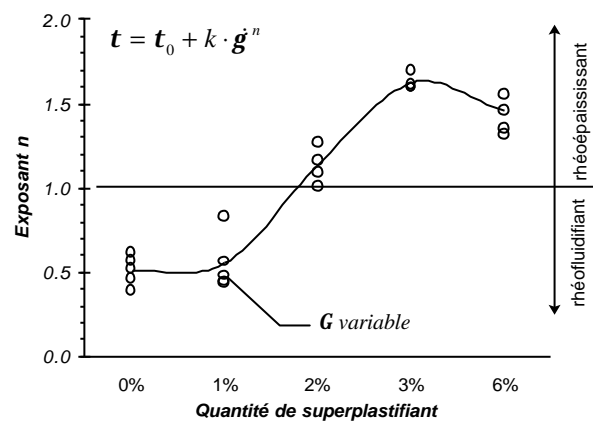
Ainsi, comme le montre la *figure 8.6a et b*, qui illustre la variation de l'exposant n de l'équation d'ajustement des courbes d'écoulement (Herschel-Bulkley), les pâtes passent graduellement, lorsqu'on incorpore des doses croissantes de superplastifiant (SP1), d'un comportement rhéofluidifiant (traduit par une valeur $n < 1$) à un comportement rhéoépaississant ($n > 1$). Cette évolution du comportement est observée pour des mélanges sans (*figure 8.6a*) et avec vibration (*figure 8.6b*).

La dispersion observée sur les valeurs de n , pour chaque teneur en superplastifiant, est causée par les différences importantes des teneurs en eau des mélanges, correspondant, pour chaque dosage en adjuvant, au passage d'un coulis fluide à une pâte viscoplastique. Étant donné la précision des résultats, il semble pour l'instant difficile d'établir une relation entre la valeur de l'exposant n et la teneur en eau des mélanges.

(a) sans vibration



(b) avec vibration



(c) évolution des courbes d'écoulement de pâtes vibrées avec l'ajout croissant de superplastifiant (SP1)

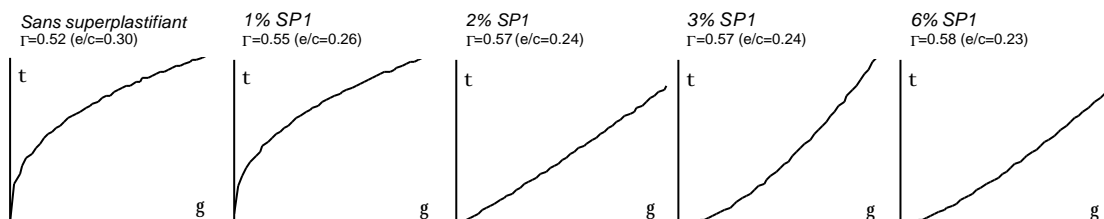


figure 8.6 – Effet de la quantité de superplastifiant (SP1) sur l'allure des courbes d'écoulement et sur le comportement rhéologique des pâtes pures de ciment.

La figure 8.6c montre une série de graphes illustrant la variation de l'allure des courbes d'écoulement des pâtes vibrées ayant des viscosités apparentes semblables à $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$. Le changement de comportement, pour ce superplastifiant, s'effectue entre 1 et 2%. On y note également l'effet réducteur d'eau du superplastifiant : pour des viscosités apparentes semblables, il y a diminution de la quantité d'eau nécessaire.

Le même type de comportement peut être observé dans le cas des autres superplastifiants étudiés, l'intensité et le niveau d'apparition variant en fonction du type d'adjuvant et de son efficacité à disperser les particules de ciment (figure 8.7 et tableau 8.IV).

Pour la plupart des pâtes pures adjuvantées, on observe un effet important de la vibration sur le phénomène de rhéoépaississement. En effet, même si elle ne modifie pas fondamentalement le comportement des pâtes (l'allure des courbes de la figure 8.6a et b est semblable et, comme montré précédemment, elle a peu d'influence lorsqu'elle est utilisée seule (§ 3.1.1)), son couplage au superplastifiant tend à accentuer l'intensité du phénomène de rhéoépaississement.

Comme le montre le tableau 8.IV, le phénomène est particulièrement marqué pour les mélanges vibrés contenant un superplastifiant réputé agir par effet électrostatique (SP1, SP2, SP3 et SP5). Ce résultat pourrait aller dans le sens des explications proposées par la théorie de la transition ordre-désordre, les vibrations entraînant un désordre dans la suspension.

Le superplastifiant SP4, qui agit par effet stérique, tend, dans le cas de nos suspensions, à entraîner l'effet inverse, la vibration provoquant l'apparition d'un comportement presque newtonien.

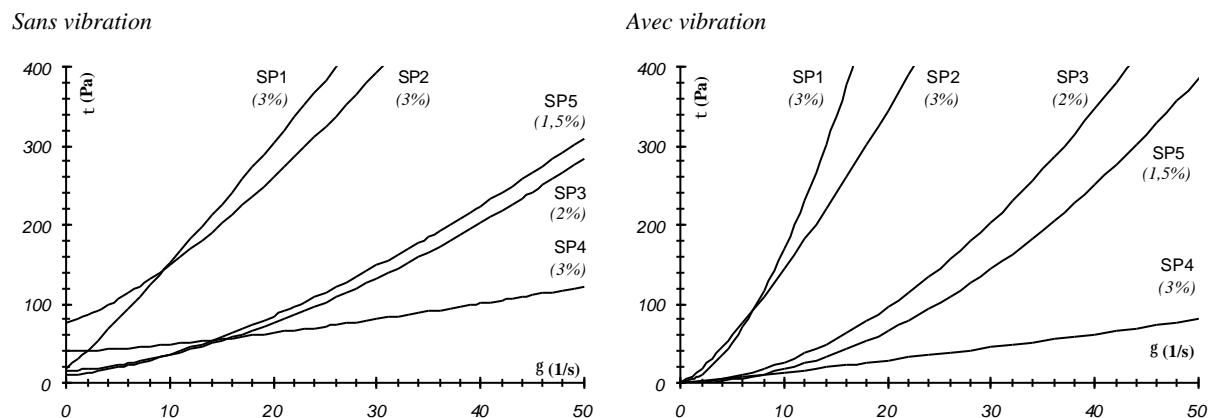


figure 8.7 - Effet du type de superplastifiant sur l'allure des courbes d'écoulement des pâtes pures de ciment ($G=0,58$; $E/C=0,23$).

3.2 Effet des additions minérales et de la vibration

Comme le montre la figure 8.8 pour le quartz (Qtz) et le métakaolin (MK), l'utilisation de fines minérales (et de vibration) dans les pâtes de ciment non adjuvantées n'entraîne pas de modification du comportement rhéologique des mélanges, qui demeure rhéofluidifiant.

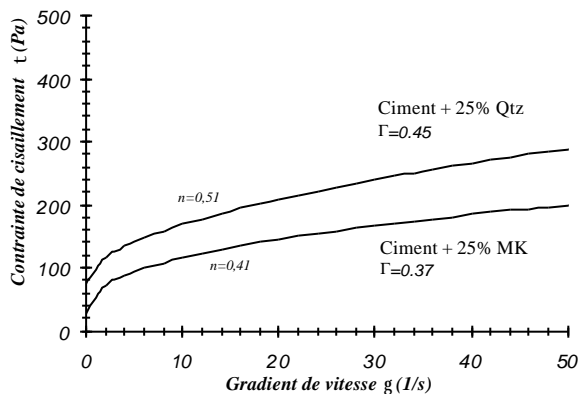
TABLEAU 8.IV

Influence de la nature du superplastifiant
sur la valeur de l'exposant n ($G=0,58$)

	SP1	SP2	SP3	SP4	SP5
Pâtes non vibrées	1,1	1,3	1,6	1,4	1,5
Pâtes vibrées	1,7	1,3	1,9	1,1	1,9

Comme c'est le cas pour les suspensions de ciment et d'eau, ce comportement est probablement causé par l'état floculé de la pâte et la faible concentration volumique qui en découle.

Sans vibration



Avec vibration

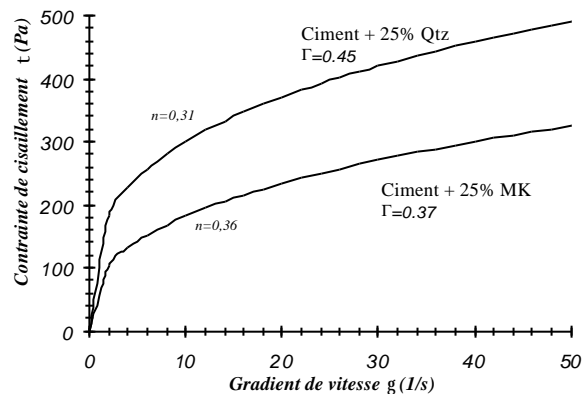


figure 8.8 – Courbes d'écoulement de pâtes de ciment non fluidifiées, sans et avec vibration, contenant 25% d'addition (quartz et métakaolin).

3.3 Effet du couplage additions minérales – superplastifiants

Des modifications importantes sont observées lors de l'utilisation d'adjuvants dans des pâtes additionnées de fines minérales. La figure 8.9 montre l'évolution de l'exposant n caractérisant l'aspect rhéoépaississant ou rhéofluidifiant de la suspension ciment-fine-adjuvant. En fonction de la fine minérale utilisée, on assiste à une amplification (métakaolin, quartz) ou une atténuation (menant même à la disparition dans le cas de la fumée de silice) du comportement rhéoépaississant.

Les couplages ciment-fine-adjuvant, qui sont d'ailleurs les cas les plus susceptibles de se présenter dans la réalité des bétons modernes, se font donc avec apparition d'interactions significatives, en ce sens que le comportement ne résulte pas d'une simple additivité des deux comportements de base (addition minérale pour l'un, superplastifiant pour l'autre).

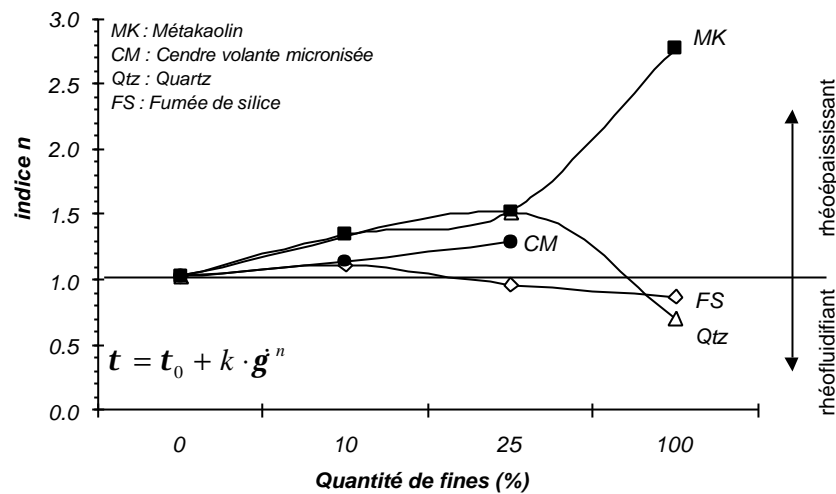
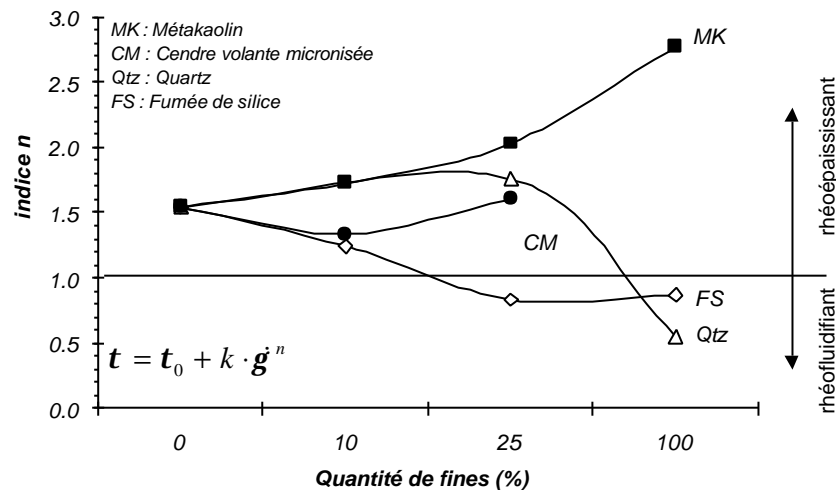
Sans vibration**Avec vibration**

figure 8.9 - Évolution du comportement rhéologique de suspensions fluidifiées (E/L variables; 3% SP1) de fines minérales et/ou de ciment

3.4 Suspensions de fines minérales pures, sans et avec superplastifiant

Nous avons complété l'étude des suspensions en étudiant les conditions aux limites sur des mélanges contenant uniquement les fines minérales en milieu aqueux.

La figure 8.10 montre les courbes d'écoulement de ces suspensions des différentes fines minérales étudiées (la valeur de l'exposant n est reportée sur la figure 8.9 et sur la figure 8.11). Les comportements observés sur les suspensions sont variables, en fonction de paramètres tels que la nature et les propriétés physico-chimiques de la fine, ainsi que les propriétés de la solution interstitielle (pH, force ionique et présence de dispersant). Trois cas se sont présentés.

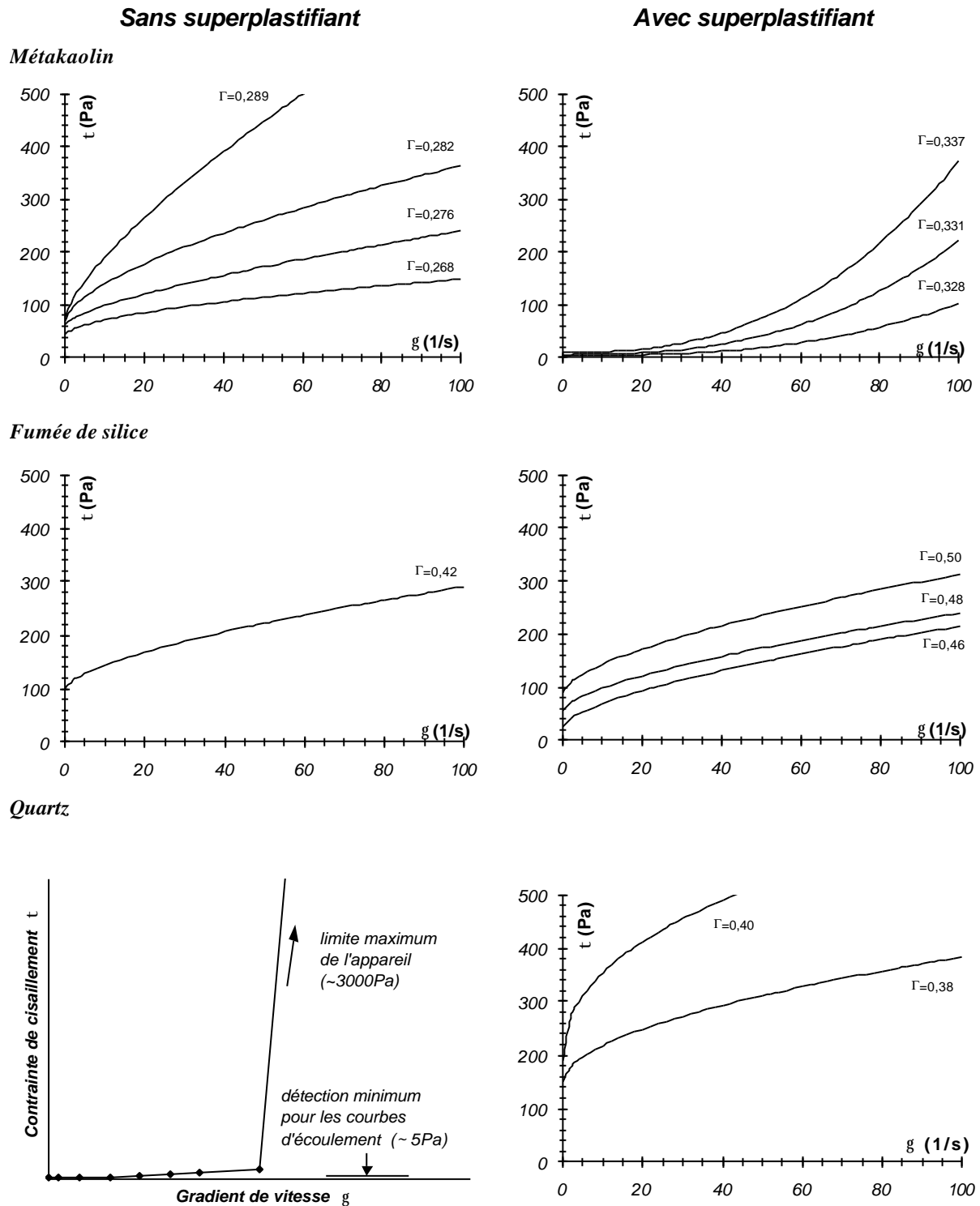


figure 8.10 – Courbes d'écoulement sans vibration de suspensions de fines minérales sans et avec la présence d'un superplastifiant (SP1, en phase liquide).

3.4.1 Fines ayant un comportement rhéofluidifiant

Une des fines étudiées, la fumée de silice, a présenté un comportement rhéofluidifiant, avec ou sans la présence d'un superplastifiant. Cette fine est composée d'une majorité de particules sphériques, mais cette propriété n'est pas une condition suffisante pour justifier l'absence de rhéoépaississement, puisque beaucoup de particules sphériques présentent ce comportement (voir *tableau 8.VI de l'annexe 1* en fin de chapitre).

3.4.2 Fines ayant naturellement un comportement rhéoépaississant

Parmi les produits utilisés, le quartz broyé est le seul matériau à présenter, sans adjuvant, à pH normal et pour une solution aqueuse interstitielle de faible force ionique, un comportement rhéoépaississant. Ce comportement a déjà été observé par plusieurs auteurs (voir *tableau 8.I et annexe 1* en fin de chapitre).

La courbe d'écoulement de telles suspensions est difficile à réaliser, le comportement étant très intense et son apparition subite. De plus, il se produit souvent une fracture de la suspension pour des gradients de vitesse au-dessus du gradient critique. La courbe type de la *figure 8.10* montre qu'une faible élévation du gradient de vitesse entraîne une hausse importante de la contrainte de cisaillement.

L'ajout d'un superplastifiant en phase liquide modifie de façon spectaculaire le comportement de la poudre, qui devient rhéofluidifiant.

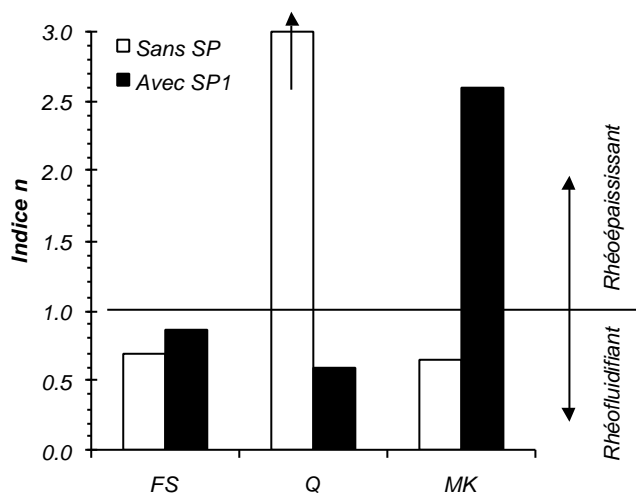


figure 8.11 – Influence de l'addition de 3% de superplastifiant (SP1) sur le comportement rhéologique de suspensions aqueuses de fines minérales, non vibrées (traduite par la variation de l'exposant n).

3.4.3 Fines ayant artificiellement un comportement rhéoépaississant

À l'inverse du quartz broyé, le métakaolin a un comportement rhéofluidifiant lorsqu'il est mélangé à de l'eau, mais l'ajout d'un superplastifiant lui confère un comportement rhéoépaississant.

Les comportements observés sur les suspensions aqueuses de fines minérales pures sont résumés au *tableau 8.V*.

Comme le montre la *figure 8.9*, les pâtes de ciment fluidifiées et additionnées d'une certaine quantité de fines présentent des comportements intermédiaires entre celui de la pâte de ciment pure et de l'addition pure. Ces mélanges de fines minérales, d'eau et de superplastifiant permettent d'expliquer le comportement des pâtes de ciment additionnées (§ 4.3).

TABLEAU 8.V

Comportement des suspensions de fines minérales avec et sans la présence de superplastifiant (*SP1*)

<i>Suspension aqueuse de</i>	<i>Fumée de silice</i>	<i>Quartz</i>	<i>Métakaolin</i>
<i>Sans superplastifiant</i>	Rhéofluidifiant	Rhéoépaississant	Rhéofluidifiant
<i>Avec superplastifiant</i>	Rhéofluidifiant	Rhéofluidifiant	Rhéoépaississant

4. Discussion

4.1 Existence du comportement rhéoépaississant dans les pâtes de ciment

Des objections ont été émises dans le passé [Tattersall et Banfill (1983), p.267] quant à l'apparition du comportement rhéoépaississant dans les pâtes de ciment, le principal argument reposant sur la remise en question de la validité des résultats obtenus avec l'appareil utilisé par les auteurs concernés [Jones et al (1977)].

Afin d'éviter ce type d'objections, nous avons effectué une vérification de nos résultats, avec une autre configuration (cylindre coaxiaux), éventuellement moins performante mais plus habituelle. Les résultats obtenus (§ 2.4.3.3, *chapitre 5*: pâte de ciment avec *SP5*) montrent clairement l'existence du rhéoépaississement, ce qui nous permet d'affirmer que le comportement observé sur les pâtes de ciment n'est pas un artéfact expérimental.

4.2 Effet des superplastifiants sur le rhéoépaississement

4.2.1 Comportement engendré par l'utilisation d'un superplastifiant

Nos expériences ont établi qu'une pâte de ciment (sans ou avec des additions) ne manifeste un comportement rhéoépaississant que si elle a été adjuvantée par un superplastifiant. L'introduction de superplastifiant est une condition nécessaire, mais pas toujours suffisante (les pâtes renfermant de la fumée de silice conservent un comportement rhéofluidifiant).

Le comportement peut avoir deux origines. Il peut s'agir d'une conséquence liée à la fonction dispersante du produit, ou encore d'un effet dû à sa seule présence en tant que constituant physique de la pâte.

(a) Conséquences de la fonction dispersante des superplastifiants

Les conséquences directes de l'emploi d'un superplastifiant dans une matrice cimentaire sont bien connues : effet fluidifiant ou réducteur d'eau causé par la défloculation des grains de ciment.

Ces phénomènes représentent également les conditions nécessaires à l'apparition du rhéoépaississement. La variation progressive du comportement, entre la pâte sans et avec superplastifiant, serait donc liée à une défloculation des grains de ciment, entraînant une augmentation de la concentration volumique du mélange (effet réducteur d'eau) mais surtout l'apparition de charges de même signe sur la surface des particules. L'absence de gradient critique pourrait être due à la polydispersité du ciment.

(b) Effet de la présence physique du produit

L'effet des dispersants est toujours négligé dans l'interprétation du phénomène de rhéoépaississement. En effet, les deux théories microstructurales énoncées précédemment (§ 2.3) ne considèrent que l'effet physique des particules solides constituant la suspension.

Or, le cas des superplastifiants pourrait être particulier, surtout à cause de sa nature. En effet, ces matériaux ne sont pas dissous dans l'eau (comme c'est le cas pour certains dispersants tel l'hexamétaphosphate de sodium), mais présents à l'état de chaînes polymériques plus ou moins longues s'adsorbant sur les particules en suspension.

Il devient donc possible d'émettre certaines hypothèses, s'appuyant sur une approche phénoménologique, et qui supposent que le superplastifiant, en tant que matériau, peut influencer directement sur le rhéoépaississement, indépendamment de son rôle de dispersant :

- *effet d'enchevêtrement*

création d'un désordre autour des particules, causé par l'augmentation des forces hydrodynamiques pour de forts gradients de vitesse, et menant à l'emprisonnement des particules dans les chaînes polymériques, comme ce peut être le cas pour les floculants organiques utilisés par exemple dans le traitement des eaux.

- *effet de désorption du superplastifiant*

l'intensité des forces hydrodynamiques pourrait, si ces dernières sont assez importantes, entraîner une désorption locale ou généralisée des molécules de superplastifiant. L'effet obtenu serait alors double : d'une part, une augmentation de la viscosité de la solution interstitielle, due à l'excédent de superplastifiant ; d'autre part, l'apparition d'une floculation localisée de particules sur lesquelles le dispersant n'a plus d'effet. Cette hypothèse suppose que l'énergie mécanique mise en jeux lors du cisaillement soit supérieure à celle liée aux forces d'adsorption des superplastifiants, ce qui reste pour l'instant difficile à vérifier (quoique probable selon certaines sources [Legrand (1999)]).

Dans les deux cas, le blocage de l'écoulement pourrait être obtenu suite à la formation de structures solides.

Quoique ce type d'hypothèse reste à prouver, il pourrait quand même s'agir d'un début d'explication d'ordre phénoménologique, jusqu'alors rarement rencontrée.

4.2.2 Effet de la nature du superplastifiant

Les différents essais semblent montrer, *a priori*, que l'effet du superplastifiant sur le comportement rhéoépaississant est proportionnel à son efficacité à disperser les particules solides. Par contre, il est pour l'instant prématuré, avant d'avoir effectué des essais supplémentaires, d'émettre des hypothèses quant à l'influence du type de produit ou de son mode d'action dispersant sur le phénomène de rhéoépaississement.

4.3 Effet des additions minérales sur le rhéoépaississement

4.3.1 Comportement engendré par l'utilisation des fines

L'analyse des courbes d'écoulement montre qu'aucune des fines minérales étudiées, lorsqu'elle est introduite dans une pâte de ciment en l'absence de superplastifiant, ne provoque un rhéoépaississement. Elles n'ont qu'un effet d'amplification ou d'atténuation du phénomène, les comportements observés étant des cas intermédiaires entre la pâte de ciment pure et l'addition pure.

Le comportement des fines minérales gâchées seules avec de l'eau (sans et avec fluidifiant) permet de comprendre cette situation.

(a) fines ayant un comportement rhéofluidifiant

La fumée de silice utilisée pour nos essais présente un comportement rhéofluidifiant et son utilisation dans les pâtes de ciment adjuvantées entraîne une atténuation du rhéoépaississement. En effet, ces dernières passent graduellement d'un comportement rhéoépaississement (avec *SP* mais sans *FS*) à un comportement rhéofluidifiant, avec ou sans la présence de vibrations.

On peut être tenté de relier cette fonction rhéofluidifiante de la fumée de silice à la forme sphérique des particules, mais les données de la littérature montrent de nombreux exemples de poudres de grains sphériques qui ont, au contraire, un comportement rhéoépaississant.

Une autre cause, plus plausible, expliquant le comportement rhéofluidifiant est l'état floculé des particules en suspension. En effet, il a été dit précédemment qu'une des conditions nécessaire à l'apparition du rhéoépaississement est que la suspension soit dans un état dispersé, ce qui suppose que les particules se repoussent les unes des autres. Or, cette condition n'est pas toujours respectée dans notre cas, ceci pour deux principales raisons.

- 1) La première raison concerne l'état des charges de surface des particules, entraînant pour ces fines une agglomération naturelle des particules. Ainsi, comme c'est le cas pour les grains de ciment en suspension aqueuse, certains matériaux présentent, en fonction du pH et de la force ionique de la solution interstitielle, un état de charge où la suspension est floculée (charges de signes opposés ou point de charge nulle).

Même l'emploi d'un superplastifiant ne permet pas de modifier le comportement rhéologique de la suspension. Cette absence d'effet pourrait être causée par le manque d'affinité du superplastifiant avec les particules d'addition. En effet, il est généralement admis que l'adsorption de polymères chargés négativement se fait par l'intermédiaire de cations Ca^{2+} , permettant de faire la jonction avec la surface des particules (Buil et al (1986)). La quantité de polymère adsorbé est d'autant plus grande que la masse moléculaire du polymère est élevée et qu'il y a plus d'ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle.

Il est donc nécessaire d'être en milieu ionisé, ce qui n'est pas le cas pour les suspensions d'additions pures. On aurait pu s'attendre à ce que le comportement de la fumée de silice soit différent dans une suspension contenant des grains de ciment, c'est à dire en milieu où il y a une forte force ionique et présence d'ions Ca^{2+} en grande quantité. Les essais ont néanmoins montré que ce n'est pas le cas, puisque même utilisée en remplacement du ciment, la fumée de silice demeure rhéofluidifiante.

- 2) La deuxième raison est associée à l'agglomération artificielle des particules élémentaires de l'addition : l'exemple le plus courant est celui de la fumée de silice, qui est la plupart du temps densifiée et qui ne subit ensuite qu'une dispersion partielle pendant le malaxage - agglomérations résiduelles visibles à l'œil nu - même en présence de superplastifiant.

C'est ce que confirme l'analyse au granulomètre laser d'une fumée de silice agglomérée, même dans le cas où l'addition est soumise à l'action d'un dispersant et d'ultrasons (figure 8.12). Cette remarque rejoint les observations déjà faites par d'autres auteurs (par exemple Buil et al. (1986) ou Yonezawa et al. (1992)).

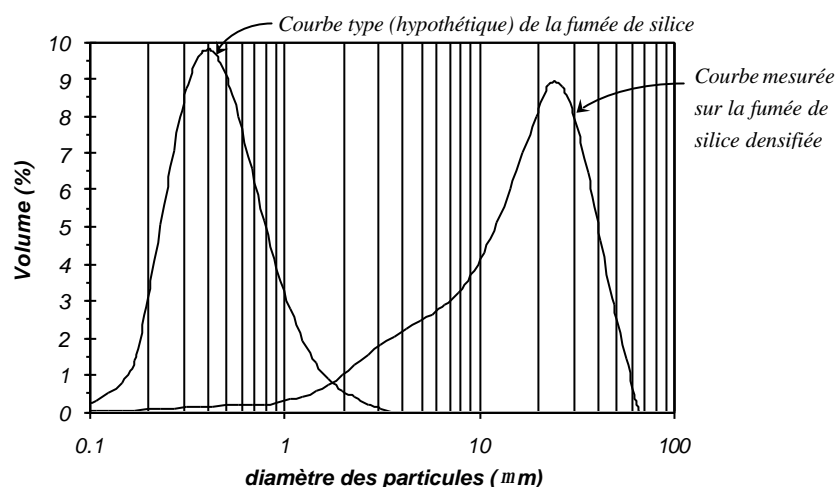


figure 8.12 – Granularité de la fumée de silice utilisée pour les essais de rhéologie, obtenue par granulométrie laser. Ajout d'un dispersant et utilisation d'ultrasons.

(b) fines ayant naturellement un comportement rhéoépaississant

Parmi les produits utilisés, le quartz broyé est le seul matériau à présenter, à pH neutre et pour une solution aqueuse interstitielle de faible force ionique, un comportement rhéoépaississant. Ce dernier est probablement lié à l'état défloculé de la suspension, les particules étant dominées par les forces de répulsion : il est également influencé par la forme des particules ainsi que par leur faible étendue granulaire (0,4 à 10 μ m).

L'état défloculé des suspensions quartzeuses est facilité par l'absence d'ions et par le pH de la solution interstitielle (aux alentours de 7), conditions pour lesquelles les charges négatives sont prédominantes [Hoarau et al (1992)]. Pour un pH plus faible (point de charge nul à pH=2) ou pour les solutions où la force ionique est élevée, les suspensions sont alors dans un état floculé [Farrow et al (1989)].

Ce dernier cas se produit en présence d'une solution ionisée (par exemple grâce à l'ajout de NaCl). Pour ce type de suspension, on assiste à des modifications importantes de comportement, les ions en solution entraînant un changement d'état du mélange. Nous avons effectivement constaté que le mélange passe alors d'un comportement rhéoépaississant à un comportement rhéofluidifiant, accompagné aussi d'une baisse de maniabilité et d'une augmentation importante du seuil de cisaillement. Ce phénomène, causé par une floculation des particules, est lié au mécanisme de compression de la double couche. Les ions Na⁺ ajoutés à la suspension s'adsorbent sur le quartz chargé négativement, d'où un écrantage des charges et une diminution des forces électrostatiques de répulsion [Hoarau (1992)].

Paradoxalement (en apparence du moins), l'ajout de superplastifiant sous forme liquide provoque le même phénomène : une baisse de maniabilité et le passage d'un comportement rhéoépaississant à un comportement rhéofluidifiant. L'ionisation du polymère en est probablement la cause. Notons que lorsque le superplastifiant est utilisé en extrait sec, l'absence d'ions permet à la suspension de garder son comportement rhéoépaississant (jusqu'à l'ionisation du superplastifiant).

(c) fines ayant artificiellement un comportement rhéoépaississant

À l'inverse du quartz broyé, le métakaolin a un comportement rhéofluidifiant lorsqu'il est mélangé à de l'eau, mais l'ajout d'un superplastifiant lui confère un comportement rhéoépaississant (figure 8.10).

Lorsque cette fine est mélangée à de l'eau déminéralisée, l'état de charge des particules est tel que : la suspension est floculée et le superplastifiant a une affinité pour les particules de métakaolin.

L'utilisation d'un adjuvant permet de défloculer les particules de métakaolin, entraînant l'apparition de rhéoépaississement. La forme des grains et la faible étendue granulaire explique probablement l'apparition brusque et l'importance du comportement.

Lorsque le superplastifiant est ajouté en excès, il entraîne une floculation du métakaolin et à nouveau l'apparition d'un comportement fluidifiant. Ce phénomène est accompagné d'une perte de maniabilité. On obtient alors l'effet inverse de celui recherché au départ.

4.3.2 Effets des propriétés physico-chimiques des fines

(a) Effet de la forme des particules

On ne constate pas de tendance à l'obtention du comportement rhéoépaississant dans le cas des particules sphériques, celui-ci ayant surtout été observé dans le cas des particules de forme irrégulière.

(b) Effet de la composition

Cet effet se manifeste par l'intermédiaire de l'état de surface des particules, comme on l'a montré à la section précédente.

(c) Effet de la finesse

La finesse des produits cimentaires est suffisante ($<100\mu\text{m}$) pour qu'il y ait apparition du comportement rhéoépaississant. L'étendue granulaire semble avoir un rôle important sur le caractère plus ou moins prononcé du phénomène.

4.3.3 Bilan de l'effet des fines minérales

Il est variable selon que les fines sont employées avec ou sans adjuvant.

(a) Comportement rhéologique des suspensions non adjuvantées

Dans le cas des fines rhéofluidifiantes, les additions n'ont pas *a priori* la capacité de défloculer les grains de ciment : le mélange a donc un comportement rhéofluidifiant dans le cas de la fumée de silice, des cendres micronisées et du métakaolin.

Pour ce qui est du quartz broyé, même s'il est lui-même rhéoépaississant, il conduit également, lorsqu'il est associé au ciment, à un mélange ayant un comportement rhéofluidifiant.

(b) Comportement rhéologique des suspensions adjuvantées

C'est la situation la plus fréquente, correspondant aux formulations de bétons modernes. La présence d'adjuvant confère à ces pâtes un comportement rhéoépaississant, à l'exception de la fumée de silice, où l'on observe un comportement pratiquement binghamien à tendance rhéofluidifiante.

5. Conclusion

L'émergence de matériaux « nouveaux » a réuni les conditions nécessaires à l'apparition du phénomène de rhéoépaississement dans les matrices cimentaires. C'est essentiellement l'utilisation des superplastifiants qui, grâce à leur action défloculante (stérique ou électrostatique), a permis d'individualiser les grains de ciment et de diminuer la teneur en eau des suspensions : les suspensions obtenues sont alors dispersées et concentrées.

L'influence des additions minérales les plus courantes sur le comportement rhéologique des pâtes reste secondaire, puisque le seul cas où elles entraînent une inversion de ce comportement est celui de la fumée de silice dans les pâtes adjuvantées. L'emploi des autres additions ne semble qu'atténuer ou accentuer le rhéoépaississement.

Il en est de même pour la vibration, qui agit par des mécanismes très différents de ceux des superplastifiants (même si le but recherché est semblable), puisqu'elle n'altère pas le comportement des pâtes.

6. Références

- Barnes, H.A. (1989) « Shear-thickening ('dilatancy') in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids », *Journal of Rheology*, **33**, 2, p.329-366.
- Beazley K. (1965) *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **64**, 11, p.531-548.
- Bender J.W. and Wagner N.J. (1995) « Optical Measurements of the Contributions of Colloidal Forces to the Rheology of Concentrated Suspensions », *Journal of Colloid and Interface Science*, **172**, pp.171-184.
- Bender J.W. and Wagner N.J. (1996) « Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions », *Journal of Rheology*, **40** (5), pp.899-916.
- Bergstrom L. (1998) « Shear thinning and shear thickening of concentrated ceramic suspensions », *Colloids and Surfaces - A - Physicochemical and Engineering Aspects*, **133** (1), pp.151-155.
- Boersma W.H., Laven J. and Stein H.N. (1990) « Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions », *AIChE Journal*, **36** (3), pp.321-332.
- Boersma W.H., Baets P.J.M., Laven J. and Stein H.N. (1991) « Time-dependent behavior and wall slip in concentrated shear thickening dispersions », *Journal of rheology* **35** (6), pp.1093-1120.
- Boersma W.H., Laven J. and Stein H.N. (1992) « Viscoelastic properties of concentrated shear-thickening dispersions », *Journal of colloid and interface science*, **149** (1), pp.10-22.
- Boersma W.H., Laven J. and Stein H.N. (1995) « Computer simulations of shear thickening of concentrated dispersions », *Journal of Rheology*, **39** (5), pp.841-860.
- Borgesson L. and Fredriksson (1990) « Influence of vibrations on the rheological properties of cement », in *Proceedings of the International Conference of the University of Liverpool*, edited by P.F.G. Banfill, Marsh 16-29, pp.313-322.
- Bossis G. and Brady J.F. (1989) « The Rheology of Brownian Suspensions », *Journal of Chemical Physics*, **91**, pp.1866-1874.
- Brady J.F. and Bossis G. (1985) « The Rheology of Concentrated Suspensions of Spheres in Simple Shear Flow by Numerical Simulation », *Journal of fluid Mechanics*, **155**, pp.105-129.
- Brady J.F. and Bossis G. (1988) « Stokesian Dynamics », *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **20**, pp.111-157.
- Buil M., Witier P., de Larrard F., Detrez M. and Paillere A.M. (1996) « Physicochemical Mechanism of the Action of the Naphthalene Sulfonate Based Superplasticizers on Silica Fume Concretes », in *Proceedings of the Second CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Madrid, Spain, SP 91-46, pp.959-971.
- Chaffey C.E. (1977) « Mechanisms and equations for shear thinning and thickening in dispersions », *Colloid & Polymer Science*, **255**, pp.691-698.
- Chow M.K. and Zukoski C.F. (1995) « Gap size and shear history dependencies in shear thickening of a suspension ordered at rest », *Journal of Rheology*, **39**, pp.15-32.
- Clarke B. (1967) « Rheology of Coarse Settling Suspensions », *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **45**, pp.251-256.
- Collins E.A., Hoffmann D.J. and Soni P.L. (1979) « Rheology of PVC Dispersions - I. Effect of Particle Size and Particle Size Distribution », *Journal of colloid and interface science*, **71** (1), pp.21-29.
- Couarraze G. and Grossiord J.L. (1983) *Initiation à la Rhéologie*, Lavoisier, Paris.

- Curcio F. and De Angelis B.A. (1998) « Dilatant behavior of superplasticized cement pastes containing metakaolin », *Cement & Concrete Research*, **28** (5), p.629-634.
- D'Haene P., Mewis J. and Fuller G.G. (1993) « Scattering dichroism measurements of flow-induced structure of a shear thickening suspension », *Journal of colloid and interface science*, **156** (2), pp.350-358.
- Dougherty T.H. (1948) *J. Chem. Educ.*, **25**, p.482.
- Efremov I.F., Lukashenko G.M. and Terent'eva E.A. (1979) « Dilatancy of colloidal structures », *Kolloid Journal*, **42** (5), pp.728-733.
- Farrow J.B., Horsley R.R., Meagher L. and Warren L.J. (1989) « Effect of alkali and alkaline earth cations on the rheology of concentrated quartz suspensions », *Journal of Rheology*, **33** (8), pp.1213-1230.
- Freundlich H. and Jones A.D. (1936) *J. Chem. Phys.*, **40**, p.1217-1236.
- Freundlich H. and Roder H.L. (1938) « Dilatancy and its relation to thixotropy », *Transactions of the Faraday Society*, **34**, pp.308-316.
- Frith W.J., D'Haene P., Buscall R. and Mewis J. (1996) « Shear thickening in model suspensions of sterically stabilized particles », *Journal of Rheology*, **40** (4), pp.531-548.
- Griskey R.G., Nechrebecki D.G., Notheis P.J. and Balmer R.T. (1985) « Rheological and pipeline flow behavior of corn starch dispersions », *Journal of Rheology*, **29** (3), pp.349-360.
- Herschel W.M. and Bulkley R. (1926) Measurement of Consistency as Applied to Rubber-Benzene Solutions, *Proc. Amer. Soc. Testing Materials*, **26** (II), pp.621-634.
- Hoarau C., Guinot D. and Chappuis J. (1992) « Effets des ions sur le comportement rhéologique de suspensions concentrées de particules de silice dans l'eau », *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre*, **314** (11), pp.1111-1117.
- Hoffman R.L. (1972) « Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions - I. Observations of a flow instability », *Trans. Soc. Rheol.*, **16**, pp.155-173.
- Hoffman R.L. (1974) « Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions - II. Theory and Experimental Tests », *Journal of colloid and interface science*, **46** (3), pp.491-506.
- Hoffman R.L. (1998) « Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions », *Journal of Rheology*, **42** (1), pp.111-123.
- Jansma J.B. and Qutubuddin S. (1995) « Rheological behavior of concentrated calcium halophosphate suspensions », *Journal of Rheology*, **39** (1), pp.161-178.
- Jones T.E.R. and Taylor S. (1977) « A mathematical model for the flow curve of cement paste », *Magazine of Concrete Research*, **29** (101), p.207-212.
- Jouenne C.A. (1975) *Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux*, Editions Septima, Paris, p.420.
- Keller D.S. and Keller D.V. (1990) « An investigation of the shear thickening and antithixotropic behavior of concentrated coal-water dispersions », *Journal of Rheology*, **34** (8), pp.1267-1291.
- Keller D.S. and Keller D.V. (1991) « The effect of particle size distribution on the antithixotropic and shear thickening properties of coal-water dispersions », *Journal of Rheology*, **35** (8), pp. 1583-1607.
- Kumar P., Martin C.L. and Brown S. (1993) « Shear rate thickening flow behavior of semisolid slurries », *Metallurgical transactions. A, Physical metallurgy and materials science*, **24** (5), pp.1107-1116.
- Lazor J.T. (1965) *Mod. Plast.*, **42**, p.149.

- Legrand C. (1982) « La structure des suspensions de ciment », in *Le Béton Hydraulique*, Editions de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Legrand C. (1999) Conversation personnelle.
- Lin S.F. and Brodkey R.S. (1985) « Rheological properties of slurry fuels », *Journal of Rheology*, **29** (2), pp.147-175.
- Melrose J.R., Van Vliet J.H. and Ball R.C. (1996) « Continuous shear thickening and colloid surfaces », *Physical Review Letters*, **77** (22), pp.4660-4663.
- Metzner A.B. and Whitlock M. (1958) « Flow behavior of concentrated (dilatant) suspensions », *Trans. Soc. Rheol.*, **11**, pp.239-254.
- Morgan R.J. (1968) « A study of the phenomenon of rheological dilatancy in a aqueous pigment suspension », *Transactions of the Society of Rheology*, **12**, p.511.
- Odler I., Duckstein U. and Becker Th. (1978) « On the combined effect of water solubles lignosulfonates and carbonates on Portland cement and clinker pastes – 1. Physical properties », *Cement & Concrete Research*, **8** (4), p.469-480.
- Pal R. (1993) « Non-idealities in the rheological behaviour of suspensions », *Chemical Engineering Communications*, **121**, pp.81-97.
- Pal R. (1996) « Anomalous effects in the flow behaviour of oil-in-water emulsions », *The Chemical Engineering Journal*, **63**, pp.195-199.
- Pandey B.P. and Saraf D.N. (1982) « An Experimental Investigation in Rheological Behavior of Glass-Water Suspensions », *The Chemical Engineering Journal*, **24**, pp.61-69.
- Phung T. and Brady J.F. (1992) « Microstructured fluids: Structure, diffusion and rheology of colloidal dispersions », in *Slow Dynamics in Condensed Matter*, edited by K.Kawasaki, M.Tokuyama and T.Kawakatsu (AIP, Woodbury, NY), Vol. **256**, p.391.
- Powers T.C. (1968) *The properties of fresh concrete*, John Wiley & Sons.
- Quemada D. (1995) « Modélisation structurelle du comportement rhéo-épaississant des fluides complexes. Application aux dispersions colloïdales. », *Les Cahiers de rheologie*, **14** (1), pp.1-10.
- Quemada D. and Talbi-Boucenna I. (1996) « Effets rheoépaississants dans des suspensions concentrées de silice », *Les Cahiers de rheologie*, **15** (1), pp.245-251.
- Raghavan S.R. and Khan S.A. (1997) « Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear », *Journal of colloid and interface science*, **185** (1), pp.57-67.
- Rangnes P. and Palmgren O. (1971) « Particle size of poly(vinyl chloride) latices and rheology of poly(vinyl chloride) pastes », *Journal of Polymer Science - Part C*, **38**, pp.181-192.
- Reynolds, O. (1885) « On the dilatancy and Media Composed of Rigid Particles in Contact. », *Philos. Mag*, **8**, 20, pp.469-481.
- Roy D.M. and Asaga K. (1979) « Rheological properties of cement mixes : III. The effect of mixing procedures on viscometric properties of mixes containing superplasticizers », *Cement & Concrete Research*, **9** (6), p.731-739.
- Talbi-Boucenna I., Fenistein D. and Quemada D. (1995) « Effets de dilatace dans les suspensions concentrées de silice », *Les Cahiers de rheologie*, **14** (1), pp.21-30.
- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G. (1983) *The Rheology of Fresh Concrete*, Pitman, pp.254-305.
- Tattersall G.H. (1991) *Workability and Quality Control of Concrete*, Spon London.
- Todd W.D. (1952) *Fed. Paint Varnish Prod. Clubs*, **24**, p.98.
- Umeya K. and Kanno T. (1979) « Effect of flocculation on the dilatant flow for aqueous suspensions of titanium dioxides », *Journal of Rheology*, **23** (2), pp.123-140.

- Wagstaff I. and Chaffey C.E. (1977) « Shear Thinning and Thickening Rheology - I. Concentrated Acrylic Dispersions », *Journal of colloid and interface science*, **59** (1), pp.53-75.
- Watanabe H., Yao M.L., Yamagishi A., Osaki K., Shitata T., Niwa H. and Morishima Y. (1996) « Nonlinear rheological behavior of a concentrated spherical silica suspension », *Rheologica acta*, **35** (5), pp.433-445.
- Wolf C. and Russel C. (1992) « Sol-gel formation of zirconia : preparation, structure and rheology of sols », *Journal of materials science*, **27** (15), pp.3749-3755.
- Xu J. Jamieson A.M., Wang S.Q. and Qutubuddin S. (1996) « Shear thickening and time-dependent rheological behavior in aqueous polyacrylic ester dispersion », *Journal of colloid and interface science*, **182** (1), pp.172-178.
- Yonezawa T., Izumi I., Okono T., Sugimoto M., Shimono T. and Asakura E. (1992) « Reducing Viscosity of High Strength Concrete Using Silica Fume », in *Proceedings of the Fourth CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete*, Istanbul, Turkey, pp.765-780.
- Zupancic A., Lapasin R. and Zumer M. (1997a) « Rheological characterisation of shear thickening TiO_2 suspensions in low molecular polymer solution », *Progress in Organic Coatings*, **30** (1), pp.67-78.
- Zupancic A., Zumer M., Lapasin R., and Torriano G. (1997b) « Rheological properties of $\text{TiO}_2/\text{BaSO}_4$ suspensions in oscillatory and steady shear flow », *Progress in Organic Coatings*, **30** (1-2), pp.79-88.

Annexe 1 – Comportement rhéoépaississant

La page suivante contient un tableau détaillé décrivant les principales suspensions où on observe un comportement rhéoépaississant.

La liste des abréviations est donnée ci-dessous :

<i>Produits :</i>	PVC : polychlorure de vinyle	
	PS : polystyrène	
	PMMA : poly(méthyl) méthacrylate	
	PE : polyacrylic ester	
<i>Granularité :</i>	M : monodisperse	P : polydisperse
<i>Solvant :</i>	E : eau	EG : éthylène glycol
	G : glycérine	PG : polypropylène glycol
	DOP : dioctylphtalate	DDP : didodécylphtalate
	D : décalin	OC : produits organiques
	PO : polyéthylène oxyde	
<i>Agent dispersant :</i>	P : pyrophosphate de sodium	
	NS : naphtalène sulfonate	
	SD : sodium dodécylsulfate	
	S : surfactant non ionique	
	PAA : acide polyacrylic	
	AP : polyacrylate d'ammonium	
<i>Appareil :</i>	C : capillaire	
	CP : cône-plan	
	CC : cylindres coaxiaux	

TABLEAU

Exemples de matériaux présentant un comportement rhéoépaississant lorsqu'ils sont en suspension dans un fluide

Types de suspensions	Matériaux en suspension	Propriétés	Granularité	Solvant	Agent dispersant	Fraction solide	Appareil	Référence
Céramiques et minéraux	Méta kaolin (+ ciment)	Plaquettes; $d_{50}=n.a.$	P	Eau	SP (PNS)	0,50	CC	Curcio (1998)
	TiO ₂ (Rutile)	$d_{50}=0,22\text{ }\mu\text{m}$???	OC	----	0,072 à 0,277	CC	Zupancic (1997)
	TiO ₂ (Rutile)	$d_{50}=0,20\text{ }\mu\text{m}$???	OC	----	0,20 à 0,40	CP	Zupancic (1997)
	TiO ₂ (Anatase)	Sphérique; $d_{50}=0,1$ et $0,4\text{ }\mu\text{m}$???	Eau	P	0,277	C	Uneya (1979)
	ZrO ₂							Wolf (1992)
	Noir de carbone	???	???	C ₁₀ H ₁₆	code	0,33	CP	Lin (1985)
	Charbon broyé	$d_{50}=0,8$ à $28\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau	NS	0,48 à 0,56	CC	Keller (1990, 1991)
	Fumed silica	Sphérique; $d=0,014\text{ }\mu\text{m}$	M	PG	Non	3 à 10% (m)	CP	Raghavan (1997)
	Quartz broyé	Anguleux; $d_{50}=1$ à $5\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau	Non	0,44	Autre	Freundlich (1938)
	Quartz broyé	Anguleux; $d=10$ à $211\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau	Non	0,10 à 0,50	CC	Clarke (1967)
	Quartz broyé	Anguleux; $d_{50}=2,1\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau+sels	DpH	0,43	CC	Hoarau (1992)
	Quartz broyé	Anguleux; $d_{50}=2,1\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau+sels	DpH	0,34 à 0,40	CC; CP	Quenada (1995, 1996)
	Quartz broyé	Anguleux; $d_{50}=10,6\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau+sels	Non	0,47	Autre	Farrow (1989)
	Pigments							Morgan (1968)
	Argiles, calcite							Barnes (1989)
	Verre	95% sphérique; $d_{50}=2,4\text{ }\mu\text{m}$	P	G/E	Non	0,50 à 0,585	CC + dyn	Boersma (1990, 1992)
	Verre	Sphérique; $d_{50}=70$ à $540\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau	Non	0,02 à 0,16	CC	Pandey (1982)
	SiO ₂ (silica)	90% sphérique; $d_{50}=1,9\text{ }\mu\text{m}$	M	G/E	Non	0,52 à 0,60	CC + dyn	Boersma (1990, 1992)
	SiO ₂ (silica)	Sphérique; $d=0,080\text{ }\mu\text{m}$	M	EG/G	Non	0,34	PP (dyn)	Watanabe (1996)
Polymères	SiO ₂ (silica)	Sphérique; $d=0,16$, $0,33$ et $0,40\text{ }\mu\text{m}$	M; B	OC	Non	0,64	CP	Bender (1996)
	SiC	Cylindrique; $d=0,6\text{ }\mu\text{m}$, $l=5,7\text{ }\mu\text{m}$???	Eau	PAA	0,10 à 0,17	CC	Bergstrom (1998)
	Halophosphate de Ca	Cubique; $d_{50}=8$, 12 , 14 et $17\text{ }\mu\text{m}$	P	Eau+PO	AP	0,38	CC	Jansma (1995)
	PVC	Sphérique; $d=0,2$ à $1,4\text{ }\mu\text{m}$	M; P	DOP	Non	n.a.	CC; C	(Hoffmann 1972)
	PVC	Sphérique; $d=0,5$ à $10\text{ }\mu\text{m}$	M; P	DOP	Non	n.a.	CP	Ranges (1971)
	PVC	Sphérique; $d_{50}=1,4\text{ }\mu\text{m}$	P	DOP	Non	0,50 à 0,60	CC	Collins (1979)
	PS	Sphérique; $d_{50}=1,6$ et $2,6\text{ }\mu\text{m}$	M	E; G/E	SD ? ? ?	0,48 à 0,60	CC	Boersma (1990)
	PMMA	Sphérique; $d_{50}=0,021$ à $1,0\text{ }\mu\text{m}$	M; P	OC	Non	>0,47	CP	Boersma (1990, 1991)
	PMMA	Sphérique; $d=0,34$, $0,69$, $0,89\text{ }\mu\text{m}$	M	DOP	Non	0,27 à 0,61	CP	Wagstaff (1977)
	PMMA	Sphérique; $d=0,34$ à $0,80\text{ }\mu\text{m}$	M	D; DOP; DDP	Non	0,50 à 0,60	n.a.	D'Haene (1993)
Métaux	PE	Sphérique; $d=0,27\text{ }\mu\text{m}$	M	Eau	anionic	0,57 à 0,61	CP	Frith (1996)
	Sn-15%Pb	$d=50$ à $100\text{ }\mu\text{m}$	P	-----	-----	0,30 à 0,45	CC*	Xu (1996)
								Pratyush (1993)
Produits alimentaires	Corn strach	Polygonal; 7 à $30\text{ }\mu\text{m}$ ($d_{50}=14\text{ }\mu\text{m}$)	P	EG	Non	0,30 à 0,40	CC	Griskey (1985)
	Corn strach	$d=3$ à $25\text{ }\mu\text{m}$	P	E+Oil	S	0,40	CC	Rajinder (1993)

* essais à 200°C

Annexe 2 – Résultats expérimentaux

TABLEAU 8.VII

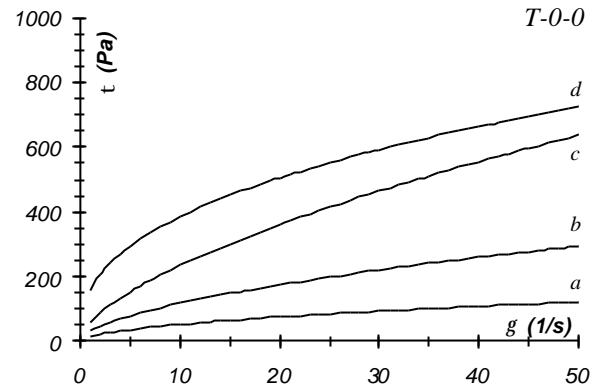
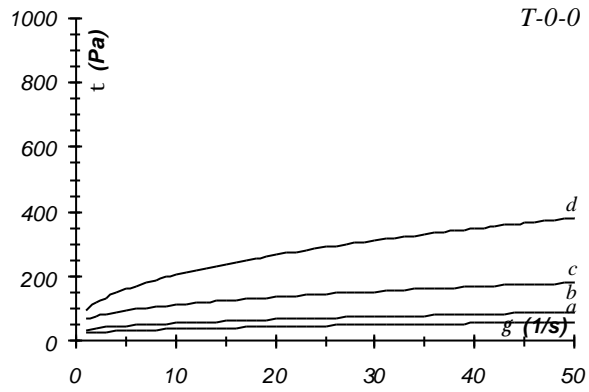
Codification des mélanges

Codification des mélanges

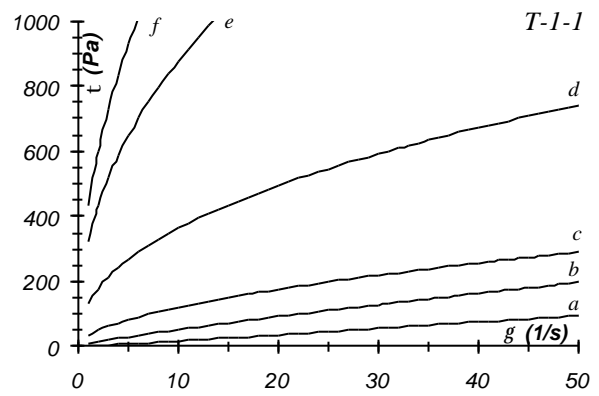
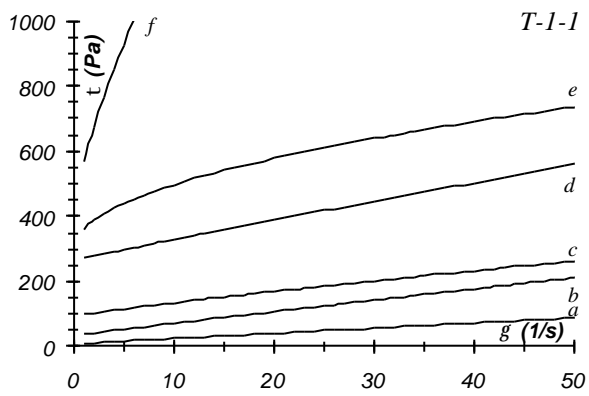
<i>Code</i>	<i>G</i>	<i>adjuvant</i>		<i>Code</i>	<i>G</i>	<i>adjuvant</i>	
<i>Témoin</i>				<i>Fumée de silice (10 et 25%)</i>			
<i>T-0-0a</i>	0,40	non		<i>FS10-1-3a</i>	0,52	SP1	3%
<i>b</i>	0,44			<i>b</i>	0,54		
<i>c</i>	0,48			<i>c</i>	0,55		
<i>d</i>	0,52			<i>d</i>	0,57		
<i>T-1-1a</i>	0,48	SP1	1%	<i>FS25-1-3a</i>	0,46	SP1	3%
<i>b</i>	0,51			<i>b</i>	0,48		
<i>c</i>	0,53			<i>c</i>	0,515		
<i>d</i>	0,55			<i>d</i>	0,52		
<i>e</i>	0,56			<i>e</i>	0,55		
<i>f</i>	0,57						
<i>T-1-2a</i>	0,53	SP1	2%	<i>Métakaolin (10 et 25%)</i>			
<i>b</i>	0,55			<i>MK10-1-3a</i>	0,55	SP1	3%
<i>c</i>	0,57			<i>b</i>	0,57		
<i>d</i>	0,59			<i>c</i>	0,59		
<i>T-1-3a</i>	0,55	SP1	3%	<i>MK25-1-3a</i>	0,52	SP1	3%
<i>b</i>	0,57			<i>b</i>	0,54		
<i>c</i>	0,58			<i>c</i>	0,55		
<i>d</i>	0,59			<i>d</i>	0,564		
<i>e</i>	0,60						
<i>T-1-6a</i>	0,57	SP1	6%	<i>Cendres micronisées (10 et 25%)</i>			
<i>b</i>	0,59			<i>CM10-1-3a</i>	0,58	SP1	3%
<i>c</i>	0,60			<i>b</i>	0,60		
<i>d</i>	0,613			<i>c</i>	0,62		
<i>T-4-3a</i>	0,58	SP4	3	<i>CM25-1-3a</i>	0,60	SP1	3%
<i>b</i>	0,59			<i>b</i>	0,63		
<i>c</i>	0,61			<i>c</i>	0,65		
<i>d</i>	0,63			<i>Quartz (25%)</i>			
<i>e</i>	0,64			<i>Qtz25-1-3a</i>	0,58	SP1	3%
				<i>b</i>	0,60		
				<i>c</i>	0,62		

Sans vibration

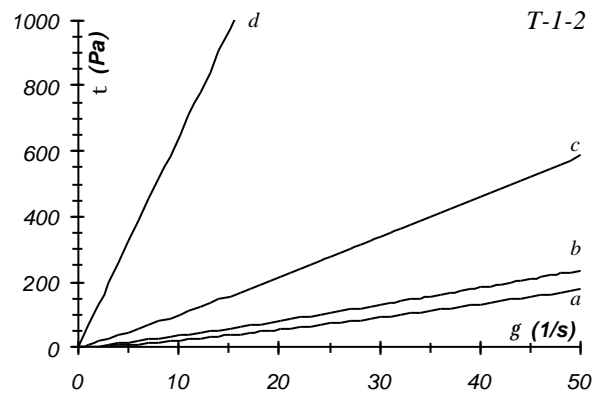
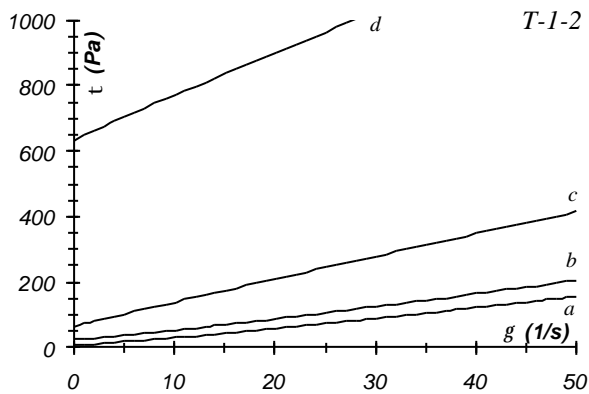
Avec vibration



Témoin sans superplastifiant

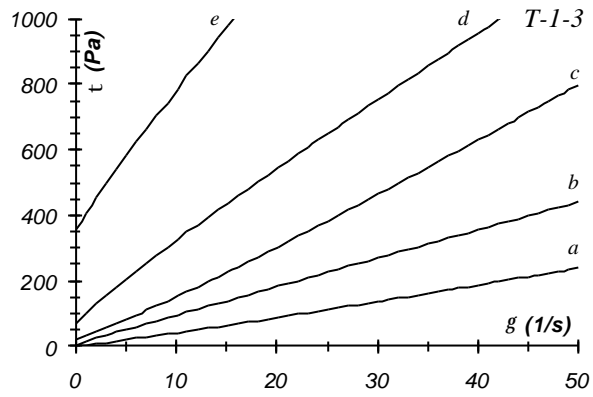


Témoin avec 1% superplastifiant (SP1)

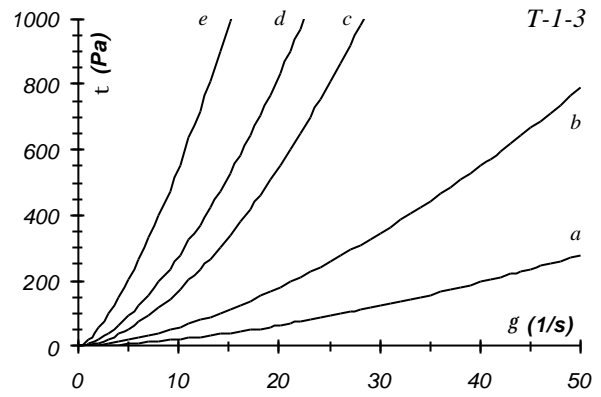


Témoin avec 2% superplastifiant (SP1)

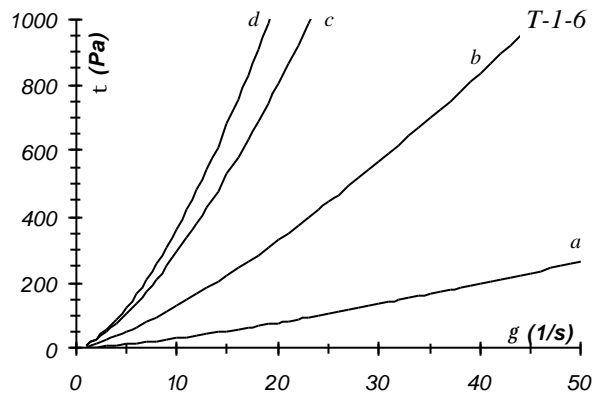
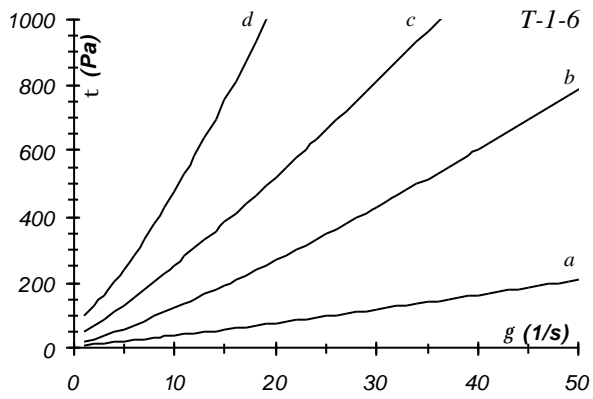
Sans vibration



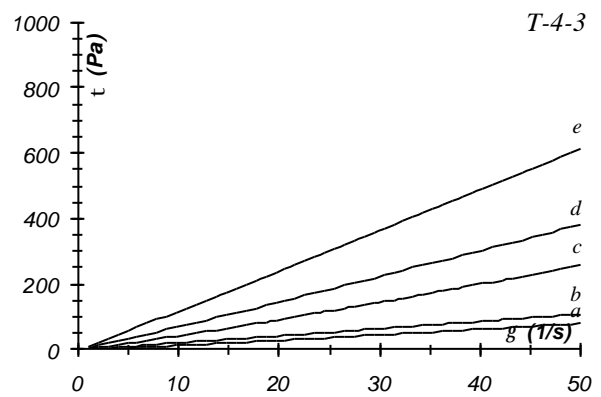
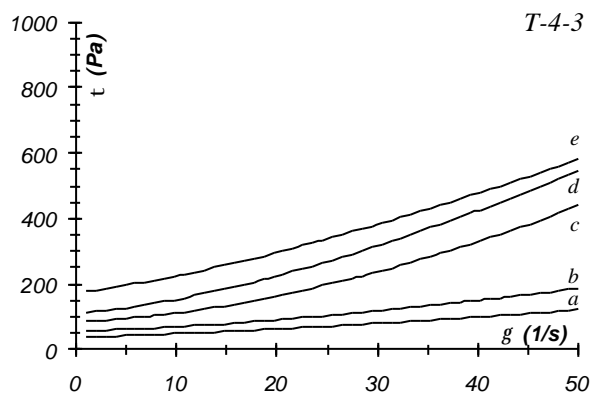
Avec vibration



Témoin avec 3% superplastifiant (SP1)

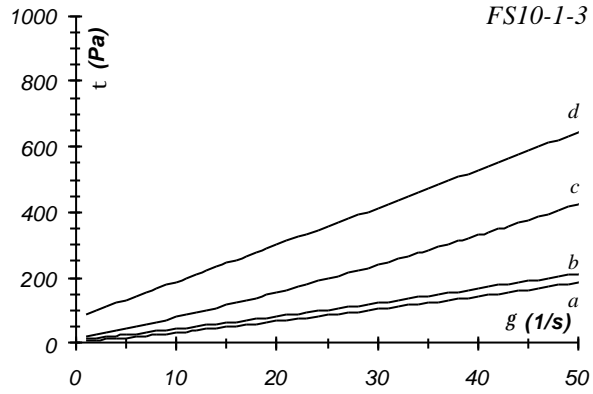


Témoin avec 6% superplastifiant (SP1)

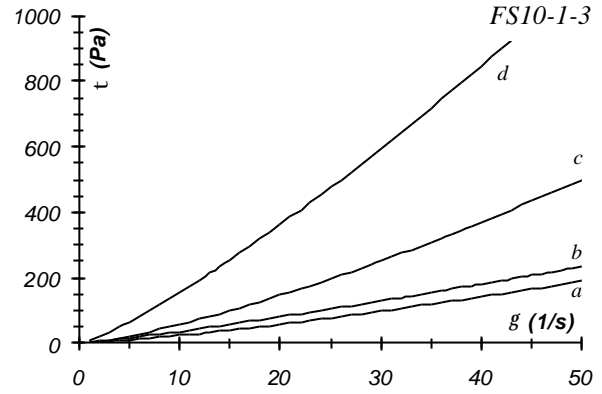


Témoin avec 3% superplastifiant (SP4)

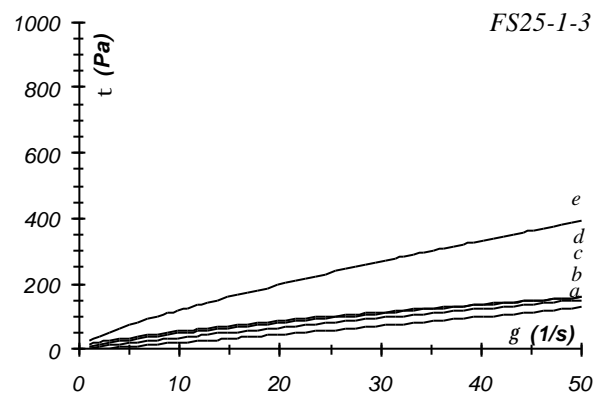
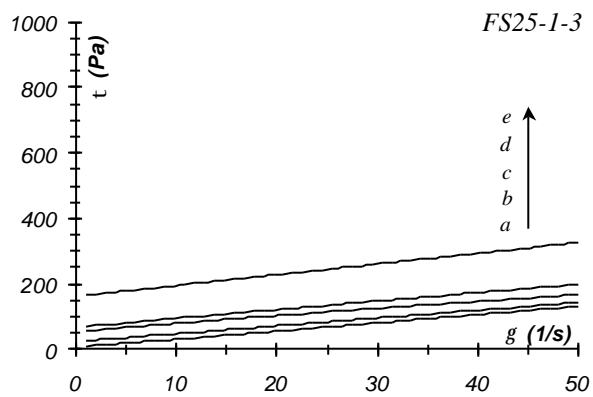
Sans vibration



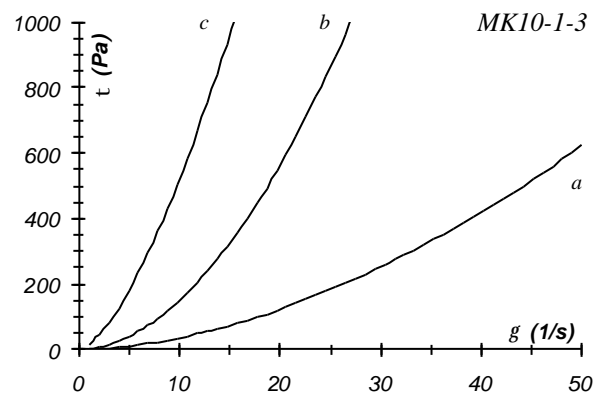
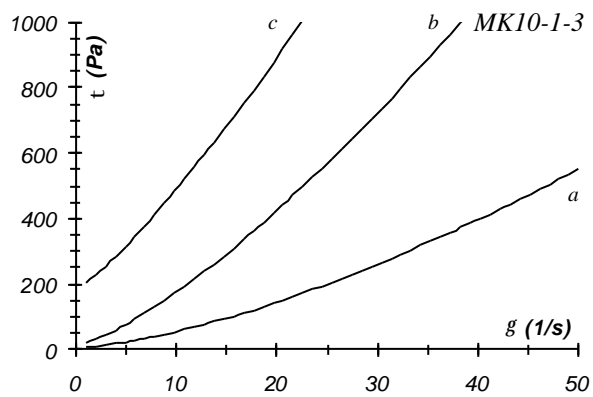
Avec vibration



10% fumée de silice avec 3% superplastifiant (SP1)

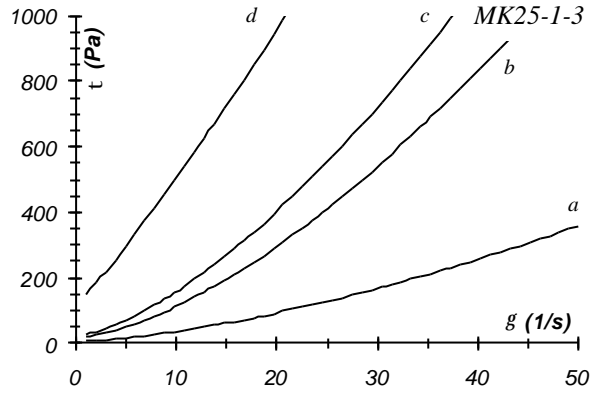


25% fumée de silice avec 3% superplastifiant (SP1)

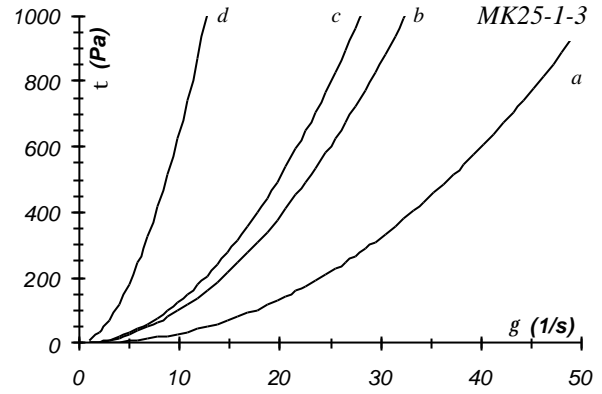


10% métakaolin avec 3% superplastifiant (SP1)

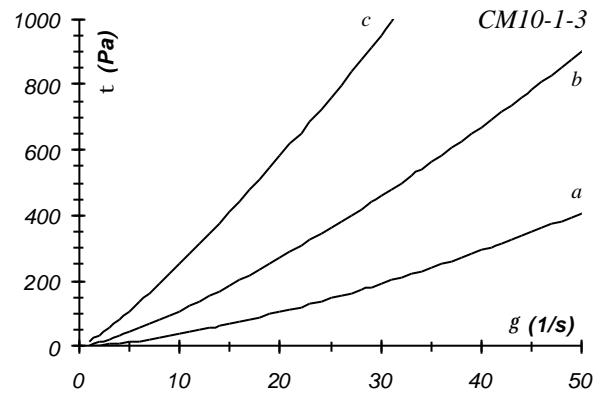
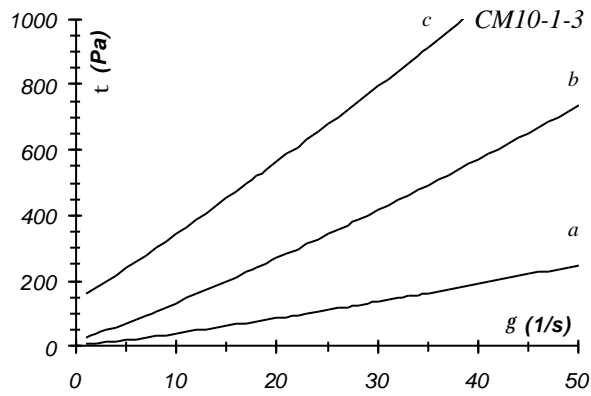
Sans vibration



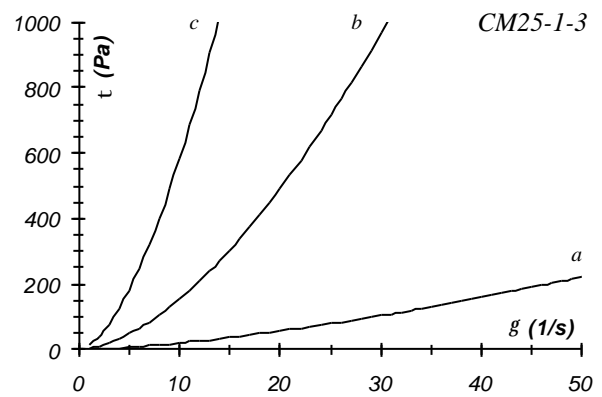
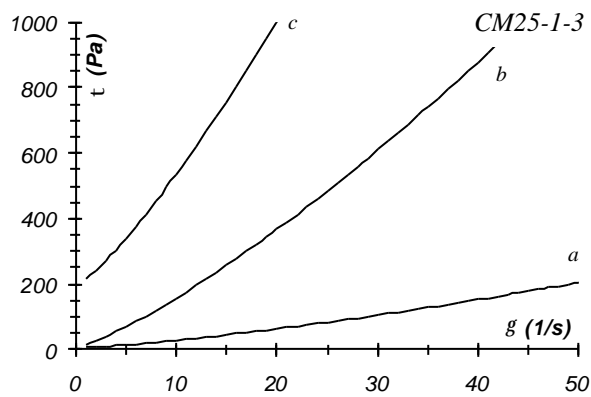
Avec vibration



25% métakaolin avec 3% superplastifiant (SP1)

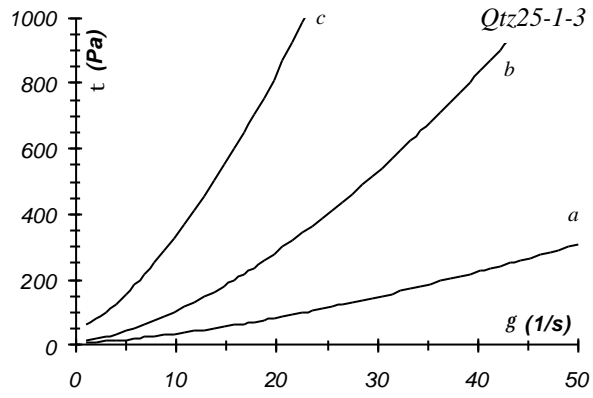


10% cendres micronisées avec 3% superplastifiant (SP1)

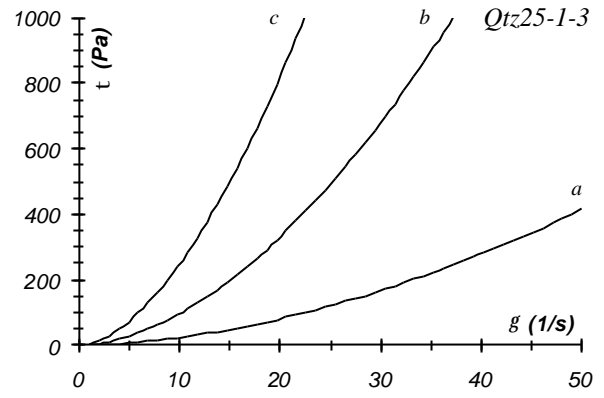


25% cendres micronisées avec 3% superplastifiant (SP1)

Sans vibration



Avec vibration



25% quartz broyé avec 3% superplastifiant (SP1)

Chapitre 9

Essais sur les bétons

1. INTRODUCTION.....	257
2. APPAREILLAGE ET MATÉRIAUX UTILISÉS	257
2.1 RHÉOMÈTRE À BÉTON	257
2.2 MATÉRIAUX ET COMPOSITION DES BÉTONS	257
2.3 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE	260
3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	261
4. LIMITE DES APPAREILS DE MESURE POUR BÉTON	264
5. RÉFÉRENCES.....	266

1. Introduction

Nous avons choisi, pour les raisons évoquées au *chapitre 5* d'effectuer nos études rhéologiques sur des pâtes de ciment. Ces études nous ont d'ailleurs permis d'observer différents phénomènes influençant l'écoulement des mélanges, notamment liés à la présence de fines minérales et de superplastifiants. Le but ultime demeure toutefois l'étude de ces produits dans les bétons.

Parmi les phénomènes observés, nous nous sommes particulièrement attardé sur le comportement rhéoépaississant des pâtes fluidifiées. Une des questions à se poser au terme de cette étude est de savoir si ce phénomène observé sur la pâte a des répercussions mesurables sur le comportement des bétons.

Pour tenter d'obtenir une réponse, nous avons donc entrepris une courte étude de confirmation sur bétons. Ce chapitre se compose d'une partie expérimentale, dans laquelle nous décrivons l'appareil utilisé et les essais réalisés à partir de celui-ci, puis d'une section de discussion, qui fait état des limites des rhéomètres à béton actuellement disponibles, et qui rappelle quelques concepts concernant les difficultés du passage et de l'extrapolation des études de la pâte au béton.

2. Appareillage et matériaux utilisés

2.1 Rhéomètre à béton

L'appareil utilisé pour les mesures rhéologiques sur les bétons est le rhéomètre IBB, version commerciale du rhéomètre développé par Beaupré (1994) à UBC (University of British Columbia, Canada) en s'inspirant de l'appareil MKIII de Tattersall et Banfill (1983). La *figure 9.1a* donne une vue d'ensemble de l'appareil.

Le principe de la mesure consiste à enregistrer le couple résistant à la rotation d'un mobile plongé dans une cuve (diamètre de 256mm) remplie de béton. Le mobile a la forme d'un H (*figure 9.1b* et *c* et *figure 9.2*) et il est soumis à un mouvement planétaire (*figure 9.1d* et *figure 9.2*), ce qui est censé permettre de conserver l'échantillon homogène au cours de l'essai [Chapdelaine (1998)].

2.2 Matériaux et composition des bétons

Étant donné que les essais sur béton ont été effectués à l'Université de Sherbrooke (contrairement aux essais sur pâtes réalisés à Toulouse), les matériaux utilisés sont nécessairement différents de ceux décrits précédemment (*chapitre 4*).

Le ciment utilisé est un ciment Portland type 10 (CSA A5), fabriqué par Lafarge Canada. Les granulats (0-10mm), composés de calcaires métamorphiques concassés, et le sable siliceux (0-5mm), sont commercialisés par l'entreprise Aimé Côté de Sherbrooke. Le superplastifiant est constitué d'un sel de sodium de sulfonate de naphthalène condensé : ce produit (Disal), commercialisé par Handy Chemicals, contient 42% de matière solide et possède une densité de 1,21.



(a) Vue d'ensemble de l'appareil



(b) Dispositif de mesure



(c) Détail de la cuve et du mobile



(d) Détail du dispositif de rotation planétaire

figure 9.1 – Photographies du rhéomètre IBB pour les bétons.

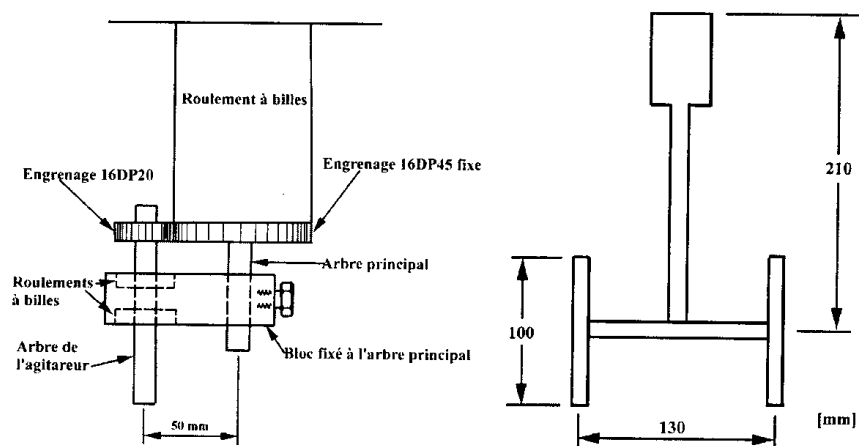


figure 9.2 – Détails des engrenages donnant le mouvement planétaire et du mobile en H [d'après Chapdelaine (1998), adapté de Tattersall (1991)].

Deux additions minérales ont été utilisées : une fumée de silice provenant de l'usine de SKW de Bécancour au Québec et une cendre volante micronisée (CM) australienne (déjà décrite au chapitre 1). Malheureusement, il fut impossible de s'approvisionner en métakaolin et en quartz broyé semblables à ceux utilisés pour les études sur pâtes.

Les essais préliminaires présentés dans cette section ont été effectués à partir de quatre types de mélanges, dans le but de comparer leur comportement à celui des pâtes ayant une composition matérielle semblable (tableau 9.I).

Les détails de composition des bétons sont donnés au tableau 9.II. Puisqu'il est préférable d'utiliser le rhéomètre avec des bétons fluides, les rapports E/L ont été ajustés de telle sorte que l'affaissement au cône soit supérieur à 200mm. Les quatre types de mélanges ne sont donc pas nécessairement comparables entre eux, le but restant d'étudier le comportement global du béton.

TABLEAU 9.I

Rappel des comportements observés
sur pâte de ciment

Type de mélange	Comportement
Témoin sans superplastifiant	Rhéofluidifiant
Témoin avec superplastifiant	Rhéoépaississant
Utilisation de fumée de silice	Rhéofluidifiant
Utilisation de cendres micronisées	Rhéoépaississant

TABLEAU 9.II

Composition des bétons (essais rhéologiques)

		Témoin sans SP	Témoin avec SP			10% cendres micronisées avec SP		10% fumée de silice avec SP	
		T0	T1a	T1b	T2	CM1	CM2	FS1	FS2
Eau	kg	182	144		146	126	140	147	150
Ciment	kg	422	454		454	410	408	408	405
Addition	kg	---	---		---	46	45	51	50
Gravier (10mm)	kg	1009	1021		1030	1012	1008	1008	1001
Sable (0-5mm)	kg	766	820		811	867	850	815	808
Superplastifiant	litres	---	6,29	7,78	6,38	7,05	6,90	6,99	6,87
	%e.s.	---	0,702	0,870	0,715	0,788	0,774	0,775	0,766
E/C		0,431	0,315	0,318	0,321	0,308	0,343	0,360	0,369
E/L		0,431	0,318	0,318	0,321	0,277	0,309	0,320	0,328
Affaissement	mm	100	255		260	245		205	220
Air	%	1,9	1,9		1,8	2,0	1,5	1,75	2,1
Masse volumique	kg/m ³	2379	2443		2444	2464	2455	2431	2417

2.3 Procédure expérimentale

La procédure de malaxage utilisée est donnée ci-dessous :

- homogénéisation du sable dans le malaxeur pendant 30s ;
- mesure de la teneur en eau du sable ;
- ajout du gravier et de la moitié de l'eau ; malaxage pendant 30s ;
- ajout du ciment (et de l'addition) ; malaxage pendant 3min ;
- pause de 1min ;
- ajout du superplastifiant et de l'eau restante ; malaxage pendant 4min.

Après malaxage, les essais suivants ont été effectués :

- mesure de l'affaissement ;
- mesure de la teneur en air ;
- essais au rhéomètre.

La procédure de mesure au rhéomètre ressemble à celle déjà décrite pour la mesure des courbes d'écoulement des pâtes de ciment : courbe de montée en vitesse (non considérée dans les résultats), suivi d'une courbe de descente par paliers. La vitesse maximum atteinte est de l'ordre de 1 tour par seconde.

Les paramètres mesurés sont la vitesse de rotation du mobile (*tours par seconde*) et le couple résistant au mouvement (*N.m*). Le passage aux grandeurs fondamentales reste toutefois hasardeux. En effet, la modélisation du mouvement planétaire est difficile et le développement d'équations empiriques décrivant l'écoulement est un travail pratiquement impossible [Chapdelaine (1998)], principalement à cause de la géométrie du mobile (H) et des gradient de vitesse et contrainte de cisaillement variables d'un instant à l'autre (mouvement planétaire). Tattersall et Banfill (1983) proposent d'utiliser les grandeurs moyennes (vitesse et couple) pour calibrer l'appareil en (pseudo) unités fondamentales, à partir de substances ayant des propriétés rhéologiques connues (si possible semblables à celles normalement testées avec le rhéomètre, ce qui n'est pas évident dans le cas des bétons).

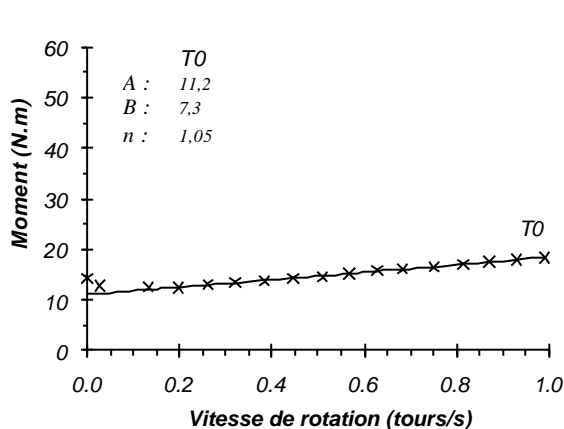
Étant donné le but premier de cette étude (essais préliminaires de vérification du comportement des bétons), nous avons gardé les données brutes fournies par l'appareil (*Moment (M) – Vitesse de rotation (W)*), l'allure de la courbe d'écoulement étant du même type que celle donnée par les résultats bruts (affirmation vérifiée sur les pâtes).

3. Résultats expérimentaux

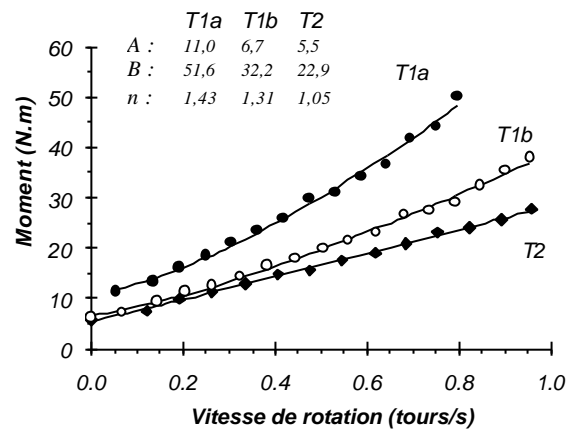
La figure 9.3 illustre les courbes $M-W$ de tous les bétons décrits au tableau 9.II. Les points expérimentaux sont modélisés avec une courbe d'ajustement de type Herschel-Bulkley et les valeurs des paramètres de l'équation sont données sur la figure.

Étant donné le nombre restreint d'essais et les restrictions de formulation (recherche d'une grande maniabilité pour l'utilisation dans l'appareil), les mélanges sont difficilement comparables d'un point de vue formulation (E/L variables) : nous nous sommes donc interdit d'interpréter les valeurs des paramètres rhéologiques empiriques obtenus (pseudo-seuil et pseudo-viscosité), mais nous avons tenté d'analyser l'allure générale des courbes, traduisant le comportement du matériau.

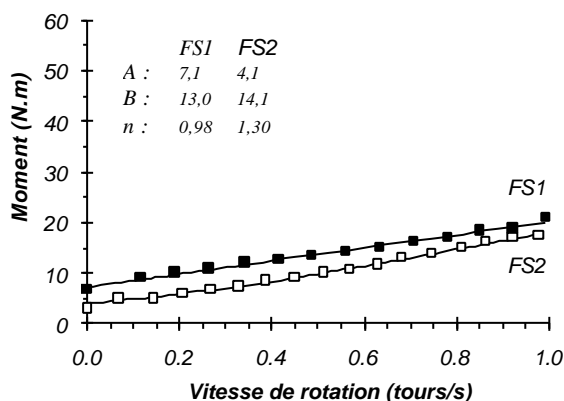
Équation d'ajustement : $M = A + B W^n$



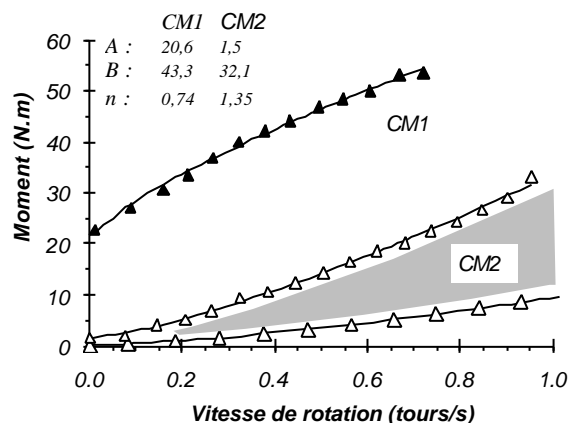
(a) Témoin sans superplastifiant



(b) Témoin avec superplastifiant



(c) 10% fumée de silice, avec superplastifiant



(d) 10% cendres micronisées, avec superplastifiant

figure 9.3 – Courbes brutes obtenues avec le rhéomètre IBB pour les bétons décrits au tableau 9.II (voir figure 9.4 pour les explications concernant (d)).

Certains des comportements mesurés s'apparentent à celui des corps de Bingham, en s'éloignant plus ou moins de la linéarité. Ils diffèrent, dans la plupart des cas, de ceux observés pour les pâtes ayant une composition semblable, quoiqu'on observe quand même une tendance au rhéoépaississement pour les mélanges témoins avec superplastifiant (*figure 9.3b*). Toutefois, il semble difficile de qualifier avec certitude le comportement des bétons à la seule vue des résultats présentés à la *figure 9.3*, étant donné l'imprécision importante sur les mesures. En effet, de fortes variations de l'indice n sont obtenues, même pour des mélanges de nature identique (*fumée de silice* : $n=0,98$ ou $1,30$; *cendres micronisées* : $n=0,74$ ou $1,35$). Ces variations sont telles que dans le cas des bétons avec cendres micronisées (CM), elles ne permettent pas de définir le comportement rhéologique de ces matériaux : rhéofluidifiant ($n=0,74$) dans un essai, rhéoépaississant ($n=1,35$) dans l'autre.

Pour expliquer ce manque de reproductibilité des résultats, nous nous sommes livrés à une analyse des conditions de fonctionnement du rhéomètre. Cet appareil est, à notre avis, critiquable à plusieurs niveaux.

- (a) L'utilisation d'un mouvement planétaire entraîne des variations importantes du moment résistant sur de courts intervalles de temps (données indisponibles mais visibles sur l'écran de contrôle). L'utilisation d'une moyenne masque les phénomènes liés au comportement.
- (b) L'emploi d'un mobile en forme de H entraîne la création de perturbations et d'instabilités dans le matériau analysé, ayant deux principales conséquences.
 - 1- Obtention d'une ségrégation importante entre deux essais successifs sur un même béton (*figure 9.4*). Il est alors primordial d'homogénéiser le béton entre chaque essai.

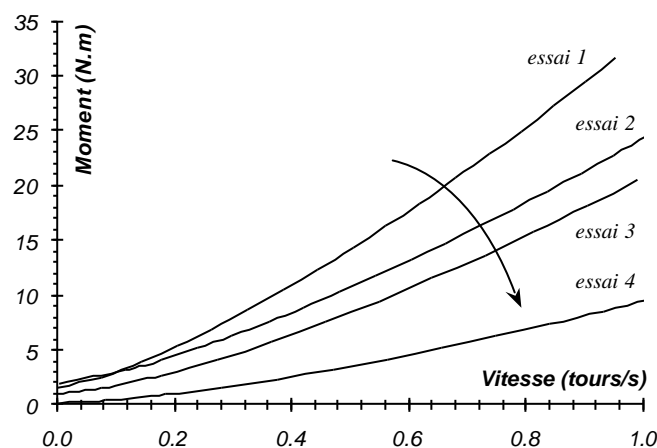


figure 9.4 – Évolution de la courbe $M-W$ du béton CM2 en fonction du numéro de l'essai.
Mise en évidence de la ségrégation des granulats de la pâte de ciment.

- 2- Observation, pour tous les mélanges, d'une remontée des granulats, de plus en plus importante avec l'augmentation de la vitesse de rotation (*figure 9.5*). Ce phénomène, observé également sur d'autres appareils, est attribué par certains chercheurs à la dilatance volumétrique [Hu (1995), de Larrard (1998)]. Si tel est le cas, il devrait

théoriquement s'accompagner d'une augmentation de la viscosité [Jouenne (1975), Couarraze et al (1983)], ce qui ne peut être confirmé que pour la moitié des mélanges étudiés.

À notre avis, cette ségrégation conduit pratiquement à une séparation de la pâte et des granulats, conduisant à l'obtention de deux phases distinctes (pâte-mortier et granulats lubrifiés). Dans ces conditions, les paramètres mesurés ne peuvent évidemment pas être considérés comme représentatifs de l'ensemble du béton.



(a) Mobile au repos



(b) Mobile tournant à faible vitesse



(c) Mobile tournant à vitesse élevée



(d) Détail de la face supérieure de la cuve (vitesse élevée)

figure 9.5 – Photographies illustrant l'effet de la rotation du mobile sur la perte d'homogénéité du béton.
Mise en évidence de la remontée de granulats à la surface lorsque la vitesse de rotation est élevée.

Pour toutes ces raisons, il nous a semblé hasardeux, voire impossible, de prendre position quant à l'existence ou non du comportement rhéoépaississant dans les bétons, car les phénomènes liés au comportement global du matériau sont masqués par les artéfacts expérimentaux.

4. Limite des appareils de mesure pour béton

Les besoins pratiques d'évaluation de la rhéologie des bétons frais a nécessité, au cours des années, le développement d'essais simples et utilisables en chantier. Parmi les plus courants, on retrouve le cône d'Abrams, le maniabilimètre LCL, l'essai Vebe, ainsi que la multitude de tests apparus pour la caractérisation des bétons autoplaçants.

Ces essais sont empiriques car ils réduisent la détermination de la maniabilité à celle d'un unique paramètre physique : affaissement ou temps d'écoulement. Bien qu'ils soient utiles et indispensables pour la caractérisation en chantier (intérêt technologique), ils ont un but comparatif et ne permettent pas toujours de comprendre les phénomènes physico-chimiques associés au comportement du matériau.

Afin de bien caractériser la rhéologie d'un mélange ou d'une suspension, il est nécessaire d'évaluer les paramètres fondamentaux de la mécanique des fluides : le seuil de cisaillement et la viscosité. Cette opération est relativement simple pour les fluides, mais déjà plus complexe pour les suspensions (*chapitre 5* – glissement, stabilité). Elle devient très difficile pour les mélanges fortement hétérogènes, tels que les bétons, car on quitte alors le domaine de la mécanique des milieux continus [Legrand (1993)].

Plusieurs tentatives ont été effectuées afin de construire des appareils (plus ou moins sophistiqués), dont l'objectif est la mesure de ces paramètres fondamentaux sur béton. Les plus connus sont ceux de Tattersall et Banfill (1983), Wallevik et Gjorv (1990), Coussot (1993), Beaupré (1994) et de Larrard et al (1994).

L'appareil MKIII de Tattersall et le rhéomètre IBB de Beaupré reposent sur les théories de malaxage (mouvement planétaire d'un mobile en H). Bien qu'il ait été montré que les grandeurs mesurées soient proportionnelles au seuil de cisaillement et à la viscosité du béton [Tattersall et Banfill (1983)], il n'est pas certain que les coefficients de proportionnalité soient identiques pour différents types de mélanges. De plus, à cause du manque de symétrie de l'appareil, il subsiste une grande incertitude quant au champ de vitesse et de contrainte autour du mobile, ce qui remet en question la validité des grandeurs mesurées. D'ailleurs, différents essais ont été entrepris afin de modifier l'appareil IBB pour essayer de déterminer les grandeurs fondamentales t_0 et m [Chapdelaine (1998)].

Le rhéomètre à cylindres coaxiaux de Coussot semble présenter un plus grand intérêt, puisqu'il a été conçu de façon à résoudre les principaux problèmes généralement rencontrés en rhéométrie, particulièrement au niveau des dimensions de l'appareil (diamètre extérieur de 1,2m et entrefer de 200mm). Il est donc possible d'analyser des matériaux dont la taille des particules fait jusqu'à 10mm, soit le un vingtième de l'entrefer, ce qui correspond à peu près, selon Tattersall et Banfill (1983), aux dimensions idéales d'un rhéomètre à cylindres coaxiaux pour tester le béton frais. Le principal inconvénient devient alors le volume d'échantillon nécessaire, qui s'élève à $0,5m^3$ pour le remplissage de l'appareil.

Le BTRHEOM, fabriqué par le LCPC [de Larrard et al (1994), Hu (1995) et les autres publications du groupe], s'appuie sur une géométrie disque-disque, produisant un mouvement de torsion de la substance cisailée. D'après les concepteurs, cet appareil permet de déterminer les grandeurs rhéologiques fondamentales du béton : ceci est difficilement vérifiable et a été remis en question par certains [Discussion de Larrard - Banfill (1999)].

L'analyse de plusieurs bétons avec cet appareil [de Larrard et al (1998)] montre néanmoins une évolution du comportement global du matériau, les indices n de la relation d'Herschel-Bulkley étant dans plusieurs cas différents de 1. Il serait donc intéressant d'effectuer quelques essais sur cet appareil, du type de ceux rapportés à la *section 3*.

Il subsiste encore beaucoup de discussions quant à la validité de chacun de ces appareils - choix de la géométrie de mesure, des dimensions, du traitement des données, etc. [Discussion de Banfill, Tattersall et de Larrard et al (1999)] - si bien que les études sur béton ne sont pas toujours concluantes, surtout du point de vue du comportement global du matériau, mais souvent même du point de vue de la validité des pseudo-paramètres mesurés. En effet, peu d'auteurs peuvent prouver avec certitude que leurs résultats ne dépendent pas de l'appareil utilisé. Au moment de la rédaction de ce travail, il ne semble pas encore exister de solution satisfaisante permettant de concilier les différentes approches.

Puisqu'il est difficile de connaître réellement ce qui est mesuré (gradient et contrainte), il semble donc hasardeux de déduire de ces résultats autre chose que des mesures de couples en fonction des vitesses de rotation, et encore moins de dégager des comportements clairs et reproductibles ou de proposer des explications physico-chimiques aux phénomènes observés. Il nous apparaît donc que notre démarche visant à retrouver, dans le comportement du béton, l'influence des paramètres qui conditionnent le comportement de la pâte ne peut pas, en l'état actuel de la technique, aboutir à des conclusions significatives.

5. Références

- Beaupré D. (1994) « Rheology of high performance Shotcrete », Ph.D. Thesis, University of British Columbia, Canada.
- Chapdelaine F. (1998) « Étude sur la mesure de la rhéologie du béton frais », Mémoire de maîtrise ès sciences, génie civil, Université de Sherbrooke, Canada.
- Coussot P. (1993) « Rhéologie des boues et laves torrentielles. Étude de dispersions et suspensions concentrées », Les Études du Cemagref, Série Montagne, No.5.
- De Larrard F., Hu C., Sztikar J.C., Joly M., Claux F. and Sedran T. (1994) « Le nouveau rhéomètre LCPC pour bétons très plastiques à fluides », Annales de l'ITBTP, 527, pp.17-48.
- De Larrard F. and Ferraris C.F. (1998) « Rhéologie du béton frais remanié. I – Plan expérimental et dépouillement des résultats », Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 213, pp.73-89.
- De Larrard F., Banfill P.F.G. and Tattersall G.H. (1999) « Discussion sur l'article : A new rheometer for soft-to-fluid fresh concrete », ACI Materials Journal, **96** (1), pp.126-131.
- Hu C. (1995) « Rhéologie des bétons fluides », Thèse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées.
- Jouenne C.A. (1975) Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux, Editions Septima, Paris, p.420
- Legrand C. (1993) « Workability and rheology », in Proceedings of the International RILEM Workshop – Special Concretes, Workability and Mixing, Paisley, Scotland, pp.51-54.
- Tattersall G.H. and Banfill P.F.G. (1983) The Rheology of Fresh Concrete, Pitman, pp.254-305.
- Tattersall G.H. (1991) « Workability and Quality Control of Concrete », Chapman & Hall, 262 p.
- Wallevik O.H. and Gjorv O.E. (1990) « Modification of the two-point workability apparatus », Magazine of Concrete Research, 152, pp.135-142.

Conclusion

Démarche expérimentale pour la suite de l'étude

Les essais de rhéométrie nous ont permis de caractériser le comportement des pâtes de ciment adjuvantées, additionnées ou non de fines minérales. En particulier, ils nous ont montré qu'un comportement rhéoépaississant se manifeste effectivement dans de nombreux cas. Toutefois, il est nécessaire de poursuivre ces études afin de confirmer certaines hypothèses posées ou encore pour aller plus loin dans les explications physico-chimiques des phénomènes en jeu.

Nous donnons, dans les paragraphes qui suivent, les principaux points qui méritent, à notre avis, qu'on s'y attarde.

Pâtes de ciment

Une première urgence concerne l'emploi de rhéomètres modernes (fonctionnant par exemple en contraintes imposées) pour confirmer certains résultats obtenus et, surtout, pour compléter notre connaissance des matrices cimentaires par d'autres mesures que celles qu'étaient possibles avec notre appareillage. C'est le cas de l'étude en mode dynamique, qui présente notamment un intérêt majeur pour l'étude du rhéoépaississement [Watanabe et al (1996, 1998), Raghavan et al (1997)].

D'autres études pourraient éventuellement apporter des réponses aux questions posées.

Interactions entre particules

Il a été vu précédemment que les différents types d'interactions entre particules, qu'elles soient d'ordre colloïdales, hydrodynamiques ou de contact, influencent grandement l'écoulement des suspensions. Pour les pâtes de ciment, l'effet des charges électrostatiques commande beaucoup de phénomènes perceptibles visuellement, comme c'est le cas par exemple pour le rhéoépaississement.

La technique couramment utilisée depuis plusieurs années est la zétamétrie, qui permet de mesurer le potentiel électrique au plan de cisaillement (dans la couche diffuse) séparant les ions qui suivent la particule en mouvement de ceux qui restent fixes dans la solution [Hunter (1993)]. Cette méthode pourrait être utile pour caractériser chacun des produits constituant la pâte de ciment. Il sera ainsi possible de déterminer l'effet des additions et de leur couplage aux superplastifiants, d'une part sur les modifications des interactions colloïdales et, d'autre part, sur la stabilité globale de la suspension.

Compacité des mélanges

Il serait intéressant de pousser les études pour cerner l'effet global des fines sur la compacité des mélanges, en observant plus précisément l'effet de la forme et de la granularité des particules, ainsi que les conséquences des interactions physico-chimiques modifiant cette compacité (l'empilement de fines particules n'est pas seulement un problème de géométrie, mais dépend aussi des forces colloïdales touchant chaque classe de particules et du cisaillement modifiant la microstructure).

Il devient donc nécessaire de connaître le plus fidèlement possible les propriétés physiques des particules, à commencer par leur granularité. Or, comme nous l'avons montré précédemment, les méthodes les plus rapides et les plus simples (en apparence) ne sont pas toujours celles qui donnent les résultats les plus fiables. Il sera donc essentiel de confronter les résultats de granulométrie laser avec ceux obtenus par d'autres méthodes.

Évaluation de la taille réelle des particules dans un milieu concentré

La répartition granulaire des particules dans les suspensions concentrées (telles que les pâtes de ciment) a toujours été une opération difficile à réaliser, puisqu'il n'existait jusqu'à tout récemment aucune technique expérimentale permettant de réaliser les mesures, les seules possibilités jusqu'à maintenant explorées ne concernant que les milieux dilués (par exemple au moyen de la granulométrie laser).

Une technique récente, la granulométrie à ultrasons [Coghil et al (1997), Babick et al (1998), Malvern (1998)], pourrait probablement pallier ces inconvénients, puisqu'elle autorise les mesures sur des suspensions ayant des concentrations atteignant 70%.

La connaissance de la taille réelle des constituants dans les milieux concentrés serait une avancée importante pour le domaine cimentaire, notamment pour répondre à l'interrogation concernant les fumées de silices, à savoir : sont-elles ou non agglomérées lorsqu'elles sont utilisées dans les matrices cimentaires ? ou encore pour fournir des compléments d'étude sur les interactions entre les particules (pH et force ionique).

Adsorption du superplastifiant

La surface spécifique est l'un des paramètres important influençant l'écoulement des suspensions (surface de contact du fluide interstitiel et d'adsorption du superplastifiant). Les principales techniques existantes peuvent quelquefois présenter des inconvénients majeurs :

Blaine : Bien que reproductible, la technique ne permet pas d'obtenir des résultats d'une grande précision. De plus, pour beaucoup d'additions minérales, la mesure est à l'extérieur du domaine de validité de l'appareil ($<1\text{m}^2/\text{g}$).

BET : La faible taille de la molécule utilisée pour l'adsorption (N_2) fait que les aspérités et la porosité accessible, comptabilisés comme surface disponible, ne le sont pas en totalité pour les macromolécules, beaucoup plus encombrantes, de superplastifiant.

Calculs à partir de la granularité : C'est probablement la méthode la plus sujet à caution, car la population de fines qui a les surfaces les plus élevées est aussi celle qui peut être affectée par les plus importantes erreurs de mesure.

Ces techniques mènent généralement à des résultats différents. Toutefois, la représentativité de la grandeur mesurée dépend surtout de l'utilisation qu'on veut en faire ou l'interprétation qu'on veut en tirer.

De l'emploi de l'une ou l'autre de ces méthodes subsiste alors une interrogation importante, à savoir : quelle est la surface réellement significative d'un point de vue mouillage et adsorption?

Une approche intéressante pour résoudre en partie ce problème consiste à évaluer la dimension fractale des particules solides injectées dans les suspensions. Comme l'a montré Frouin (1989), l'adsorption de grosses molécules sur des particules de formes irrégulières ne concerne pas toute la surface spécifique mesurée. Ainsi, il devient possible d'évaluer la fraction de surface disponible au phénomène d'adsorption des macromolécules telles que celles des superplastifiants.

Références

- Babick F., Hinze F., Stintz M. and Ripberger S. (1998) «Ultrasonic spectrometry for particle size analysis in dense submicron suspensions », *Particle & Particle System Characterization*, **15**, pp.230-236.
- Coghill P.J., Millen M.J. and Sowerby B.D. (1997) «On-line particle size analysis using ultrasonic velocity spectrometry », *Particle & Particle System Characterization*, **14**, pp.116-121.
- Frouin L. (1989) « Étude expérimentale des interactions surfaces minérales – bitume. Cas particulier des argiles », *Rapport de recherche LPC n° 154*.
- Hunter R.J. (1993) « Measuring surface charge and potential » in *Introduction to modern colloid science*, Oxford Science Publications.
- Malvern Instruments (1998) « Granulométrie par ultrasons pour les milieux concentrés », *Documentation technique*.
- Raghavan S.R. and Khan S.A. (1997) « Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear », *Journal of colloid and interface science*, **185** (1), pp.57-67.
- Watanabe H., Yao M.L., Yamagishi A., Osaki K., Shitata T., Niwa H. and Morishima Y. (1996) « Nonlinear rheological behavior of a concentrated spherical silica suspension », *Rheologica acta*, **35** (5), pp.433-445.
- Watanabe H., Yao M.L., Yamagishi A., Osaki K., Shitata T., Niwa H., Morishima Y. and Balsare N.P. (1998) «Nonlinear rheology and flow-induced structure in a concentrated spherical silica suspension », *Rheologica acta*, **37**, pp.1-6.

Conclusion générale

Ce travail est la première étape d'un programme dont le but est d'expliquer les comportements qu'engendrent les fines minérales lorsqu'elles sont incorporées dans les matériaux à matrice cimentaire.

L'utilisation grandissante de ces produits dans les bétons, souvent couplés à différents adjuvants, s'est montrée, depuis quelques années, très avantageuse car elle a permis d'apporter des solutions à la formulation des bétons, jusqu'alors difficile à envisager avec un système ternaire ciment-eau-granulats

Toutefois, afin de tirer le meilleur parti de ces fines, il est nécessaire de connaître leurs caractéristiques et l'action de ces dernières sur les propriétés des bétons. Des recherches préliminaires nous ont montré que certaines des techniques de caractérisation couramment utilisées nécessitaient une sérieuse mise au point.

Aussi, dans la première partie de ce travail, nous avons proposé des moyens pour améliorer la caractérisation des fines minérales : nous avons approfondi deux techniques de caractérisation dans le but de compléter les méthodes existantes et également pour augmenter la confiance dans les résultats obtenus.

Nous avons d'abord proposé différentes méthodes, basées sur la diffraction des rayons X, pour doser la quantité de verre contenue dans les fines minérales, l'objectif étant « d'évaluer directement la teneur en verre de ces matériaux ou encore de simplifier les méthodes indirectes existantes. »

Parmi les quatre méthodes présentées, deux retiennent particulièrement notre attention :

- La **méthode des surfaces**, qui permet de doser directement la teneur en verre à partir d'un seul diffractogramme, est simple et rapide, mais elle peut quelquefois être imprécise lorsque les coefficients d'absorption des phases amorphe et cristallisées sont éloignés. De plus, elle ne fournit aucun renseignement sur la quantification des phases cristallisées.
- La **méthodes d'addition** qui, même si elle est le plus souvent indirecte, mène à un gain de temps important par rapport aux méthodes classiques, puisque le dosage peut s'effectuer en une seule étape, suite à un ajout simultané de tous les minéraux à doser. Elle présente donc également l'avantage de fournir un dosage complet des minéraux présents dans l'échantillon. Il est néanmoins nécessaire de connaître la composition chimique de l'échantillon à analyser.

Ces méthodes permettent d'obtenir des résultats satisfaisants et une précision acceptable pour le dosage du verre de la plupart des fines minérales utilisées dans les bétons.

Nous avons ensuite analysé les erreurs et imprécisions touchant les résultats obtenus par granulométrie laser, puis nous avons proposé des moyens pour les réduire.

Il s'avère que, pour la plupart des cas étudiés, les erreurs les plus importantes affectent la population de fines particules (inférieures à quelques micromètres) et qu'une connaissance préalable de certaines propriétés du matériau, telles la forme des particules et les valeurs des propriétés optiques employées pour le calcul des courbes granulaires, est nécessaire afin de minimiser ces erreurs.

Dans le cas des matériaux monophasiques, la possession des renseignements ci-dessous permet d'obtenir des courbes granulaires représentant convenablement le matériau réel :

- évaluation de l'indice réel avec une précision de plus ou moins 0,02 ;
- estimation de l'indice imaginaire, entre 0 et 10^{-3} pour les matériaux transparents, et $>0,1$ pour les matériaux opaques.

Par contre, dans le cas des matériaux polyphasiques s'éloignant de ces conditions idéales, particulièrement ceux dont les propriétés de chacune des phases diffèrent grandement les unes des autres, il devient difficile de déterminer avec un haut niveau de confiance la granularité du matériau. Au mieux, en connaissant le nombre de phases et leur proportion relative, il est possible d'évaluer des propriétés moyennes qui, même si elles mènent à certaines imprécisions, permettent de calculer une courbe granulaire se rapprochant de la granularité réelle du matériau.

Malgré les précisions apportées à ces techniques de caractérisation, il existe certains cas, rares et complexes, où la détermination d'une caractéristique (teneur en verre, granularité) devient une véritable opération de physique et non une simple mesure de routine. Pour ces matériaux, de multiples précautions s'imposent et une connaissance préalable et approfondie du matériau et des techniques de mesure devient primordiale.

Suite à cette première partie à dominante métrologique, nous avons mis en évidence les effets de l'introduction de fines minérales, adjuvantées ou non, sur le comportement rhéologique des matériaux à matrice cimentaire et nous avons élaboré les premiers éléments permettant d'en comprendre les principaux mécanismes d'action.

Nous avons tout d'abord procédé à une première étude de l'effet des additions minérales sur la consistance des pâtes de ciment et sur l'écoulement de mortiers sous vibration. Cette expérimentation préalable nous a conforté dans l'idée que ces tests, que nombre d'auteurs n'hésitent pas à qualifier, à tort, de rhéologique, ne peuvent en aucune façon rendre compte du mode d'action des fines sur le comportement rhéologique des bétons. C'est ainsi que le test d'écoulement sur mortier classe dans une même catégorie la fumée de silice et le métakaolin, car ils augmentent le temps d'écoulement : il ne tient ainsi aucun compte de l'aspect du mortier ni de son degré de cohésion.

Nous avons choisi de porter nos efforts sur la compréhension des modifications de comportement exprimées en termes quantitatifs. Pour cela, nous avons mesuré les caractéristiques de seuil de cisaillement, de viscosité et de paramétrage des courbes d'écoulement de pâtes de ciment avec et sans additions et superplastifiants, vibrées ou non.

L'analyse des résultats montre d'abord que les modifications des grandeurs rhéologiques dépendent fortement des propriétés physico-chimiques des fines utilisées (surface spécifique, granularité, composition), particulièrement celle modifiant la compacité et les interactions entre les particules solides.

Elle montre ensuite que l'incorporation de fines minérales, tout comme l'utilisation de la vibration, ne modifient pas fondamentalement le comportement des pâtes, puisqu'elles n'ont qu'une fonction d'amplification (MK , Q_{tz}) ou de réduction (FS) de phénomènes tel que le rhéoépaississement.

Par contre, nous avons constaté que l'adjuvant a un rôle primordial, puisque son ajout croissant entraîne le passage progressif d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant. Dans la pratique, il conviendra donc de bien différencier les cas où une addition minérale est introduite avec ou sans superplastifiant.

Nos essais nous ont amené à croire qu'il est parfaitement abusif, même en première approximation, de décrire le comportement rhéologique d'une pâte ou d'un coulis de ciment par un modèle binghamien ou pire, newtonien. L'application d'une loi de puissance, dans laquelle un paramètre supplémentaire est introduit (trois paramètres au lieu de deux), nous semble préférable car, même si cette considération ne va pas dans le sens de la simplification, elle permet de tenir compte du fait que la viscosité apparente est fonction des conditions de cisaillement qu'on impose à la pâte. On se rapproche ainsi des conditions de mise en œuvre du béton réel dans l'ouvrage, qui peuvent largement être dépendantes du taux de cisaillement : c'est le cas des bétons pompés ou projetés (gradients élevés) ou des bétons autoplaçants (faible gradient de vitesse puisqu'il s'agit d'un écoulement sous gravité).