



HAL
open science

Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium

Alexandre Pierre

► **To cite this version:**

Alexandre Pierre. Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium. Autre. INSA de Rennes, 2013. Français. NNT : 2013ISAR0014 . tel-00910334

HAL Id: tel-00910334

<https://theses.hal.science/tel-00910334>

Submitted on 27 Nov 2013

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

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

Thèse



THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES
Spécialité : Génie Civil

présentée par
Alexandre PIERRE
ECOLE DOCTORALE : SDLM
LABORATOIRE : LGCGM EA 3913

Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium

Thèse soutenue le 14 Juin 2013
devant le jury composé de :

Georges Bossis
Directeur de Recherche. LPMC CNRS. Nice / Président du jury
Sofiane Amziane
Prof., Université Blaise Pascal. Clermont-Ferrand/Rapporteur
Nicolas Roussel
Directeur de Recherche. IFSTTAR. Paris / Rapporteur
Arnaud Perrot
Maître de Conférences, Université de Bretagne Sud / Examineur
Christophe Lanos
Professeur, Université de Rennes 1 / Directeur de thèse
Patrice Estellé
Maître de Conférences, Université de Rennes 1 / Co-encadrant

Résumé

Ce travail de recherche s'inscrit dans une volonté de développer des suspensions concentrées à application Génie Civil (chapes anhydrites, bétons cirés). Dans ce contexte industriel, l'étude est focalisée sur l'effet de l'introduction d'adjuvants de type polycarboxylate (PCP) sur les propriétés d'écoulement de suspensions formulées avec une anhydrite fortement réactive.

Les travaux expérimentaux sont initiés par le développement de protocoles de caractérisation rhéologique étalonné sur un fluide modèle à seuil. Ceci permet d'évaluer l'effet de la taille de l'entrefer, de la rugosité des plateaux, du précisaillement ainsi que du type et de la durée de sollicitation. Nous avons alors défini un protocole unique, exploitable pour identifier la courbe d'écoulement des suspensions concentrées étudiées. Ces courbes sont interprétées en ajustant le modèle d'Herschel-Bulkley. Les propriétés viscoélastiques des suspensions, évaluées aux faibles déformations, sont également caractérisées sous sollicitations oscillantes avec deux rhéomètres équipés de géométries différentes.

Afin d'affiner la connaissance des structures moléculaires des différents adjuvants sélectionnés pour cette étude, des caractérisations physico-chimiques sont réalisées. Elles permettent de distinguer plusieurs paramètres caractéristiques des adjuvants : masse molaire, indice de polymolécularité et sensibilité à la température en fonction d'un milieu alcalin ou neutre. Des mesures d'adsorptions ont également été réalisées sur deux adjuvants. Nous montrons ainsi que le phénomène d'adsorption semble conditionné par les propriétés du milieu, notamment par la présence de chaux.

L'étude rhéologique paramétrique montre que des modifications sensibles de la réponse peuvent apparaître en fonction de l'adjuvant utilisé et de la concentration de la suspension. Les évolutions des indicateurs de consistance et de contrainte seuil de mise en écoulement en fonction de la fraction volumique solide et du dosage en adjuvant sont identifiées. Les résultats sont interprétés en ajustant un modèle de type Krieger-Dougherty. L'évolution du paramètre puissance de ce modèle peut être interprétée comme une modification de la forme et de la rugosité du grain couvert par des molécules de PCP adsorbées. Les paramètres moléculaires conditionnant le plus la rhéologie des suspensions concentrées étudiées sont la masse molaire et l'indice de polymolécularité. L'interprétation

des résultats est moins tranchée vis-à-vis du seuil de mise en écoulement que vis-à-vis de la consistance.

Dès lors, nous avons mis en évidence la relation seuil-consistance. Sur le plan pratique, se restreindre à l'estimation du seuil de mise en écoulement des suspensions devient pertinent. À cette fin, un modèle analytique permettant d'estimer la contrainte seuil de mise en écoulement à partir d'un test d'écoulement libre sur une surface plane est proposé. L'objectif est d'apporter une amélioration aux modèles existants lorsque l'écoulement est à la frontière entre régime d'affaissement et régime d'étalement. L'analyse, qui peut être généralisée à l'étude de tous types de fluides complexes à seuil, conduit à une meilleure évaluation de la contrainte seuil. Elle est appliquée avec succès aux cas des suspensions concentrées d'anhydrite. En complément, la relation entre seuil et viscosité est identifiée en croisant l'information de tests d'étalement et de vidange au cône de Marsh. Nous montrons ainsi qu'une rhéométrie rustique est tout à fait pertinente pour un usage industriel et une optimisation de formulation.

La notion d'enrobage de grain est proposée pour modéliser, à l'échelle microscopique, le rôle de l'adjuvant sur l'interaction entre particules. L'ordre de grandeur de la distance interparticulaire est alors estimé entre 1 et 5 nm en exploitant des données de rhéométrie oscillante. Cette approche phénoménologique permet de mettre en évidence l'effet de la fraction volumique solide sur la distance interparticulaire.

Finalement, l'étude de la rhéologie des suspensions concentrées est étendue à la transition liquide solide liée aux réactions d'hydratation. Le suivi de l'effort normal exercé sur une géométrie en contact avec la suspension peut s'interpréter comme un indicateur alternatif de prise. Physiquement, le phénomène est expliqué par un équilibre entre la pression du fluide interstitiel et la variation de volume associée à l'avancement de la réaction d'hydratation de l'anhydrite. Les mesures montrent que la présence d'air occlus lié à l'introduction d'adjuvant affecte fort logiquement l'interprétation du signal.

MOTS-CLES : Rhéologie, Suspensions concentrées, Sulfate de calcium, Superplastifiants, Polycarboxylates

Abstract

This work has been initiated to improve the development of mineral suspension used for building construction. In this industrial field, the rheological evolution needs to be controlled from the mixing to the setting up. The study is herein focused on the influence of polycarboxylates superplasticizers as additives on the rheological properties of suspensions made with a reactive anhydrite.

Firstly, we develop some protocols of rheological characterization which have been calibrated using a model yield stress fluid. Then, we evaluated the effect of several experimental parameters: the sample gap, the roughness of the plates, pre-shearing as well as the testing time. We finally used a unique protocol to identify the flow curves of the mineral suspensions. We discussed our results by adjusting the Herschel-Bulkley model on the flow curves. In addition, dynamic rheometry was used to study the viscoelastic properties of the suspensions at low strain with two rheometers equipped with different geometries.

We assessed the physico-chemical characterization of the various additives selected for this study. In order to provide the knowledge on their molecular shape. We distinguished several parameters such as: molecular weight and the thermo-rheological behavior in alkaline or neutral conditions. Moreover, we performed adsorption measurements on two additives. We showed that the adsorption phenomenon is mainly governed by a weak amount of calcium hydroxide within the suspensions.

We observed significant differences on the rheological responses according to the solid volume fraction and the superplasticizers used into the mineral suspension. We identified the evolution of the consistency and the yield stress, derived with the Herschel-Bulkley model, against the solid volume fraction and the quantity of the additive. Then, we adjust a Krieger-Dougherty type model on the results. It was shown that the power parameter of this model may be linked to the roughness of the particles covered by the adsorbed layer of superplasticizers. The parameters affecting the rheology were the molecular weight and the polymolecularity index of the polycarboxylates. Nevertheless, these results are more obvious with the evolution of the consistency than the yield stress.

As the relation between consistency and yield stress was highlighted, it could be possible to only measure the yield stress of the suspensions. This is here performed from the release of finite volume of material onto a horizontal surface. We experimentally observed

that following its yield stress, the material may show a typical shape at the flow stoppage, between slump and spread. Based on these observations, we propose a new analytical model to evaluate the yield stress of the suspensions. Results showed the relevance of the proposed model, in comparison to previous models. The model developed here may be used for different sample sizes and for a wide range of yield stress fluids. The relationship between viscosity and yield stress of the mineral suspensions is discussed by evaluating the viscosity from Marsh cone tests. We finally showed that a hand-made rheometry is relevant for an industrial application and to optimize formulations of mineral suspensions.

In order to improve the understanding of the adsorbed layer around the particles, a phenomenological approach at a microscopic scale is proposed. From oscillatory measurements, the interparticle distance within the suspensions is evaluated and ranges from 1 to 5 nm. This phenomenological approach allowed us to highlight the influence of the solid volume fraction on the interparticle distance.

Finally, we investigated from rheological measurements the liquid-solid transition of the suspensions caused by the hydration reactions. Static and dynamic measurements were also performed to follow the structural evolution at rest of the suspensions versus time. A characteristic evolution of the normal force during the setting time of the suspensions is shown. This evolution depends on the equilibrium between the interstitial pressure and the volume variation according to the hydration reactions. So, the rheological behavior of suspensions is modified due to entrained air caused by the dosage of additives.

KEY-WORDS : Rheology, Concentrated suspensions, Calcium sulfate, polycarboxylates

Table des matières

Résumé	1
Abstract	3
Remerciements	7
Introduction	9
Chapitre 1 État de l'art	13
1.1 Les sulfates de calcium	16
1.2 Les adjuvants et les superplastifiants polycarboxylates	27
1.3 Les suspensions concentrées	32
1.4 Interactions sulfate de calcium et superplastifiants	36
1.5 Comprendre la rhéologie	42
1.6 Utiliser la rhéologie : la rhéométrie	45
1.7 Modèles de seuil	54
1.8 Conclusion	60
Chapitre 2 Matériaux et outils expérimentaux	63
2.1 Matériaux	66
2.2 Matériel de caractérisation	78
2.3 Conclusion	89
Chapitre 3 Rhéométrie : protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses	91
3.1 Approche expérimentale de rhéologie sur fluide modèle	93
3.2 Comportement en régime d'écoulement	103
3.3 Comportement en régime oscillant	108
3.4 Conclusion	113
Chapitre 4 Caractérisations des adjuvants	115
4.1 Résultats des chromatographies GPC	117
4.2 Résultats des caractérisations RMN	120
4.3 Rhéologie des adjuvants PCP	123
4.4 Adsorption des PCP	128

4.5	Conclusion.....	134
Chapitre 5 Influence des adjuvants PCP sur les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées..... 135		
5.1	Paramètres de formulation	137
5.2	Etude rhéologique des suspensions.....	142
5.3	Conclusion.....	165
Chapitre 6 Exploitation du test d'étalement et du test de vidange 167		
6.1	Résultats des tests d'étalement : visualisation de l'écoulement.....	169
6.2	Théorie d'écoulement.....	174
6.3	Modèles analytiques développés.....	179
6.4	Application aux suspensions de sulfate de calcium	185
6.5	Conclusion.....	195
Chapitre 7 Modèle d'homogénéisation de comportement rhéologique..... 197		
7.1	Étude des propriétés viscoélastiques	199
7.2	Modèle d'homogénéisation.....	209
7.3	Conclusion.....	220
Chapitre 8 Approche phénoménologique de la prise en rhéométrie plan-plan..... 221		
8.1	Analyse de la prise en statique	223
8.2	Analyse en dynamique	227
8.3	Conclusion.....	235
Conclusion générale et perspectives 237		
Bibliographie..... 243		
Symboles..... 252		
Abréviations..... 254		
Liste des figures 255		
Liste des tableaux 266		

Remerciements

Je remercie Georges Bossis d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Je suis également fortement reconnaissant envers Nicolas Roussel qui m'a fait l'honneur de rapporter ce travail. Je souhaite également remercier Arnaud Perrot pour avoir accepté d'être examinateur.

Mes principaux remerciements vont à mon directeur de thèse Christophe Lanos. Je le remercie pour les pistes de travail qu'il a su me confier. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir laissé travailler avec une certaine autonomie. Enfin, je le remercie pour avoir partagé ses qualités professionnelles, scientifiques et humaines. Merci de m'avoir recruté pour ces travaux, j'ajoute que travailler sous sa direction fut un honneur et une fierté.

Un grand merci également à Patrice Estellé pour sa disponibilité et son aide. Je lui adresse mon respect pour avoir corrigé mon travail avec patience. Je le remercie vivement pour son apport et ses conseils qui m'ont fait progresser.

Je remercie Christophe Baux pour ses conseils et avis. Je le remercie également pour m'avoir montré quelques formulations de liants hydrauliques dont il a le secret.

Je remercie Michel Trinquart pour la bonne humeur qu'il a apporté lors de mes deux premières années de thèse. Je remercie également Guy Bianeis et Patrice le Pogam pour leur aide technique.

Je remercie avec le sourire mes collègues doctorants Yacine et Gabriel pour les bons moments passés au bureau et en dehors. On se souviendra du « c'est exactement ce que je voulais pas qui arrive » de Chambéry...dont l'auteur se reconnaîtra.

Je remercie Guylaine Ducouret qui a accepté d'analyser les adjuvants au sein de son laboratoire. Ses analyses ont permis de m'appuyer sur des données fiables. Je la remercie vivement pour l'aide apportée.

Je remercie également Julie Hot pour son accueil lors de mon court séjour à l'IFSTARR. Ces essais ont été grandement utiles et je remercie Nicolas Roussel de m'avoir accueilli au sein de son équipe pendant une semaine.

Je remercie Mélissa Laurans qui m'avait transmis mon CV et qui est donc également à l'origine du projet. Je remercie également Béranger Aranda pour sa coopération lors de nos travaux de thèse et pour KandCo. Je remercie également Christophe Tessier. Je remercie

également Stéphane Freslon et Ollivier Guillou pour m'avoir permis d'utiliser le microscope environnemental.

Je remercie les enseignants et le personnel de l'IUT Génie Civil de Rennes pour l'ambiance de travail agréable qui règne au sein du bâtiment Génie Civil.

Je remercie les enseignants de la filière Génie Civil de l'UBS.

Je remercie surtout ma famille, spécialement mes parents et grands-parents ainsi que mon frère.

Un merci à mes amis.

Je finis en remerciant Axelle pour tout et encore plus encore...

Introduction

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'équipe d'accueil Matériaux et Thermo-Rhéologie (LGCGM EA3913) et l'entreprise KandCo.

KandCo est une start-up française créée en janvier 2008. Cette entreprise innovante a pour ambition : la R&D et la commercialisation de technologies pour l'industrie du BTP, notamment la valorisation des sous-produits industriels (gypses synthétiques) et l'assemblage d'adjuvants à partir de molécules mères. Ses activités sont principalement axées sur la production et la vente de liants, additifs et mortiers spéciaux pour l'industrie des matériaux de construction et le BTP.

Mes travaux de thèse s'insèrent dans le projet de KandCo, à savoir formuler des liants minéraux obtenus par le mélange de sulfate de calcium anhydre et de liants inorganiques classiques. Ces formulations intègrent quasi-systématiquement des adjuvants dits « réducteurs d'eau » ou « fluidifiants ». Nous focaliserons l'attention sur les adjuvants superplastifiants polycarboxylates. Dans le prix de revient d'une formulation à base de sulfate de calcium, le coût des adjuvants peut rapidement devenir prohibitif si leur dosage est mal maîtrisé. De plus, les procédés de mise en œuvre de tels mélanges doivent tenir compte de l'évolution rhéologique induite par les réactions d'hydratation. Ainsi, un caractère très fluide de telles suspensions peut être nécessaire pour faciliter l'application de certaines chapes, de bétons cirés ou de bétons autoplaçants. Par contre un temps de raidissement court permet d'assurer une mise en service rapide. Il est donc nécessaire de maîtriser le comportement rhéologique des suspensions concentrées, de la fin du malaxage jusqu'à l'instant où le matériau devient solide.

L'objectif premier de ce mémoire est d'étudier le comportement rhéologique de suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium, de l'état frais à la prise. Les industriels proposent des additifs de type superplastifiants aux structures moléculaires différentes. Il est nécessaire d'estimer les effets des molécules mères amenées à être utilisées dans le développement des adjuvants de KandCo. Ce lien sans doute étroit, entre architectures moléculaires des adjuvants et rhéologie des suspensions concentrées doit être compris et

transcrit afin de proposer différentes analyses du comportement rhéologique et de proposer le développement de moyens expérimentaux de caractérisation adaptés.

Répondre à cette problématique a permis de fixer plusieurs objectifs discutés dans ce mémoire partitionné en huit parties.

Le chapitre 1 présente une synthèse des travaux bibliographiques retenus pour cerner le comportement rhéologique des suspensions concentrées adjuvantées. Nous décrivons le sulfate de calcium inédit utilisé tout au long de ce mémoire puis nous présentons les différents types de superplastifiants polycarboxylates. Les interactions entre le sulfate de calcium utilisé et les superplastifiants de type polycarboxylates n'ayant fait l'objet d'aucune recherche antérieure, nous ferons appel à des travaux existants sur des matériaux cimentaires dont l'état de l'art est plus fourni. Les suspensions concentrées sont ensuite définies selon les régimes de concentration et leurs conditions d'écoulements. Cela nous permet d'aborder la rhéologie en se focalisant sur le seuil de mise en écoulement, paramètre rhéologique fortement utilisé pour la caractérisation de liants du génie civil. Un dernier sous-chapitre présente deux modèles d'évaluation du seuil de mise en écoulement en fonction des distances interparticulaires qui sont issus de la littérature. Un modèle d'homogénéisation est également retenu vis-à-vis de l'intérêt qu'il présente pour notre problématique.

Le chapitre 2 fait état des matériaux et des outils expérimentaux utilisés pour répondre aux objectifs fixés. Nous présentons les composants utilisés pour formuler les suspensions concentrées à base de sulfate de calcium étudiées dans ce manuscrit. Ces composants sont d'origines minérales ou organiques. En raison de la complexité du comportement des suspensions concentrées réactives, nous avons également travaillé sur un fluide modèle qui constitue une référence rhéologique. Ce fluide modèle présente un comportement de fluide à seuil caractérisé par une loi d'Herschel-Bulkley. Une deuxième partie du chapitre liste le matériel de caractérisation utilisé pour l'étude rhéologique ainsi que leurs principes de fonctionnement. Nous décrivons par la suite les spécificités des outils rhéométriques utilisés.

Le chapitre 3 reprend le développement des protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser les suspensions concentrées à l'état frais. Nous nous attachons à décrire l'approche expérimentale qui a conduit aux choix des protocoles définitifs. Cette approche expérimentale réalisée sur un fluide modèle est la phase en amont qui permet de prendre en compte les différents facteurs influents les mesures rhéologiques des suspensions à l'état frais. Nous arrivons à dégager un protocole qui nous permettra de produire des résultats fiables et

reproductibles pour les analyses du comportement rhéologique des suspensions et l'étude de l'interaction rhéologie-formulation.

Le but du chapitre 4 est de caractériser les adjuvants commerciaux destinés à être utilisés dans les formulations de sulfate de calcium. Les informations disponibles au commencement de ce travail se basent sur l'exploitation des données transmises par les fabricants des 9 adjuvants sélectionnés. L'étude de l'effet des adjuvants sur la rhéologie d'une suspension concentrée nécessite de connaître l'architecture moléculaire de ceux-ci. Nous développons alors les solutions envisagées pour mieux identifier les fonctions chimiques des produits commerciaux utilisés dans ce travail.

Le chapitre 5 a pour objectif d'identifier la sensibilité rhéologique de l'écoulement des suspensions concentrées adjuvantées en fonction des paramètres de formulation : fraction volumique solide, dosage et type d'adjuvant. Nous cherchons à identifier les indicateurs pertinents pour évaluer l'action des superplastifiants PCP sur la rhéologie des suspensions concentrées de sulfate de calcium.

Le chapitre 6 est focalisé sur le développement d'un modèle analytique permettant une évaluation correcte du seuil de mise en écoulement avec un test d'étalement libre. Les procédés de caractérisation rhéologique exploités dans le domaine du Génie Civil s'articulent en effet autour de tests simples d'utilisation. L'objectif de ces tests effectués sur chantier est d'identifier rapidement le seuil de mise en écoulement de suspensions concentrées à l'état frais. Cette étude est complétée par l'analyse de la viscosité apparente de suspensions adjuvantées, évaluée au cône de Marsh, et de son lien avec le seuil de mise en écoulement sur ces mêmes suspensions.

Nous décrivons les propriétés viscoélastiques des suspensions concentrées adjuvantées au chapitre 7. Une première approche de l'estimation des distances inter-particulaires est effectuée en utilisant les modèles retenus et issus de la littérature. Nous introduisons ensuite une notion de fraction volumique d'enrobage, associée à un modèle d'homogénéisation qui permet de traduire l'évolution des distances interparticulaires en fonction de la formulation des suspensions concentrées.

Nous proposons finalement dans le chapitre 8 de suivre l'évolution du comportement rhéologique des suspensions de sulfate de calcium en rhéométrie plan-plan au cours de la transition liquide-solide relative aux réactions d'hydratation du sulfate de calcium. Nous proposons une méthode alternative et nouvelle à notre connaissance pour l'étude de cette

transition de phase. Le suivi de l'évolution temporelle de l'effort normal exercé sur le plateau supérieur d'un rhéomètre plan/plan nous permet de dégager quelques interprétations vis-à-vis des phénomènes de structuration et de prise en lien avec les conditions de contrainte au sein du squelette solide et du fluide interstitiel.

Nous concluons ensuite sur les avancées proposées dans ce manuscrit à travers le développement des méthodes expérimentales et les analyses de comportement rhéologique établies. Des axes de recherches futurs sont ensuite envisagés dans l'objectif d'améliorer l'étude du comportement rhéologique de suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium.

Chapitre 1 État de l'art

Sommaire

1.1	Les sulfates de calcium	16
1.1.1	Un matériau du quotidien.....	16
1.1.2	Un matériau minéral ou synthétique	16
1.1.3	Le sulfate de calcium utilisé : le Kerysten®	19
1.1.3.1	La fabrication du Kerysten par calcination « flash » de KandCo	19
1.1.3.2	Composition et structure granulaire du Kerysten®	21
1.1.4	L'hydratation des suspensions de sulfate de calcium.....	22
1.1.4.1	Hydratation du Kerysten®	23
1.1.4.2	Hydratation du plâtre.....	23
1.1.4.2.a	Equation bilan	23
1.1.4.2.b	Mécanismes réactionnels.....	24
1.1.4.3	Comportement macroscopique.....	25
1.2	Les adjuvants et les superplastifiants polycarboxylates.....	27
1.2.1	Définition	27
1.2.2	Histoire des adjuvants	27
1.2.3	Les retardateurs de prise.....	27
1.2.4	Les superplastifiants industriels	27
1.2.4.1	Historique	27
1.2.4.2	Configuration en peigne d'un adjuvant polycarboxylate	28
1.2.4.2.a	Polycarboxylates de première génération.....	28
1.2.4.2.b	Polycarboxylates de deuxième et troisième génération.....	29
1.2.4.3	Utilité des superplastifiants	31
1.3	Les suspensions concentrées	32
1.4	Interactions sulfate de calcium et superplastifiants.....	36
1.4.1	Adsorption d'un polymère : théorie et concepts de Langmuir.....	36
1.4.2	Adsorption des superplastifiants sur le sulfate de calcium	37
1.4.2.1	Première étape : complexation des PCP sur les ions calcium	37
1.4.2.2	Deuxième étape : la répulsion électrostatique.....	38
1.4.2.3	Troisième étape : l'encombrement stérique	39
1.4.2.4	Evolution du potentiel lors de l'adsorption	39
1.4.3	Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption.....	40

1.5	Comprendre la rhéologie.....	42
1.5.1	Les grandeurs rhéologiques.....	42
1.5.2	Lois de comportement de fluides complexes à seuil.....	43
1.5.3	Le seuil de mise en écoulement.....	44
1.6	Utiliser la rhéologie : la rhéométrie.....	45
1.6.1	Sollicitation des matériaux.....	45
1.6.1.1	Cisaillement en régime permanent et courbes d'écoulements.....	45
1.6.1.2	Cisaillement linéaire en oscillations et viscoélasticité.....	46
1.6.1.3	Essais d'écoulement libre.....	47
1.6.1.3.a	Slump test et relation avec le seuil.....	47
1.6.1.3.b	Cône de Marsh et viscosité.....	52
1.6.1.4	L'évolution rhéologique temporelle.....	52
1.7	Modèles de seuil.....	54
1.7.1	Le modèle de Kapur.....	54
1.7.2	Le modèle de Flatt & Bowen.....	57
1.7.3	Le modèle de Chateau.....	58
1.8	Conclusion.....	60

1.1 Les sulfates de calcium

1.1.1 Un matériau du quotidien

Les systèmes à base de sulfate de calcium (tel que le plâtre) font partie de notre quotidien. Intégrés à tous types de bâtiments, ils se trouvent généralement sous forme d'aménagements intérieurs. Nous pouvons citer les systèmes d'isolation thermique et thermo-acoustique associant sulfate de calcium et isolant, les systèmes de cloisons séparatives, les systèmes de protection contre les incendies (liste non exhaustive). Il existe également les sulfates de calcium à projeter, les carreaux pour la réalisation de cloison ou les plâtres pour staff destinés à la fabrication de plaques de plafonds et d'éléments de décoration. Le sulfate de calcium peut aussi se trouver dans les systèmes au sol : chapes, bétons cirés...généralement dans des formulations de types composites. La photographie présentée sur la figure 1-1 illustre parfaitement l'usage du sulfate de calcium dans une pièce à vivre.



Figure 1-1. Photographie d'un intérieur composé de sulfate de calcium.

1.1.2 Un matériau minéral ou synthétique

La matière première du sulfate de calcium est le gypse. Sous forme naturelle, c'est une roche formée par évaporation de saumures au sein de sédiments et qui se présentent sous diverses variétés minérales que nous présentons sur la figure 1-2 :



Figure 1-2. Variétés minérales de gypse.

Nous distinguons plusieurs variétés : la rose des sables (gypse dont la croissance a emprisonnée des grains de sable), l'albâtre (gypse à grains fin employés en sculpture). Il existe quelques gisements de gypse en France, principalement dans le bassin parisien et la vallée du Rhône.

Dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, les gypses synthétiques ont fait leur apparition. Parmi ceux-ci, nous pouvons lister le désulfogypse, le phosphogypse, le titanogypse, le borogypse, le citrogypse et le lactogypse. Les gypses synthétiques proviennent généralement des sous-produits de fabrications industrielles ou résultent du traitement d'effluents contenant de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Les sources de production de gypse synthétiques sont majoritairement les fabrications d'acides : acide phosphorique (phosphogypse), acide fluorhydrique (fluorogypse), acide borique (borogypse), acides organiques (citrique, tartrique).

Le sulfate de calcium existe sous plusieurs phases: le di-hydrate ou gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), l'hémihydrate ou plâtre ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$) et l'anhydrite ($CaSO_4$) (tableau 1-1) :

Degré d'hydratation	Désignation	Symbole	Système cristallin	Stabilité thermodynamique
Anhydrite (CaSO ₄)	Anhydrite obtenue à haute température	A-I	Cubique	>1180°C
	Anhydrite insoluble	A-II	Orthorhombique	< 1180°C
	α - Anhydrite soluble	A-III α	Hexagonal	Métastable
	β - Anhydrite soluble	A-III β	Hexagonal	Métastable
Hémi-hydrate (CaSO ₄ .0,5 H ₂ O)	α - hémi-hydrate β - hémi-hydrate	α - HH β - HH	Orthorhombique	Métastable
Di-hydrate (CaSO ₄ .2H ₂ O)	Di-hydrate (gypse)	DH	Monoclinique	< 45°C

Tableau 1-1. Phases du système CaSO₄-H₂O.

Le sulfate de calcium di-hydraté reste stable jusqu'à 45°C. Par augmentation de cette température, le gypse peut se convertir en hémi-hydrate. Si le chauffage a lieu à l'air sans eau, c'est-à-dire dans des conditions « sèches », l'humidité incorporée dans la matrice cristalline s'évapore très rapidement et conduit à sa destruction. Le gypse devient donc l'hémi-hydrate et présente alors une matrice cristalline relativement poreuse. En augmentant la température de traitement jusqu'à 300°C, on obtient l'anhydrite dont la structure est encore plus poreuse. Ces deux formes de sulfate de calcium sont respectivement appelées hémi-hydrate α et anhydrite – III β. La forme α est obtenue par un séchage sous pression de vapeur et la forme β par séchage en pression atmosphérique. Nous présentons sur la figure 1-3 le schéma de la déshydratation du gypse :

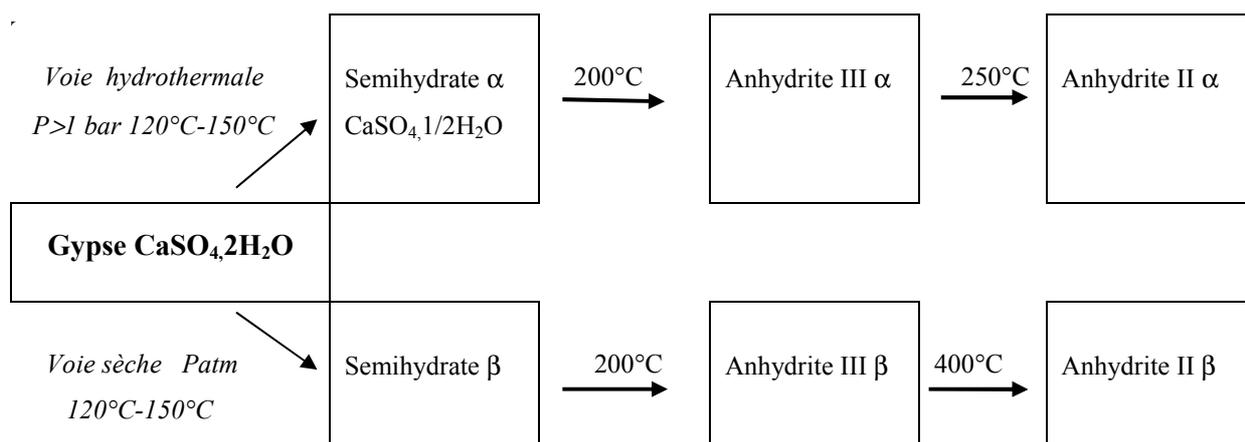


Figure 1-3. Schéma de déshydratation du gypse.

1.1.3 Le sulfate de calcium utilisé : le Kerysten[®]

Le Kerysten[®] est un sulfate de calcium inédit et généralement utilisé dans des formulations composites : chapes anhydres, bétons cirés ou ciments sursulfatés [1] dont les formulations intègrent potentiellement du Kerysten[®].

Nous précisons en premier lieu le principe de production du Kerysten[®], qui diffère d'un procédé de fabrication d'un plâtre commercial classique. Cette fabrication dite par « calcination flash » conduit à l'obtention d'un sulfate de calcium d'une granulométrie réduite et d'une surface spécifique plus élevée qu'un héli-hydrate classique. La structure granulaire particulière du Kerysten[®] composée de deux phases de sulfate de calcium est présentée par la suite. Le lecteur trouvera une étude plus approfondie des caractéristiques physico-chimiques du Kerysten[®] dans la thèse d'Aranda [2].

1.1.3.1 La fabrication du Kerysten par calcination « flash » de KandCo

Le Kerysten[®] est issu d'un nouveau procédé de fabrication basé sur la calcination flash (figure 1-4) qui a fait l'objet d'un brevet déposé par KandCo [3]. Ce procédé permet l'utilisation de diverses matières premières sans qu'il soit nécessaire de modifier l'installation lorsque celles-ci changent. Cette matière première (dans notre cas du gypse synthétique) doit avoir des grains de dimension comprise entre 0,2 mm et 20 mm, ce qui nécessite un pré traitement par broyage. Ce procédé permet de produire par voie sèche un sulfate de calcium de granulométrie moyenne inférieure à 20 μm comprenant au moins 70% d'anhydrite dès la sortie du four. Ce pourcentage peut varier par la suite lors du conditionnement du produit fini qui aura tendance à s'hydrater légèrement en héli-hydrate en fonction des conditions de stockage.

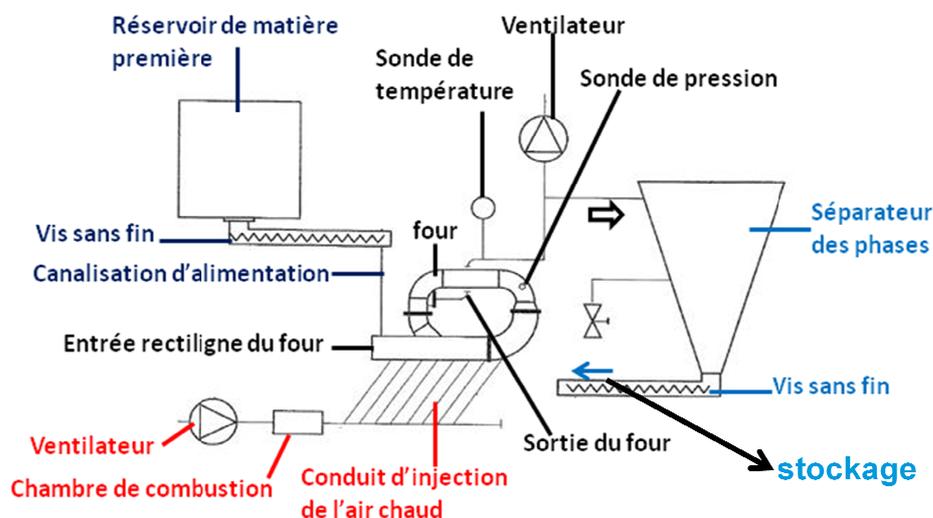


Figure 1-4. Procédé de calcination flash utilisé par KandCo pour la production du Kerysten[®] [3].

Dès son introduction, la matière première est calcinée en un court instant par contact direct avec de l'air chaud porté à une température de 495°C. Ce fluide possède une vitesse réglée à 9 m.s⁻¹ et va entraîner le matériau calciné dans un sécheur de forme toroïdale placé en dépression à 100 mbar. Au cours du séchage, une micronisation autogène des grains est provoquée dans le four flash. La première couche du grain est rapidement déshydratée par vaporisation de l'eau au contact de l'air chaud, tandis que les couches plus profondes vont se déshydrater plus lentement. Cette différence de vitesse de déshydratation va provoquer une différence de pression de vapeur d'eau entre la périphérie et le centre du grain [4]. Cette tension va induire un éclatement du grain et donc une réduction de la granulométrie du matériau calciné, ainsi qu'une augmentation de sa surface spécifique. A la sortie, la vitesse de l'air est réglée à 30 m.s⁻¹ pour éviter que les particules ne dégradent la paroi du four. Ce montage permet aussi de sélectionner granulométriquement les grains du matériau qui vont être recueillis à la sortie du sécheur au centre du tore par effet centrifuge.

Ainsi à la sortie du four flash, le Kerysten[®] présente une granulométrie comprise entre 5 et 100 µm. Ensuite, le sulfate de calcium obtenu est séparé de l'air chaud et refroidi à l'aide d'un système de filtres à manche et d'air comprimé avant d'être stocké à l'abri de l'humidité dans un silo.

Ce procédé présente l'avantage de réaliser le séchage et la calcination de la matière première, puis la micronisation et la sélection granulométrique du matériau calciné en une seule opération. Par ailleurs, par rapport aux procédés de calcination classique, la calcination

flash présente un pouvoir d'échange thermique bien supérieur, une faible inertie thermique et un faible temps de séjour du matériau dans le four. Cela implique donc des coûts faibles d'entretien et des coûts d'investissement réduits [4]. En outre, les températures utilisées sont plus faibles que dans le cas des calcinations flash décrites par Tanaka et al [5], ce qui nécessite moins d'énergie et entraîne une diminution des rejets de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. De plus, ce procédé s'inscrit dans une démarche de développement durable, puisqu'il permet de valoriser des gypses synthétiques sans qu'il soit nécessaire d'aménager le procédé. Nous présentons les propriétés de ce sulfate de calcium en sortie de procédé de calcination flash en le comparant à un plâtre classique (tableau 1-2).

Procédés	Matières premières	Fours	Produits et granulométries
Classiques	Broyée et séchée	L = 20-50m Cuisson > 1 H	Plâtre β 0,1-2mm
KandCo	Broyée	L = 5-10 m Cuisson < 1 min.	Kerysten [®] 0,05-0,015 mm

Tableau 1-2. Comparaison des modes de cuissons et de la granulométrie des produits.

Le Kerysten[®] présente alors une granulométrie plus faible que le plâtre ainsi qu'un temps de cuisson fortement inférieur. Les avantages du Kerysten[®] sont sa finesse et sa grande réactivité. Par contre, il convient de l'adjuvanter en fonction des applications souhaitées. Nous devons pour cela préciser sa morphologie afin d'optimiser la sélection des adjuvants que nous testerons.

1.1.3.2 Composition et structure granulaire du Kerysten[®]

Des analyses, par DRX et ATD/TG ont permis de déterminer la composition exacte du Kerysten[®]. Matériau à mi-chemin entre l'anhydrite et l'hémi-hydrate de sulfate de calcium, les analyses complètes de ce matériau sont effectuées dans les travaux de Aranda [2]. Dans l'état commercial, le Kerysten[®] contient de l'hémihydrate ainsi que de l'anhydrite III et un pourcentage minime de carbonate de calcium [2]. Une mesure de teneur en eau, effectuée par Aranda [2], a permis de déterminer exactement les proportions de ces deux types de sulfate de calcium (tableau 1-3) après stabilisation du Kerysten[®] (stockage prolongé) :

Eléments	Pourcentage
Semi-hydrate	75,70
Anhydrite III	21,70
Carbonate de calcium	2,60

Tableau 1-3. Composition du Kerysten[®] étudié. Tableau extrait de [2].

De par sa composition d'anhydrite γ et majoritairement de semi-hydrate, il convient de proposer une structure à l'échelle du grain. Les travaux réalisés par Aranda [2] ont conduit à présenter l'hypothèse d'une structure granulaire multicouche composée d'anhydrite γ et de semi-hydrate (figure 1-5) :

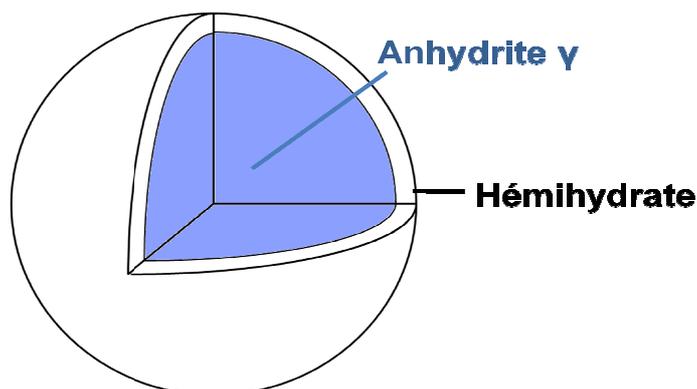


Figure 1-5. Schéma d'un grain de Kerysten[®] suivant une structure multicouche [2].

Cette schématisation et la présence d'hémi-hydrate en surface permettra par ailleurs de se référer à la bibliographie existante sur l'action de fluidifiants sur le plâtre. Cette structure conduit à une évolution rhéologique temporelle très rapide et à l'utilisation d'additifs. L'évolution rhéologique en fonction du temps est la conséquence directe des réactions d'hydratations.

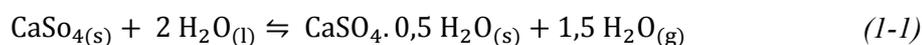
1.1.4 L'hydratation des suspensions de sulfate de calcium

Mélangés à l'eau, les constituants du sulfate de calcium se réhydratent pour former du sulfate de calcium hydraté qui cristallise. C'est le phénomène de prise, au cours duquel se forme une pâte qui durcit progressivement au fur et à mesure du développement des cristaux

de dihydrate. La prise d'une suspension de sulfate de calcium s'accompagne d'un ensemble de phénomènes physico-chimiques qu'il convient de rappeler.

1.1.4.1 Hydratation du Kerysten®

Lors de la mise en suspension du Kerysten®, Aranda [2] observe sur une formulation de référence un phénomène exothermique après 14 secondes à une température de 35°C. Ce premier pic correspond à la transformation quasi-immédiate de l'anhydrite III en semi-hydrate et à la solubilisation de l'hémi-hydrate (équation (1-1)). Cette première étape correspond à la période de dissolution initiale. Très brève, elle suit immédiatement la mise en contact du solide avec l'eau. Ce pic est souvent attribué à la chaleur de mouillage plus qu'à la dissolution.



La deuxième réaction (1-2) correspond à un deuxième pic exothermique plus marqué, d'une température de 41,3°C avec un délai de 3,6 heures sachant que la formulation intègre un retardateur de prise.

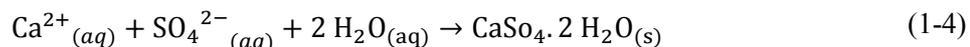
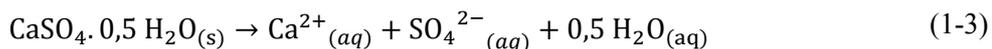
1.1.4.2 Hydratation du plâtre

1.1.4.2.a Equation bilan

Nous avons vu que l'anhydrite d'un grain de Kerysten® se transforme quasi-instantanément en hémi-hydrate au contact de l'eau. La seconde étape correspond aux mécanismes liés à la transition de phase solide-liquide lors de l'hydratation du plâtre.

La première étude scientifique du plâtre a été réalisée dès 1768 par Lavoisier qui montre que, d'après [6] et [7], l'hydratation du plâtre permet de former du gypse avec la même dureté que le gypse naturel. De plus, il observe que la déshydratation du gypse, puis l'hydratation du plâtre forment un cycle renouvelable à volonté. Il est le premier à observer au microscope la formation de cristaux de gypse pendant l'hydratation du plâtre.

En 1887, Le Chatelier a expliqué l'hydratation (équation-bilan (1-2)) par deux réactions successives : dissolution (1-3) et précipitation (1-4), présentées ci-après [8]:



Les recherches sur l'hydratation du plâtre ont été réalisées depuis les vingt dernières années sous l'impulsion de collaborations entre plusieurs laboratoires français et la société Lafarge. Il s'agit par ordre chronologique des travaux de Karmazin [9], Galtier [10], Amathieu [11] et Espinosa [12]. Plus récemment (année 2000), Domenech [13] investit ce domaine de recherche en s'appuyant sur les travaux précédents. Il existe actuellement trois théories d'hydratation.

1.1.4.2.b Mécanismes réactionnels

Le suivi des mécanismes réactionnels des réactions d'hydratation de suspensions concentrées de plâtre est généralement étudié dans la littérature par le couplage de la calorimétrie et de la conductimétrie (figure 1-6). Espinosa [12] propose de suivre le comportement diélectrique des suspensions qui est lié aux réactions d'hydratation en se basant sur l'écart entre les permittivités des phases solides et liquides. Il montre qu'une diminution de la constante diélectrique est engendrée par la disparition de l'eau libre au cours de l'hydratation. Plus original, le suivi de la prise en utilisant la spectroscopie RMN, proposé dans la thèse de Jaffel [14], a notamment permis de calculer en continu la quantité d'eau consommée au cours des réactions d'hydratation du plâtre.

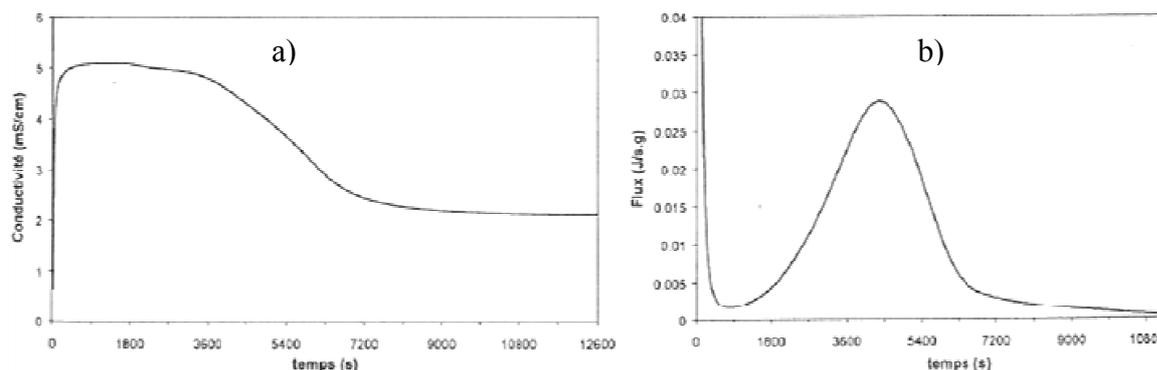


Figure 1-6. a) Courbe de conductimétrie ; b) Courbe de calorimétrie; Résultats obtenus sur un hémihydrate α . extrait de [13].

Il semble exister 4 étapes.

La période de dissolution initiale expliquée précédemment et caractérisée par l'élévation brusque de la conductivité.

Une période de latence, considérée comme une étape de ralentissement qui suit la formation de la solution sursaturée. Cette période de latence peut s'expliquer par plusieurs théories. La théorie de la germination hétérogène proposée par Ridge en 1969 [15]. La production de dihydrate se fait d'une manière brutale et immédiate au moment de son contact avec l'eau par un mécanisme de germination hétérogène, sur des sites énergiquement favorables de la surface de l'hémihydrate initial. Cette période de latence est donc le fait du blocage des sites de dissolution du semi-hydrate par les germes de dihydrate déjà formés. Espinosa [12] a par ailleurs écrit que la germination est effective tout au long de la réaction d'hydratation. La théorie colloïdale proposée par Hansen en 1963 [16] est également possible : les grains d'hémihydrate se recouvrent d'une ou de plusieurs espèces intermédiaires $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \geq 2$) formant un « gel » qui empêche l'avancement de la réaction d'hydratation. Nous notons également l'existence d'un modèle d'hydratation topochimique explicité dans la thèse de Jaffel [14]. Nous retenons comme principale information que cette période de latence est une étape nécessaire à la formation d'une quantité significative de gypse pouvant alors entraîner une précipitation massive. La combinaison de la théorie de Le Chatelier [8] et de Ridge [15] est par ailleurs retenue.

La période d'accélération de l'hydratation qui s'étend de la fin de la période de latence au temps correspondant au point d'inflexion des courbes de conductivité ou au maximum du second pic de la courbe de flux thermique.

L'étape finale de l'hydratation est caractérisée par un palier terminal de conductimétrie et une légère décroissance de la calorimétrie.

Ne possédant pas de moyens expérimentaux de ce type au laboratoire, nous proposons une approche rhéologique alternative pour suivre l'évolution de ces mécanismes au chapitre 8.

1.1.4.3 Comportement macroscopique

Les aiguilles de gypse naissent et croissent dans la solution. Elles se rencontrent et créent une structure résistante. La variation volumique du plâtre lors de la prise est présentée sur la figure 1-7 et apporte des renseignements sur la naissance du réseau solide :

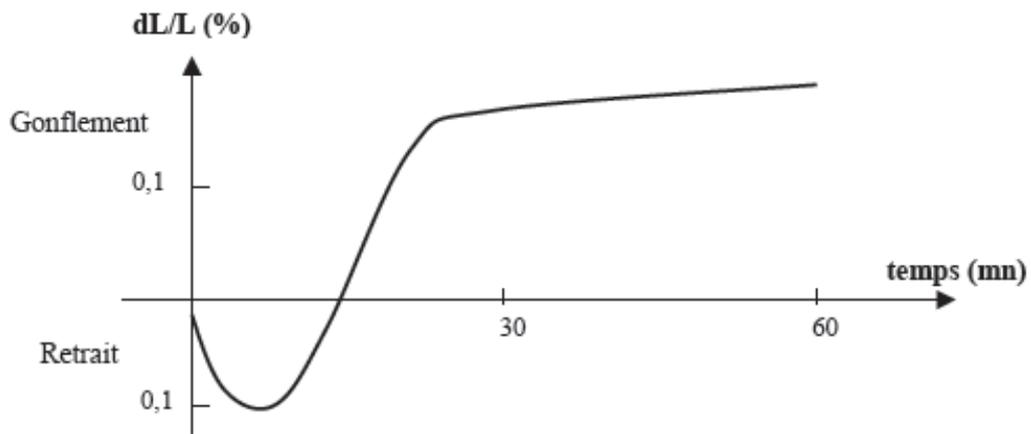


Figure 1-7 : Variation de volume du plâtre pris d'après Caspar [17].

La prise du plâtre est associée à des variations de volume consécutives aux réactions d'hydratation :

- Une première phase de retrait est enregistrée car le volume de gypse est inférieur à la somme des volumes de semi-hydrate et d'eau nécessaires à sa formation. Cette première phase correspond à la transformation de l'hémihydrate en gypse ;
- Une deuxième phase de gonflement est observée. Les cristaux s'allongent et se repoussent les uns les autres.

1.2 Les adjuvants et les superplastifiants polycarboxylates

1.2.1 Définition

La norme NF EN 934-32 de 1998 définit un adjuvant comme étant un produit dont l'incorporation à faible dose (<5% de la masse de ciment) aux bétons, mortiers, ou coulis lors du malaxage ou avant la mise en œuvre, provoque les modifications recherchées de l'état frais à l'état durci.

1.2.2 Histoire des adjuvants

Le sang ainsi que des blancs d'œufs ont été les premiers adjuvants du béton. La fabrication de ciment portland, initiée dès 1850, va rapidement intégrer du gypse ou du chlorure de calcium en tant qu'adjuvant pour obtenir des prises plus régulières. Cette incorporation remonterait à 1875-1890 [18]. Ainsi, les maçons français de cette époque additionnaient au ciment un peu de plâtre sur le chantier, au moment du gâchage du béton. Le premier brevet fut déposé en 1885 avec l'addition du chlorure de calcium comme adjuvant des bétons. A cette époque, les préoccupations des utilisateurs du béton furent de maîtriser la durée de prise et son accélération. Cette préoccupation reste d'actualité.

1.2.3 Les retardateurs de prise

Les retardateurs peuvent agir dans la phase aqueuse en diminuant la solubilité et la vitesse de dissolution des constituants anhydres [18]. En se précipitant autour des grains de sulfate de calcium (ou en formant avec la chaux des précipités enrobant certaines parties des grains anhydres), il y a formation d'un « voile » plus ou moins continu, sensiblement imperméable et d'épaisseur variable (la couche colmatante pouvant être monomoléculaire). Le retard engendré va donc dépendre du milieu et de ses caractéristiques : épaisseur, présence ou non d'hétérogénéité à la surface, composition et pH.

1.2.4 Les superplastifiants industriels

1.2.4.1 Historique

Depuis les années 60 [19], des dispersants organiques appelés superplastifiants sont utilisés dans la formulation des bétons. Les dispersants polymères les plus couramment utilisés sont alors des dérivés sulfonés : les lignosulfonates, naphthalènes sulfonates,

polymélamines sulfonates. Ils nécessitent la présence de formaldéhyde pour les synthétiser. De tels adjuvants sont à terme amenés à disparaître avec la réglementation REACH. Nous focaliserons donc l'étude sur un type d'adjuvant : les polycarboxylates, noté PCP. Nous présentons dans la partie 1.2.4.2 un historique des trois générations de susperplastifiants polycarboxylates. Cet historique est issu du travail de Nicolas [20].

1.2.4.2 Configuration en peigne d'un adjuvant polycarboxylate

La molécule d'un superplastifiant de type polycarboxylate est composée d'une chaîne principale, qui porte les fonctions carboxylates -COO^- , et sur laquelle sont greffées de nombreuses chaînes secondaires. Cette configuration est représentée schématiquement sur la figure 1-8 :

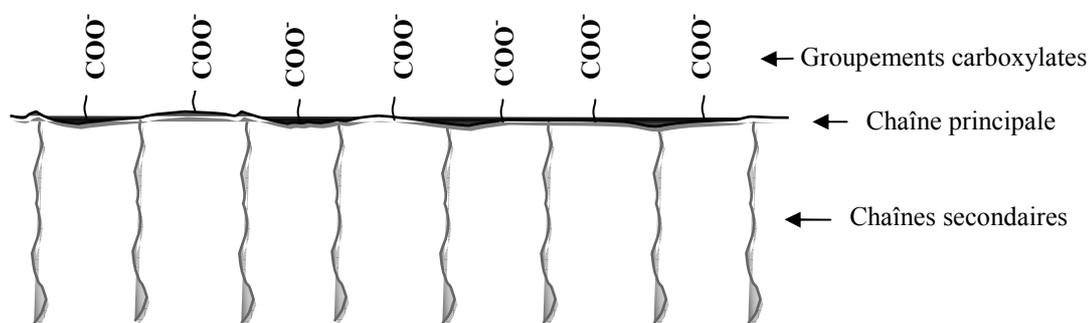


Figure 1-8. Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate de configuration peigne.

Le taux de greffage, la longueur des greffons et la longueur de la chaîne principale sont paramétrables lors de leur synthèse en laboratoire [19].

1.2.4.2.a Polycarboxylates de première génération

La première génération de susperplastifiants de type polycarboxylate a été mise au point en 1986 par la société Japonaise Nippon Shokubai en collaboration avec Nisso Master Builder [21]. Ces matériaux sont des polymères anioniques et ramifiés obtenus par copolymérisation entre un acide carboxylique insaturé et un ester d'acide carboxylique et de méthacrylate-polyéthylène-glycol (MPEG). La structure chimique générale des polycarboxylates de première génération est reproduite sur la figure 1-9 :

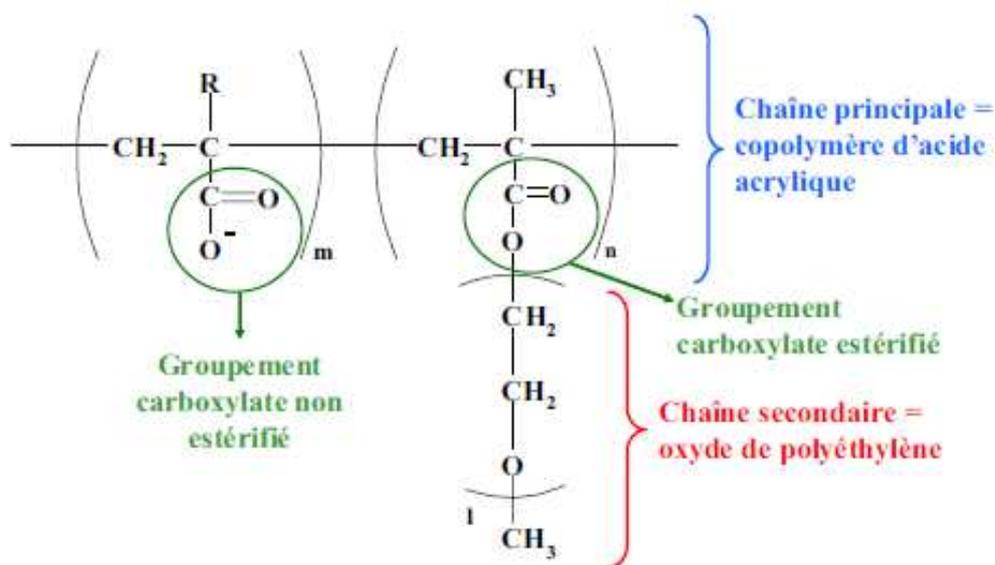


Figure 1-9. Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération ($R=H, CH_3$) d'après [22].

La densité de charges anioniques du polymère est fonction du rapport molaire acide acrylique par macromonomère employé pour la synthèse (paramètre m/n). Cette caractéristique influence directement la densité de chaînes secondaires. Les nombres m et n peuvent varier à l'intérieur d'une même molécule, c'est-à-dire que le nombre de groupements carboxylates estérifiés ou non, qui se suivent les uns les autres n'est pas constant. Ce rapport peut osciller entre 1/1 et 6/1 [21].

1.2.4.2.b Polycarboxylates de deuxième et troisième génération

Selon la synthèse de [21], en 1989, deux nouveaux types de polycarboxylates ont été développés en modifiant la nature des liaisons des chaînes secondaires à la chaîne principale. La société Takemoto Oil et Fat a mis au point un polycarboxylate au sein duquel les chaînes secondaires sont greffées à la chaîne principale par des liaisons éthers. La chaîne principale se compose de monomères relativement simples comme l'acide acrylique, l'anhydrite d'acide maléique, le styrol (liste non exhaustive).

Les chaînes secondaires sont formées par des éthers d'allyle ou de vinyle, lesquels garantissent un polymère alternant car chacun de ces éthers insaturés ne peut pas se polymériser avec lui-même. La présence des liaisons éther font que ces matériaux sont insensibles à l'hydrolyse et exceptionnellement stables en température. Un exemple de ce type de polycarboxylate est reproduit sur la figure 1-10 :

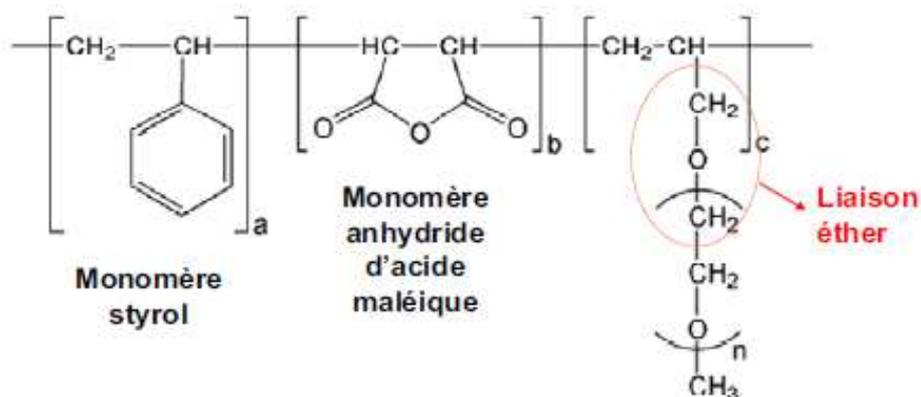


Figure 1-10. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'alkyle d'après Plank et al. [23].

La même année, la société américaine W.R. Grace a élaboré un polycarboxylate où les chaînes secondaires sont rattachées à la chaîne principale par des liaisons amide ou imine. L'originalité de ces produits est que leur synthèse ne nécessite pas de préparation préalable de macromonomères. Nous exposons une représentation schématique de ce genre de matériau (figure 1-11) :

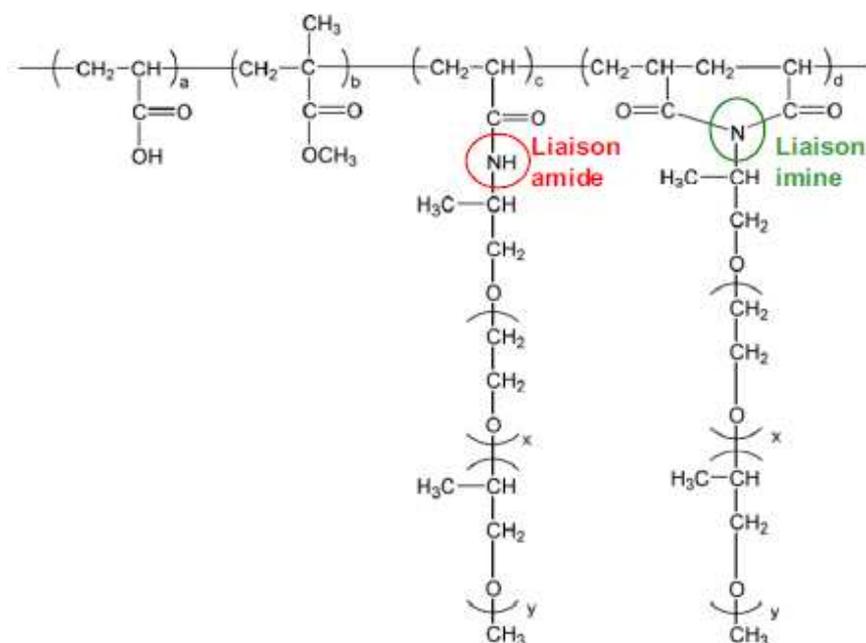


Figure 1-11. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace d'après Plank et al. [23].

En 2000, une dernière génération de polycarboxylate est née d'une collaboration entre la société SIKA et la société japonaise TOHO. Ces polymères portent des fonctions

carboxylates sur leur chaîne principale et des fonctions amines sur leurs chaînes secondaires; ils sont capables d'être soit un polymère anionique soit un polymère cationique. Ces polycarboxylates se distinguent par un fort effet fluidifiant pour des rapports E/L extrêmement faibles. Le domaine d'application de ces matériaux est par conséquent la conception de bétons à ultra hautes performances, en raison des résistances mécaniques exceptionnellement grandes pouvant être atteintes à de faibles taux de gâchage. Un exemple de structure de cette classe de superplastifiants est représenté sur la figure 1-12 :

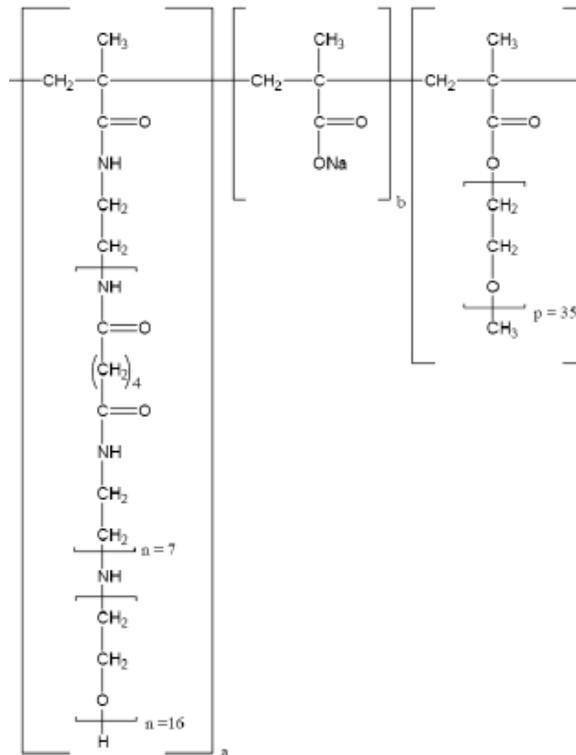


Figure 1-12. Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération d'après [23].

1.2.4.3 Utilité des superplastifiants

De nombreux avantages ressortent de l'utilisation de superplastifiants [24], nous pouvons lister dans le tableau 1-4 les principales actions des superplastifiants sur du sulfate de calcium :

Sulfate de calcium à l'état frais	Sulfate de calcium à l'état durci
Diminuer la quantité d'eau de gâchage	Améliorer les propriétés mécaniques
Augmenter l'ouvrabilité	Améliorer la durabilité

Tableau 1-4. Action des superplastifiants sur du sulfate de calcium à l'état frais et durci.

1.3 Les suspensions concentrées

Une suspension concentrée se définit comme la dispersion d'une phase solide, généralement sous forme de poudre, dans un liquide mais sans dissolution. L'assemblage de sulfate de calcium, d'adjuvants et d'eau entre bien dans ce cadre. Une suspension concentrée peut présenter trois régimes, selon la concentration en particules définie par la fraction volumique solide (figure 1-13).

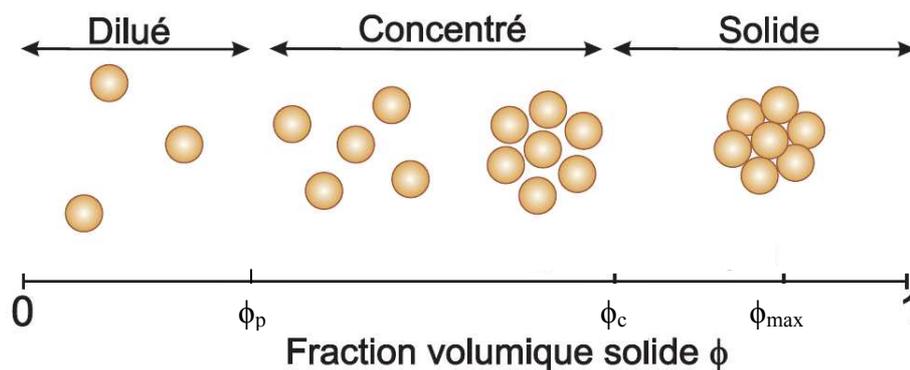


Figure 1-13. Représentation de la distribution de particules en fonction de la fraction volumique solide.

Nous considérons ici trois régimes en fonction de la fraction volumique solide d'une suspension :

- Dilué : l'organisation des particules est aléatoire et les particules diffusent librement;
- Concentré : l'organisation des particules est lâche, les contacts entre particules sont fréquents;
- Solide : l'organisation des particules est forte, les contacts entre particules sont permanents.

Le comportement d'une suspension et sa stabilité doivent être maîtrisés pour un usage industriel. La première variable de formulation d'une suspension concentrée est la fraction volumique solide (ou concentration volumique solide), notée ϕ , et définie par le rapport :

$$\phi = \frac{V_s}{V_s + V_l} \quad (1-5)$$

V_s est le volume de la phase solide et V_l le volume de la phase liquide.

Nous définissons la fraction volumique de percolation, notée ϕ_p , comme la fraction volumique solide au dessus de laquelle la suspension présente un seuil d'écoulement. Elle caractérise le début du régime concentré. En dessous de la fraction volumique de percolation, il n'y a pas assez de particules permettant de créer un réseau capable de résister au mouvement brownien. La fraction volumique de percolation définit la borne inférieure de la gamme de formulation d'une suspension concentrée au comportement rhéologique de fluide complexe (figure 1-13). Cette notion de fraction volumique de percolation est récemment reprise dans les travaux de Perrot et al. [25] (valeurs comprises entre 0,36 et 0,48 pour des pâtes de ciment adjuvantées). Nous précisons également que la percolation n'a ici pas de sens mécanique de type contact grains-grains. C'est une fraction volumique solide à partir de laquelle le seuil de mise en écoulement devient sensible (notion analogue à celle utilisée dans les travaux de Flatt [26]).

Nous définissons la fraction volumique critique, notée ϕ_c , comme la fraction volumique solide au dessus de laquelle nous sommes en présence de blocage ou de conditions d'écoulement provoquant une dilatance. La fraction volumique critique définit la borne supérieure de la gamme de formulation d'une suspension concentrée (figure 1-13).

Les modèles rhéologiques font apparaître le paramètre de fraction volumique maximale ou de « packing », notée ϕ_{max} . Dans le cas d'une distribution monodisperse, la compacité maximale est celle d'un réseau cubique faces centrées ou hexagonal (figure 1-14), soit 0,74. La compacité maximale d'un mélange dépend de trois paramètres principaux [27] : la taille et la distribution granulométrique des grains considérés; la forme des particules (morphologie et état de surface) et la façon dont est réalisé l'empilement (distribution de grains dans l'espace). Ainsi, l'expérience ne permet généralement pas d'atteindre cette valeur. En illustration, la compacité d'une poudre de ciment est de l'ordre de 0,60 [28].

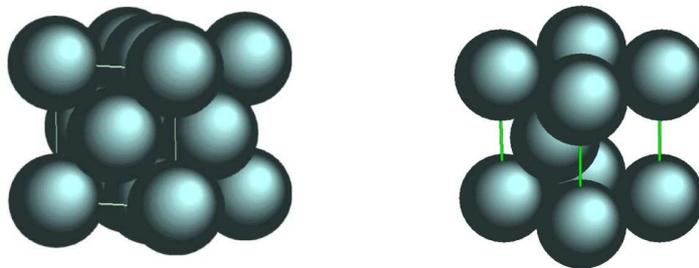


Figure I-14. Réseaux cubique faces centrées à (gauche) et hexagonal (à droite).

La fraction volumique solide maximale est définie par l'expérience dans ce travail. Elle correspond à la fraction volumique solide ne permettant plus la mise en forme de la suspension, le solide étant en quantité trop importante par rapport à l'eau. Cette fraction volumique solide maximale peut donc être variable en fonction de l'adjuvant PCP utilisé et de la formulation de la suspension concentrée.

Nous souhaitons travailler dans le régime concentré, avec une organisation lâche de particules, afin d'observer un comportement rhéologique de fluide à seuil. Nous devons pour cela définir des gammes de formulation, caractérisées par ϕ_p et ϕ_{max} en fonction des PCP utilisés.

Suivant la fraction volumique d'une suspension concentrée Coussot et Ancy [29] proposent une classification conceptuelle des régimes rhéophysiques en fonction de la vitesse de cisaillement que nous présentons sur la figure 1-15 :

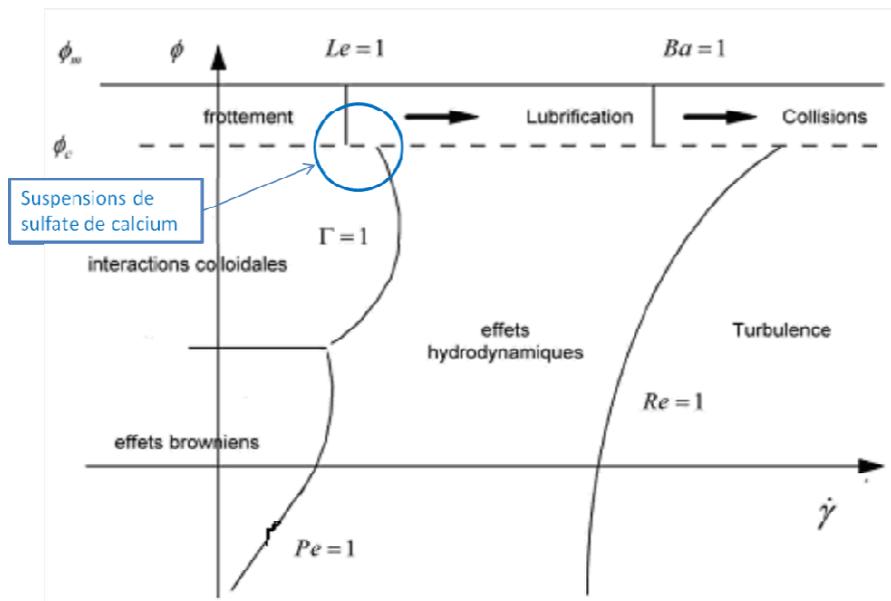


Figure 1-15. Classification conceptuelle des régimes rhéophysiques d'une suspension en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique solide (échelle log-log) d'après Coussot et Ancy [29].

Nous pouvons donc supposer que les forces colloïdales et les contacts jouent un rôle important sur le comportement des suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium étudiées par la suite. Les suspensions concentrées présenteront alors des interactions colloïdales puis un régime de lubrification par effets hydrodynamiques en fonction du taux de

cisaillement croissant. Lorsque les interactions hydrodynamiques prédominent sur les interactions frictionnelles, on dit que la pâte se trouve dans un régime lubrifié ou visqueux.

L'écoulement des suspensions concentrées dépend dans notre cas des:

- Propriétés mécaniques et physiques des particules (forme, taille, surface);
- Propriétés du liquide suspendant (newtonien ou pas);
- Interactions entre les particules (colloïdales dans notre cas).

1.4 Interactions sulfate de calcium et superplastifiants

L'adsorption des adjuvants est l'étape préalable à la dispersion des grains de sulfate de calcium et à l'obtention de la rhéologie désirée. Nous reprenons ici les notions théoriques de l'adsorption et les travaux déjà réalisés afin de comprendre l'effet final des adjuvants polycarboxylates, notés PCP, sur la rhéologie de suspensions concentrées.

1.4.1 Adsorption d'un polymère : théorie et concepts de Langmuir

L'adsorption est un phénomène de surface. Afin de caractériser ce phénomène, le calcul du nombre de molécules présent par unité de surface est effectué en fonction de la concentration de la solution analysée. Le lecteur pourra se référer à l'ouvrage *Physics and Chemistry of Interfaces* [30] où la théorie de l'adsorption est expliquée en détails. Nous présentons le schéma de l'adsorption suivant Langmuir sur la figure 1-16 :

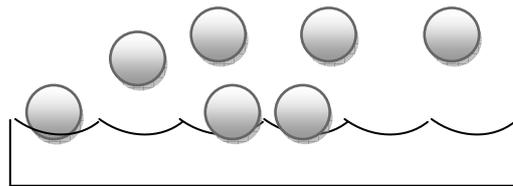


Figure 1-16 : Schéma de l'adsorption suivant Langmuir [31].

L'adsorption des superplastifiants sur les grains de sulfate de calcium, si conforme à l'isotherme d'adsorption de Langmuir [32] [33], est donnée par l'équation suivante:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k * c}{1 + k * c} \quad (1-6)$$

Avec Γ la quantité adsorbée exprimé en mg/g; Γ_{∞} la quantité adsorbée de saturation; c est la concentration en superplastifiant; k est la constante d'adsorption.

L'équation (1-6) est généralement exploitée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} k c} \quad (1-7)$$

Le modèle d'isotherme de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes [30]: une seule couche de molécules s'adsorbe à la surface du solide ; les interactions entre les molécules adsorbées sont négligées ; la surface de la particule est homogène ; tous les sites

d'adsorption sont indépendants. Il convient de garder un certain recul vis-à-vis de ces hypothèses lors de l'adsorption d'un PCP sur un sulfate de calcium.

1.4.2 Adsorption des superplastifiants sur le sulfate de calcium

Malgré une abondance de travaux sur la compréhension des interactions superplastifiants-béton ou superplastifiants-ciment, il existe peu de travaux sur les liants à base de sulfate de calcium adjuvés avec des superplastifiants polycarboxylates. Les travaux de Peng [32] et de Guan [34] traitent néanmoins de ce sujet et notamment de l'adsorption. Neuville a également étudié l'adsorption de polymères sur des suspensions de plâtres [33]. Les recherches sur les adjuvants du gypse étant peu développées, l'industrie plâtrière utilise les superplastifiants destinés aux bétons et ciments dans leurs applications. En effet, les suspensions à base de sulfate de calcium diffèrent peu des suspensions de matériaux cimentaires (leur morphologie cristalline, leur rhéologie, leur hydratation et leurs résistances mécaniques restent assez semblables).

Guan [34] a montré qu'un polycarboxylate s'adsorbe rapidement sous une forme monocouche à la surface des grains de sulfate de calcium, ce qui confirme l'hypothèse de Langmuir. Par ailleurs, Peng [32] a montré que plus grande est la surface spécifique du gypse utilisé, plus le palier de saturation est important même si cette tendance n'est pas très forte dans le cas du PCP utilisé dans ses travaux. Les superplastifiants ont par ailleurs une distribution à l'interface solide-liquide censée empêcher l'agglomération des particules de sulfate de calcium.

1.4.2.1 Première étape : complexation des PCP sur les ions calcium

L'adsorption de superplastifiants polycarboxylates sur les particules de ciment a lieu par les groupements COO^- , probablement par un phénomène de complexation avec les ions calcium d'après Platel [19] et Flatt et al. [35]. Une analogie ciment-sulfate de calcium est possible du fait de la forte présence d'ions Ca^{2+} à la surface de grains de ciment en suspension. Nous reprenons donc cette hypothèse de complexation dans le cas d'un sulfate de calcium et la schématisons sur la figure 1-17 :

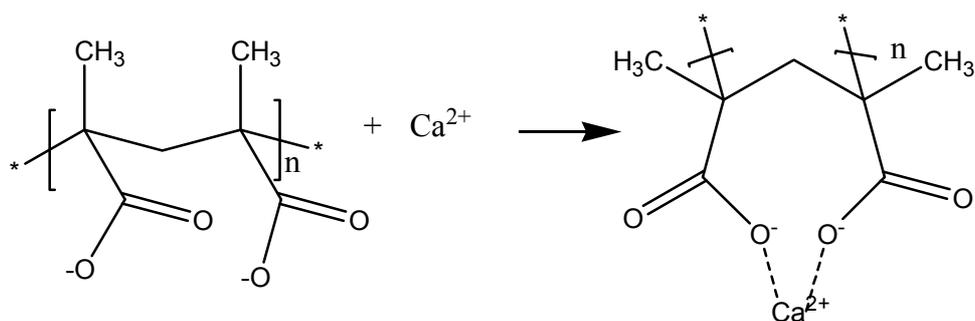


Figure 1-17. Complexation du PCP avec un ion calcium.

D'après Neuville [33], un ion calcium complexe deux fonctions carboxylates selon :



Le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ est en moyenne de 0,43. La constante de complexation est pour cette réaction :

$$K_{\text{Ca-PCP}} = \frac{[(\text{COO})_2\text{Ca}]}{[\text{COO}^-]^2[\text{Ca}^{2+}]} \quad (1-9)$$

Les résultats de Neuville [33] ont montré que l'évolution de cette constante diminue en fonction de la quantité de $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$, ainsi plus le PCP est complexé à la surface du grain, moins il devient complexant.

1.4.2.2 Deuxième étape : la répulsion électrostatique

En s'adsorbant par complexation, une force répulsive électrostatique se forme en raison des charges identiques (figure 1-18). Cette force provoque une dispersion des particules et empêche ainsi la formation d'amas des particules.

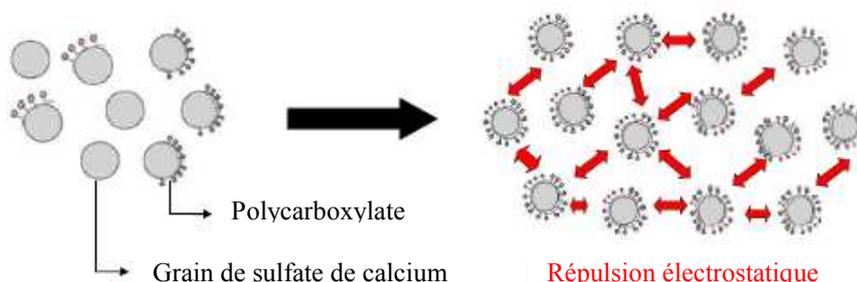


Figure 1-18. Dispersion des grains de sulfate de calcium par la répulsion électrostatique issue de [20].

Le potentiel ζ est un paramètre représentatif de la force électrostatique entre particules. Il est défini par le potentiel électrique à la limite de cisaillement entre le grain de sulfate de

calcium et la couche diffuse. Ce type de répulsion contribue à la dispersion au sein d'une suspension diluée. La caractérisation de ce potentiel peut s'avérer insuffisante en présence d'une suspension concentrée qui est composée de nombreuses espèces ioniques.

1.4.2.3 Troisième étape : l'encombrement stérique

L'encombrement stérique est un type de répulsion créé par les superplastifiants de type polycarboxylates. Les polymères ramifiés adsorbés à la surface d'une particule induisent une force de répulsion complémentaire lorsqu'une particule rentre en contact avec une seconde particule. La couche de polymère se comporte mécaniquement comme un ressort amortisseur limitant le rapprochement des deux particules soumises aux forces attractives de Van der Waals. Le phénomène d'encombrement stérique est illustré sur la figure 1-19 :

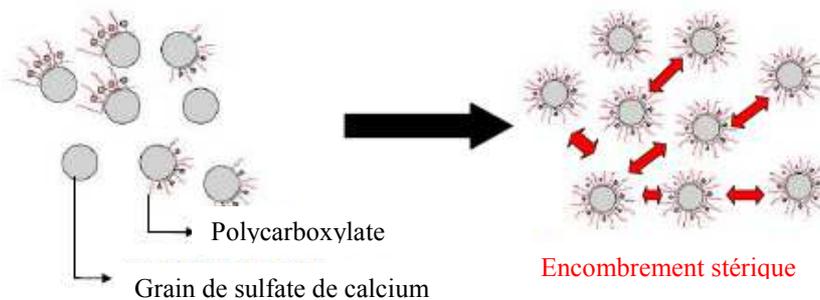


Figure 1-19. Dispersion des grains de sulfate de calcium par l'encombrement stérique issue de [20].

Yamada et al [36] ont fourni les premières indications expérimentales de l'effet stérique de polycarboxylates. Ils ont mené une étude comparative des potentiels ζ de pâtes de ciment. En présence de polycarboxylates, le potentiel ζ est nul voire positif. D'après Dupont [37], leur adsorption induit un potentiel ζ négatif à la surface du sulfate de calcium.

1.4.2.4 Evolution du potentiel lors de l'adsorption

Lors du contact des particules de Kerysten[®], la couche supérieure des cristaux va se dissoudre pour libérer des ions qui vont créer des charges à la surface des particules. Une description de cette répartition des charges est apportée par le modèle de Goüy Chapman dont les articles datant du début du 19^{ème} siècle [38][39] sont cités dans de nombreux articles plus récents, notamment dans le domaine des colloïdes et de l'électrochimie [40]. Cette charge de surface est notamment conditionnée par la présence d'adjuvant. La description de la distribution de Goüy-Chapman est schématisée sur la figure 1-20 ainsi que l'évolution du potentiel lors de l'utilisation de superplastifiants de type polycarboxylates.

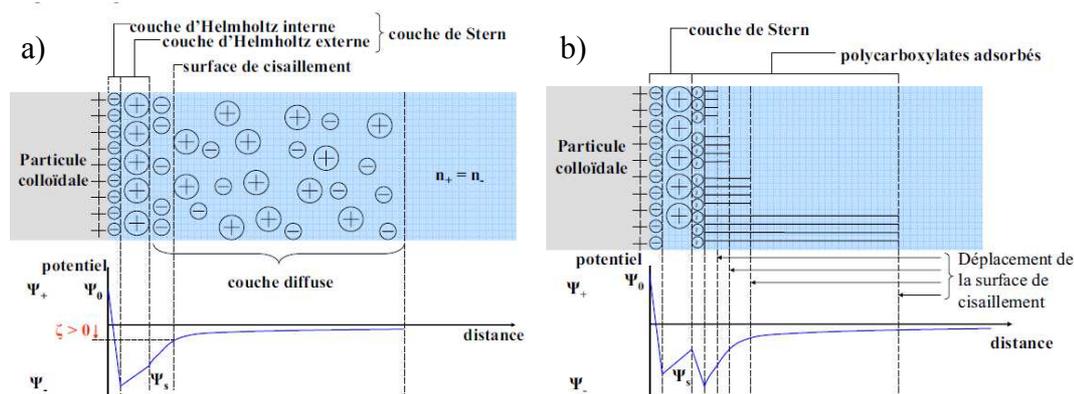


Figure 1-20. a) Schéma de la double couche de Gouy-Chapman [41]; b) Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylates d'après Plank [42].

L'adsorption des polycarboxylates provoque un élargissement de la couche de diffusion et/ou un déplacement de la surface de cisaillement. Le potentiel ζ fournit une évaluation des proportions électrostatiques et stériques de la dispersion des polycarboxylates d'après Plank [42]. Ces proportions dépendent donc de la structure de la molécule (longueur des chaînes secondaires et densité de charges anioniques de la chaîne principale).

1.4.3 Influence de la structure moléculaire sur l'adsorption

Nous présentons dans cette partie une revue bibliographique des influences de la structure moléculaire des PCP sur l'adsorption. L'absence de travaux significatifs sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium nous conduit à synthétiser les données disponibles sur les pâtes de ciment.

Hirsch [27] a décrit l'influence de la densité de charges anioniques des polymères sur l'efficacité des adjuvants en présence de ciment. Les polymères possédant une densité de charges anioniques élevée sont actifs dès les faibles dosages, alors que ceux possédant une faible densité de charges anioniques nécessitent un dosage relativement important. La densité de chaînes secondaires est directement liée à la densité de charges anioniques. L'une augmente quand l'autre diminue et vice versa. Ces longues chaînes d'oxyde de polyéthylène provoquent la répulsion des grains de ciment par encombrement stérique. Le pouvoir fluidifiant est le plus important pour un superplastifiant qui a une densité de chaînes secondaires plus élevée que celle d'un superplastifiant ayant une plus faible densité de chaînes secondaires.

Comparet [43] montre que les propriétés adsorbantes des groupements carboxylates sur du ciment ne sont pas affectées par leur environnement et notamment par la présence des chaînes POE. Il semblerait également que l'adsorption soit meilleure à pH 9 qu'à pH 12,6. L'explication est que l'augmentation du pH s'accompagne parallèlement d'une augmentation de la force ionique, de la neutralisation complète du PCP ainsi que d'un changement de la chimie de surface.

D'après Platel [19], qui a également travaillé sur des pâtes de ciment, les propriétés d'adsorption sont contrôlées par la flexibilité de la chaîne et/ou par le nombre de fonctions carboxylates disponibles. La flexibilité du polymère dépend par ailleurs de la longueur de la chaîne principale, du taux de greffage et de la longueur des greffons. Plus le polymère est flexible, plus la quantité adsorbée est importante. Plus les greffons sont grands et nombreux plus la chaîne principale est étirée. L'adsorption est meilleure pour une bonne flexibilité de la chaîne corrélée à une diminution du taux de greffage et de la longueur des greffons. Dans tous les cas, la conformation du polymère dicte la distance de séparation entre particules [44].

Le phénomène d'adsorption sur les particules est dépendant du taux de greffage du polymère. Le polymère le moins greffé s'adsorbe de manière plus importante sur les particules de ciment que le polymère le plus greffé, d'après les résultats de Noel [45], ce qui confirme la notion de flexibilité proposé par Platel [19]. A fort pH, les groupements carboxyliques sont dissociés. Les sites chargés positivement à la surface de la particule permettent aux groupes carboxylates chargés négativement de s'attacher à leurs surfaces. Le nombre de groupes COO^- dans le polymère détermine donc le nombre possible de points d'ancrages du polymère sur la surface de la particule. Ainsi, plus le polymère est greffé avec des groupements alkyls, moins il aura de groupements COO^- disponibles pour s'adsorber à la surface des particules.

1.5 Comprendre la rhéologie

La rhéologie est la science permettant d'étudier les écoulements. Nous traitons de matériaux fluides aux lois de comportements décrites par la mécanique des milieux continus. Dans cette partie, nous décrivons les propriétés les plus importantes des fluides newtoniens et complexes. Le lecteur pourra se référer aux ouvrages écrits par Barnes, Guyon, Coussot et Grossiord [17] [42] [43] pour approfondir les connaissances en rhéologie.

1.5.1 Les grandeurs rhéologiques

D'une manière générale, un fluide est caractérisé par une relation entre un tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ et celui des déformations. Le tenseur des contraintes s'écrit par convention pour un fluide en mouvement :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} \quad (1-10)$$

Avec $\underline{\underline{I}}$: le tenseur identité ; p : la pression hydrostatique qui s'écrit suivant la trace du tenseur des contraintes $p = -\frac{\text{tr } \underline{\underline{\sigma}}}{3}$ et le terme déviatorique (se rapportant aux contraintes tendant à déformer le fluide) qui vérifie $\text{tr } \underline{\underline{\tau}} = 0$.

Dans ce travail, nous nous limiterons à une dimension, seul le chapitre 6 sur l'estimation du seuil par un essai d'étalement libre fera intervenir des tenseurs. Le lecteur désirant en savoir davantage sur les principes fondamentaux de la rhéologie des pâtes et suspensions peut se référer à l'ouvrage complet de Coussot [48].

Dans le cas d'un mouvement laminaire de cisaillement, la déformation du matériau s'effectue par un glissement relatif des différentes couches les unes sur les autres, sans transfert de matière d'une couche à l'autre. Nous présentons sur la figure 1-21 le cas d'un matériau cisailé entre deux plans parallèles distant de e , l'un mobile avec une vitesse V , l'autre immobile :

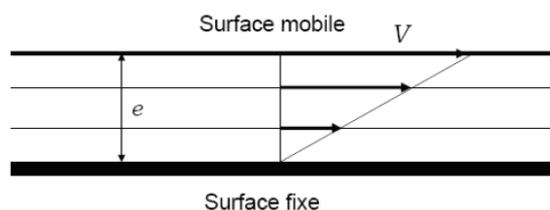


Figure 1-21. Mouvement laminaire de cisaillement présentant une symétrie plane.

Les forces de cisaillement ne sont pas les seules forces présentes au sein du matériau. Les couches exercent également les unes sur les autres des contraintes normales agissant généralement perpendiculairement à la surface. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, une force normale se crée et contribue à écarter/rapprocher les géométries du rhéomètre (figure 1-22). Une force normale est généralement une force de pression ou de traction.

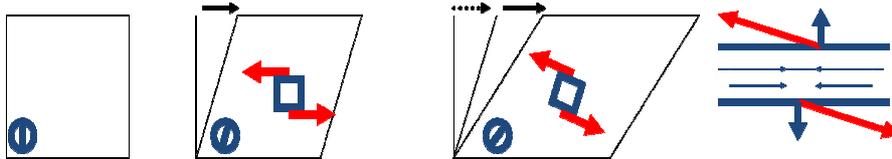


Figure 1-22. Force normale exercée par une couche cisillée.

1.5.2 Lois de comportement de fluides complexes à seuil

Nous présentons sur la figure 1-23 les différents types de comportements de fluides sous la forme de courbes d'écoulement : représentation de l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement :

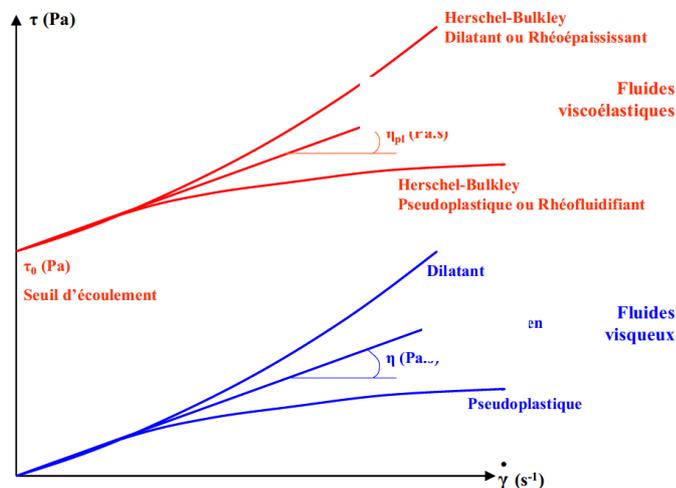


Figure 1-23. Les différents types d'écoulement de la matière : représentation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents types de fluides (a : Herschel-Bulkley rhéofluidifiant; b : Newtonien; c : Herschel-Bulkley rhéoépaississant; d : Bingham).

Les modifications induites par l'écoulement se traduisent par différents comportements macroscopiques dépendant de la réponse de ces structures à un taux de

cisaillement donné. Ces comportements macroscopiques sont dépendants des paramètres de formulations des suspensions concentrées et de l'adjuvant utilisé.

1.5.3 Le seuil de mise en écoulement

Nous nous contenterons dans ce travail de détecter un écoulement sur un temps d'observation fini, ce qui impliquera que le seuil déterminé pourra dépendre de la procédure expérimentale. La lecture de l'article de Coussot [49] apportera des précisions au lecteur sur le comportement des fluides à seuil. Les fluides dits complexes, sont caractérisés par un seuil de mise en écoulement, il convient de préciser sa signification et les besoins de son identification dans le cas des suspensions concentrées de sulfate de calcium.

Le seuil de mise en écoulement est couramment associé à un potentiel minimum d'interaction entre particules solides au repos qui serait influencé par la disposition des particules les unes par rapport aux autres, par leur taille, par le potentiel chimique du fluide suspendant. Lorsqu'un effort est appliqué au fluide, de l'énergie est fournie aux éléments. Cette énergie varie d'un élément à un autre puisque les efforts, et donc l'énergie potentielle, se distribuent de manière complexe à travers le réseau d'éléments désordonnés. Finalement, cette fraction d'éléments déplacés permet au fluide de s'écouler macroscopiquement d'après Coussot et al. [29].

Le seuil de mise en écoulement, noté τ_c dans ce travail, est une manifestation soit des interactions particulières entre grains colloïdaux, soit du frottement solide entre grains dans un état proche de l'empilement maximal ou à forts taux de cisaillement. Dans ce travail, les suspensions sont dans un régime concentré avec un contact entre particules fréquent. Nous sommes alors dans des conditions de lubrifications et/ou de frottements.

Une autre façon d'expliquer la contrainte seuil de mise en écoulement est de l'assimiler à une force maximale par unité de surface que le réseau peut supporter avant de rompre et donc de s'écouler. Nous pouvons la considérer proportionnelle à la force maximale interagissant entre chaque paire de particules multipliée par le nombre de liaisons par unité de surface. Nous supposons alors que le seuil est atteint lorsqu'il y a rupture seulement d'une liaison par particule.

1.6 Utiliser la rhéologie : la rhéométrie

Depuis le rhéomètre de Couette en 1888, plusieurs techniques de rhéologie classique et de rhéologie du génie civil ont été développées. La rhéométrie est l'ensemble des moyens utilisés permettant de solliciter les matériaux avant, pendant et après l'écoulement.

1.6.1 Sollicitation des matériaux

1.6.1.1 Cisaillement en régime permanent et courbes d'écoulements

Nous appelons les mesures en cisaillement simple lorsque que nous imposons un seul paramètre : taux de cisaillement croissant ou décroissant, contrainte de cisaillement croissant ou décroissant. Nous déterminons ensuite la courbe d'écoulement, également appelé rhéogramme, en étudiant la relation $\tau = f(\dot{\gamma})$. Le comportement de fluide à seuil est notamment bien représenté par le modèle d'Herschel-Bulkley sur les matériaux suivants : gels de Carbopol[®], mousses ou émulsions concentrées d'après les travaux réalisés par les laboratoires LMSGC/Navier. Nous présentons sur la figure 1-24 une réponse typique à des rampes linéaires de contrainte de cisaillement (croissantes puis décroissantes) issue des travaux d'Ovarlez [50]:

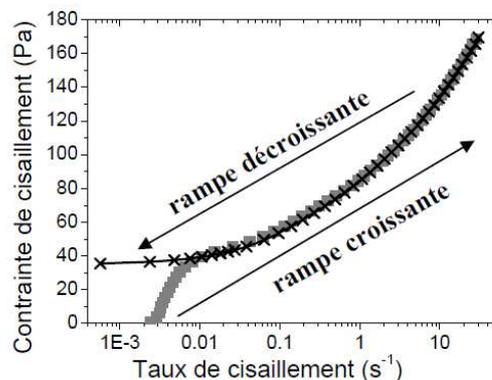


Figure 1-24. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes linéaires de contrainte de cisaillement croissante puis décroissante appliquées à une émulsion concentrée. Figure extraite de [50].

Il est observé un comportement similaire lors des rampes croissante et décroissante. Ovarlez [50] indique ici que la loi de comportement stationnaire est bien obtenue. Nous développerons dans le chapitre 3 les protocoles utilisés afin de produire les rhéogrammes des suspensions concentrées adjuvantées testées.

1.6.1.2 Cisaillement linéaire en oscillations et viscoélasticité

La rhéologie linéaire¹ permet d'obtenir des informations sur la structure du fluide à l'équilibre, à condition que celui-ci présente un domaine de visco-élasticité linéaire. Un essai en mode oscillatoire consiste à imposer à l'échantillon une sollicitation oscillante et à mesurer sa réponse. La sollicitation peut être une déformation ou une contrainte.

Dans le cas où la contrainte appliquée au matériau est sinusoïdale :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (1-11)$$

La déformation dans le matériau est proportionnelle à la contrainte :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (1-12)$$

La réponse de la déformation peut alors se décomposer en un terme qui oscille en phase avec l'excitation et un second terme oscillant en quadrature de phase :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t) \cos \varphi - \gamma_0 \sin(\omega t) \sin \varphi \quad (1-13)$$

La réponse du matériau s'écrit sous la forme :

$$\gamma(t) = G' \cos(\omega t) - G'' \sin(\omega t) \quad (1-14)$$

Pour un solide modèle répondant à une loi de Hooke, la contrainte résultante est en phase avec la déformation. Pour un fluide newtonien, la contrainte est en avance de 90° par rapport à la déformation. Dans le cas d'un matériau au comportement viscoélastique, la contrainte résultante est déphasée ($0^\circ < \varphi < 90^\circ$) et peut être décomposée par :

- une composante en phase avec la déformation. Le module élastique, ou module de conservation, qui traduit l'énergie stockée sous forme de déformation élastique est défini par

$$G' = \gamma_0 \cos(\varphi) \quad (1-15)$$

- une composante déphasée de 90° par rapport à la déformation. Le module visqueux, ou module de perte, qui représente l'énergie perdue par dissipation visqueuse, est défini par :

$$G'' = \gamma_0 \sin(\varphi) \quad (1-16)$$

¹ Lorsque le comportement est non-linéaire, la réponse n'est pas sinusoïdale. Le module élastique n'a alors pas de signification.

Le comportement du matériau est donc fonction des paramètres G' et G'' ainsi :

- Si $G'' < G'$, le matériau est viscoélastique à dominante élastique;
- Si $G' < G''$, le matériau est viscoélastique à dominante visqueuse.

Il est donc commun d'appliquer des balayages en déformations ou en contraintes oscillantes et d'amplitudes croissantes. Nous présentons sur la figure 1-25 un exemple de l'évolution des modules élastiques et visqueux en fonction de la déformation pour une suspension colloïdale concentrée de particules de silice recouvertes de polyoxyde d'éthylène (POE) :

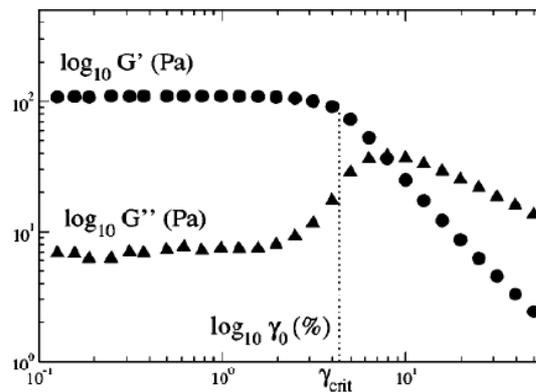


Figure 1-25. Modules élastiques (G') et modules visqueux (G'') en fonction de la déformation lorsqu'un balayage de déformations oscillatoires est appliquée à une suspension colloïdale concentrée. Figure extraite de [51].

Cette sollicitation permet de déterminer la gamme de déformation dans laquelle le matériau a un comportement linéaire. En dessous d'une valeur de sollicitation critique (contrainte ou déformation), le module élastique G' est constant et représentatif du comportement de la suspension concentrée adjuvantée.

1.6.1.3 Essais d'écoulement libre

Dans le domaine du génie civil, il existe des essais empiriques, simple d'utilisation et visant à caractériser le plus rapidement possible la rhéologie des suspensions concentrées à l'état frais. Ces tests sont notamment utilisés pour réaliser des ajustements de formulation.

1.6.1.3.a Slump test et relation avec le seuil

Le slump test a été développé aux Etats-Unis en 1910 [52]. Il est commun de penser qu'il a été en premier utilisé par Chapman bien que dans de nombreux pays, ce test est associé

à Abrams [52] . De nos jours, le slump test reste étroitement lié au cône d'Abrams et est majoritairement utilisé pour caractériser le béton frais en sortie de malaxage. Kandro [53], en 1980, a été le premier à développer le mini-slump cone test dédié à l'étude des mortiers.

En 1984, Murata [54] a proposé une relation corrélant la hauteur de l'échantillon après démoulage au seuil de mise en écoulement, en considérant que l'affaissement n'est pas influencé par la viscosité. La première approche de Murata [54] était purement mécanique. Christensen [55] a effectué ensuite ses travaux de thèse sur le slump test en améliorant le travail de Murata [54], en corrigeant notamment une erreur d'intégration du modèle, et en utilisant des grandeurs adimensionnelles. Ces deux auteurs considèrent une partie supérieure du cône où la contrainte n'atteint pas la contrainte seuil et dans laquelle l'écoulement ne se réalise pas. Dans la partie inférieure, la contrainte provoquée par le propre poids du matériau est plus grande que la valeur de contrainte seuil et l'écoulement se produit. La hauteur de la partie écoulee diminue jusqu'à ce que la contrainte dans cette zone devienne égale à la contrainte seuil, après quoi l'écoulement s'arrête. Par la suite, Rajani et Morgensen [56] en 1991, ainsi que Scholwater et Christensen [57] ont travaillé sur le slump test en utilisant une géométrie conique. Scholwater et Christensen [57] ont établi une relation entre hauteur à l'arrêt de l'étalement et la contrainte seuil. Cette relation ne dépend pas de la géométrie initiale du moule conique. Le premier à adapter le slump test à une géométrie cylindrique dans un but industriel a été Chandler [58] mais la relation seuil hauteur n'était pas analytiquement justifiée. Pashias [59] a par la suite relié favorablement le seuil obtenu en étalement au seuil obtenu avec un rhéomètre équipé d'une géométrie vane. C'est d'ailleurs Pashias qui trouva le surnom original de ce rhéomètre peu couteux dans sa publication : « A fifty cent rheometer for yield stress measurement », repris ensuite en 2006 par Roussel et Coussot [60] : « Fifty-cent rheometer » for yield stress measurements : From slump to spreading flow. Pashias [59] montre que l'affaissement du matériau est indépendant de la vitesse à laquelle le moule est levé et de la surface sur laquelle l'essai est effectué.

La schématisation proposée par Pashias [59] est présentée sur la figure 1-26 :

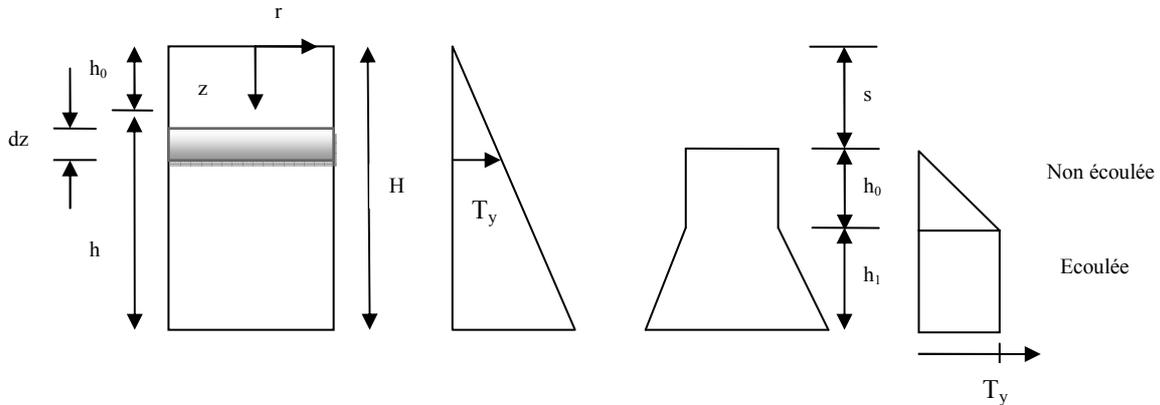


Figure 1-26. Schéma d'un essai d'étalement indiquant les distributions de contrainte et les formes initiales et finales d'après Pashias [59].

Davidson et al. [61] ont également proposé des travaux sur le slump test avec des modèles d'éléments finis. En travaillant sur des fluides de Bingham, ils ont démontré une bonne corrélation entre les analyses numériques et les résultats expérimentaux tant que la contrainte seuil adimensionnée par ρgh est supérieure ou égale à 0,2. Nous présentons les résultats de Davidson sur la figure 1-27 :

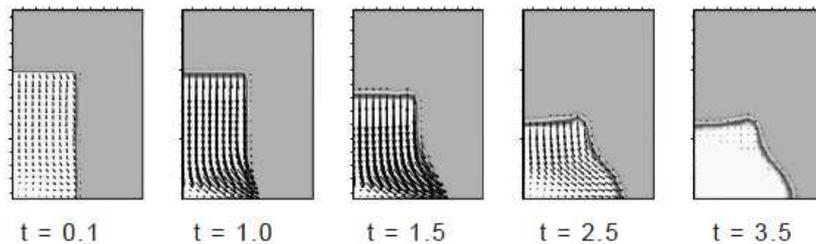


Figure 1-27. Forme du matériau suite à un essai de slump. Figure extraite de [61].

Clayton [62] ainsi que Saak [63] ont validé ces relations dans le cas de moules cylindriques. Clayton [62], Pashias [59], et Saak [63] démontrent par ailleurs que la non-dépendance avec la forme de moule utilisé est validée pour de forts affaissements correspondant à des valeurs faibles de seuil. Roussel et al. [60] ont été les premiers à introduire la notion d'écoulement élongationnel dans le cas de faible étalement. Roussel et al. [60] proposent deux modèles en fonction du régime d'étalement ou d'affaissement. Leur modèle d'étalement est confirmé par les résultats expérimentaux et valide l'approche proposée pour l'analyse du régime de lubrification. Par ailleurs, les résultats obtenus en

établissant l'équilibre de tranches est en accord avec les simulations numériques effectuées par le code FLOW 3D [60]. Les auteurs notent que les deux modèles analytiques proposés ne convergent pas vers les mêmes évaluations de seuil de mise en écoulement pour une gamme intermédiaire d'étalement-affaissement [60]. Flatt et al. [64], trouvent que cette frontière d'utilisation des deux modèles se situe à des valeurs de seuil proches de 100 Pa.

Tregger et al. [65], en 2008, établissent une relation empirique entre le seuil mesuré via un rhéomètre et le rayon final de l'étalement. Tregger et al. [65] montrent par ailleurs que la viscosité est reliée au temps d'écoulement. Ces derniers travaux, les plus récents sur cet essai dans le domaine expérimental suggèrent donc que l'étalement est à la fois contrôlé par le seuil et la viscosité.

Bouvet et al. [66] ont travaillé sur l'effet de la forme et de la hauteur du mini-cône sur la forme finale de l'écoulement à l'arrêt. Domone et Jin [67] montrent qu'il faut en parallèle utiliser le cône de Marsh. Bouvet et al. [66] proposent que la densité, le volume et le seuil ne sont pas des paramètres suffisants pour évaluer les caractéristiques d'un fluide complexe, il faut intégrer la dynamique d'écoulement. Via un code de calcul sur Comsol, Bouvet et al. [66] retrouvent comment se comporte une pâte de ciment pendant l'écoulement en distinguant différentes zones. Dans la zone centrale, la pâte se comporte comme un fluide newtonien et la valeur de la contrainte est inférieure à la contrainte seuil. Dans la zone proche de la surface libre, c'est-à-dire loin de l'axe de symétrie vertical, la contrainte est supérieure au seuil et l'écoulement se produit. Durant l'étalement, la contrainte diminue avec la diminution de la vitesse et tend vers la valeur de la contrainte seuil.

La question de l'homogénéité des vitesses pendant l'écoulement est également intéressante. En effet, proche de la surface d'étalement, le taux de cisaillement est différent selon les résultats obtenus par Bouvet et al. [66] repris sur la figure 1-28 :

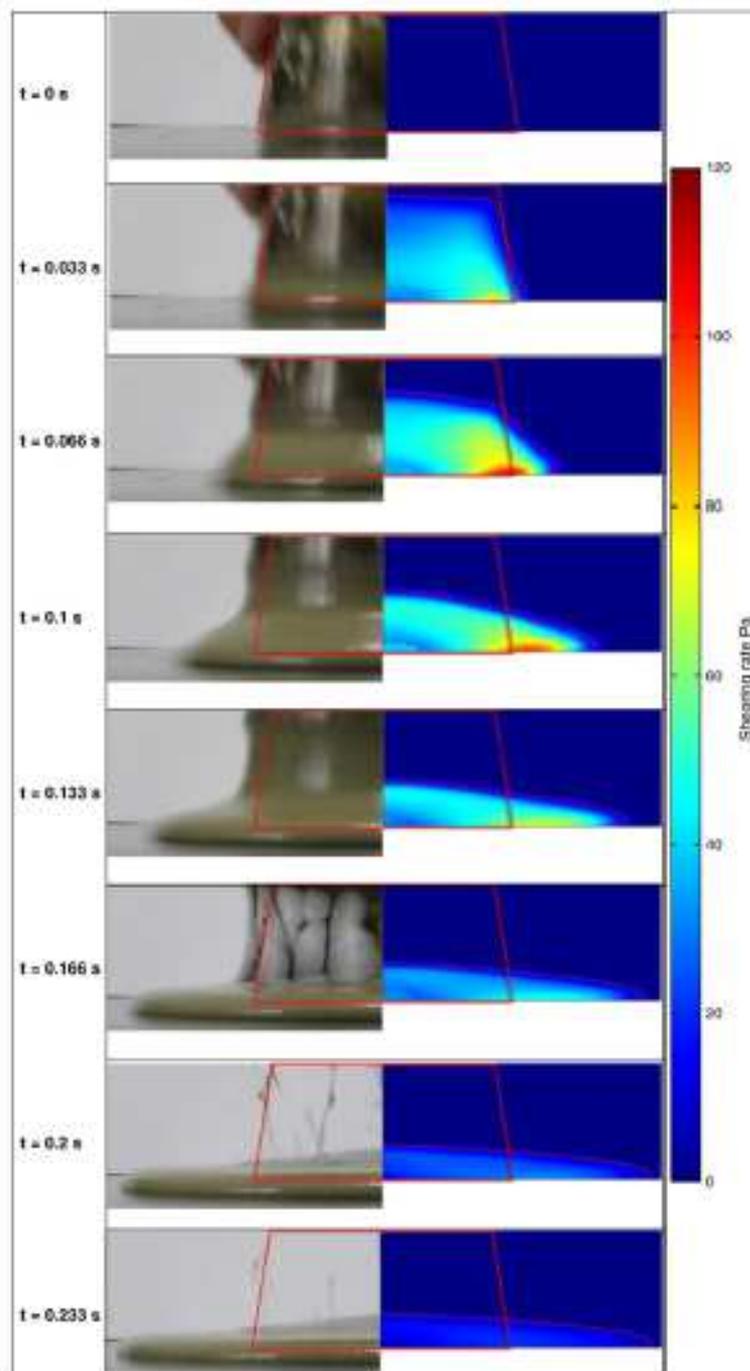


Figure 1-28 : Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques issue de [66].

Bouvet et al. montrent qu'une variation de 20% du seuil et de la viscosité influe seulement sur une variation maximale de 3% sur le diamètre final de la galette en fin d'étalement [66]. Par ailleurs, le temps d'écoulement reste plus affecté par une variation du seuil qu'une variation de la viscosité (7% pour le seuil et de 2,1% pour un changement de

viscosité) [66]. Bouvet et al. obtiennent par ailleurs une variation linéaire du diamètre final en fonction du seuil à partir de 8 Pa [66].

Clayton et al [62] ont comparé une géométrie conique à une géométrie cylindrique en prenant en référence les seuils obtenus en vane test, en utilisant la technique d'évaluation de seuil de Nguyen et Boger [68] [69] datant de 20 ans désormais. Clayton et al [62] ont obtenu de meilleurs résultats lors d'essai avec des moules cylindriques. Bouvet et al [66], Roussel et al [60] ont montré qu'à même volume, l'influence de la géométrie du cône est observable sur la forme à l'arrêt de l'étalement, une hauteur plus grande de cône induit un plus grand diamètre d'étalement.

1.6.1.3.b Cône de Marsh et viscosité

Le cône de Marsh est un outil normalisé [70], simple et efficace pour caractériser la fluidité d'une suspension concentrée via un écoulement gravitaire. Le principe de caractérisation est de mesurer le temps d'écoulement d'un volume donné de fluide à travers un réservoir conique lié à un ajutage formé d'une partie tubulaire. Plus le temps de vidange est court, plus la suspension concentrée est fluide. Cette fluidité est liée au comportement rhéologique de la suspension.

Domone et Jin [67] montrent qu'il est préférable d'utiliser en parallèle le cône de Marsh et l'essai d'étalement. L'un permet d'évaluer la composante visqueuse du comportement et l'autre le seuil de mise en écoulement. Au contraire, Ferraris et de Larrard [71] n'observent pas de corrélation entre la viscosité et le temps d'écoulement au cône de Marsh pour des essais effectuées sur du béton frais. Néanmoins les travaux les plus récents de Nguyen et al. [72], Balhoff et al. [73], Roussel et al. [74] attestent de la richesse de l'essai.

En présence de suspensions concentrées de sulfate de calcium, les essais au cône de Marsh, rapides et aisés à réaliser, nous permettront d'évaluer la viscosité apparente de la suspension en ayant au préalable évalué la valeur de la contrainte seuil via l'essai d'étalement.

1.6.1.4 L'évolution rhéologique temporelle

Similairement aux pâtes de ciment, aux mortiers et bétons à base de ciment portland, les suspensions à base de sulfate de calcium sont caractérisées par une cinétique de prise directement liée aux réactions chimiques d'hydratation. En conséquence, une évolution de l'état du fluide interstitiel est attendue (variation de volume et/ou de la pression). En présence d'air occlus ou d'interfaces, des forces capillaires et des mouvements de fluides interstitiels

sont possibles, ce qui affecte la pression au sein de la suspension concentrée. Nous introduisons ainsi la notion de pression interstitielle.

L'étude de cette évolution rhéologique en utilisant la rhéométrie de manière simple et efficace reste à notre connaissance peu développée. Les récentes avancées sur ce sujet ont été obtenues, en particulier en développant des dispositifs expérimentaux susceptibles de mesurer cette pression [75]. Le dispositif présenté sur la figure 1-29 est capable d'enregistrer les variations de pression interstitielle d'un matériau cimentaire soumis à une contrainte de cisaillement [75], [76]:

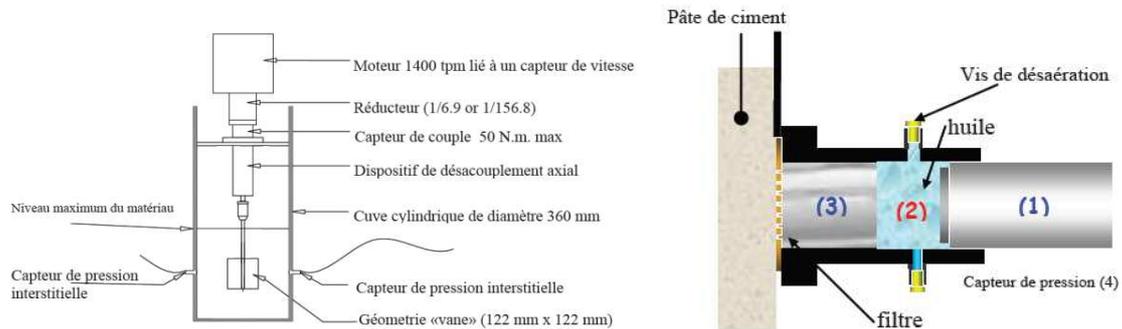


Figure 1-29. Rhéomètre équipé de capteur de pression et synoptique de fonctionnement du capteur de pression interstitielle (figures tirées de [75]).

Les résultats obtenus par Amziane [75] et Lecompte et al. [76]; montrent que le couplage rhéométrie et mesure de pression interstitielle met en évidence l'activité chimique d'une pâte réactive pendant la prise. Nous aborderons ces phénomènes au chapitre 8 en présentant une mesure alternative du temps de prise.

1.7 Modèles de seuil

Nous focalisons notre étude théorique de la rhéologie des suspensions concentrées sur le seuil de mise en écoulement. Nous reprenons dans cette partie les deux modèles pertinents choisis dans la littérature qui permettent d'évaluer la distance interparticulaire en fonction de la contrainte seuil. Nous présentons ensuite un modèle d'homogénéisation de comportement adaptés aux fluides à seuils composés de particules non colloïdales.

1.7.1 Le modèle de Kapur

La contrainte seuil a été modélisée par Kapur et al. [77] en étudiant le rôle de la taille des particules, de la fraction volumique solide et du pH sur la contrainte seuil sur des suspensions de zircon et de titane. Le modèle de Kapur [77] permet de calculer le seuil en fonction d'une distance interparticulaire moyenne qui varie avec l'augmentation de la fraction volumique solide.

Nous présentons sur la figure 1-30 le schéma de cisaillement (solicitation selon x) entre deux particules :

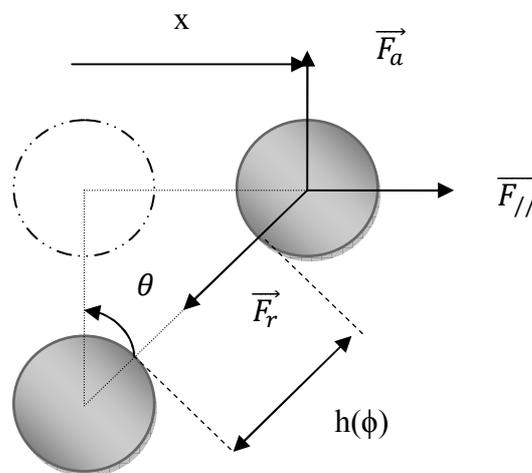


Figure 1-30. Schéma de cisaillement entre deux particules.

Si nous considérons des forces tangentielles sur la particule supérieure, et que nous négligeons la force F_a , alors :

$$F_{//} = F_r \sin \theta \quad (1-17)$$

Soit :

$$F_{//} = F_r \frac{\gamma}{\sqrt{1 + \gamma^2}} \quad (1-18)$$

Avec

$$\gamma = \frac{x}{h(\phi)} = \tan \theta \quad (1-19)$$

D'après Kapur [77], si nous considérons plusieurs particules, l'expression de la contrainte seuil est alors :

$$\tau_c = nK(\phi_v) \langle F_{//} \rangle \quad (1-20)$$

$F_{//}$ est la force suivant la direction de traction, tangente au plan coupant; $K(\phi)$ est le nombre de coordination des particules défini comme le nombre moyen de contacts entre une particule donnée et ses voisines; n est le nombre de sphères coupées par unité de surface par un plan (figure 1-31) :

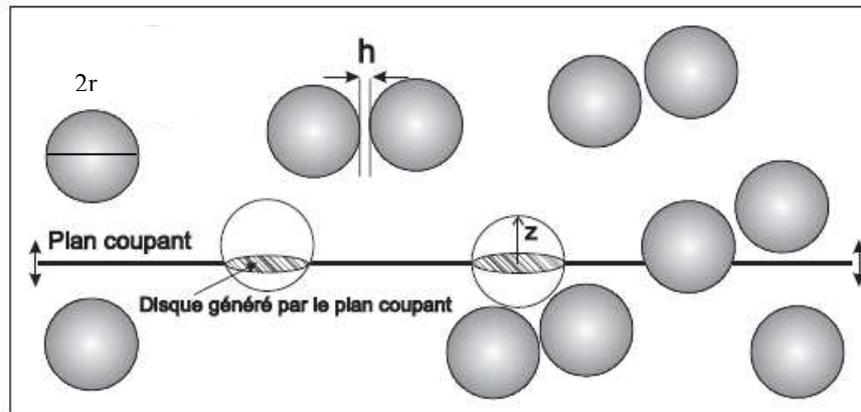


Figure 1-31. Plan coupant un lit de particules sphériques monodisperses.

Ce modèle se base donc sur une force de traction équivalente au produit du nombre de contact entre particules par unité de surface avec la force entre ces particules. Si nous moyennons cette force sur toutes les altitudes de coupe d'une sphère, on obtient :

$$\langle F_{//} \rangle = \frac{F_r}{6} \quad (1-21)$$

La contrainte seuil s'écrit alors :

$$\tau_c = \frac{\phi_v K(\phi)}{\pi 4r^2} F_r \quad (1-22)$$

Kapur [77] s'est inspiré de ce modèle, écrit par Rumpf en 1962 [78] pour une suspension de particules polydisperses en utilisant une expression analytique du nombre de coordination :

$$\tau_c = \frac{1}{6} \phi \sum_j n_j \sum_i K_{ij} H_{ij} \quad (1-23)$$

Avec n_j le nombre de particules présentent dans l'intervalle de taille j .

La force interparticulaire est la somme des forces répulsives et attractives. Si l'on suppose que le modèle DLVO décrit bien l'interaction particulaire dans une suspension alors la force d'interaction H_{ij} entre deux particules voisines de taille i et j s'écrit :

- en prenant uniquement en compte la force de Van der Waals :

$$H_{ij} = \frac{A}{12h(\phi)^2} \left[\frac{X_i X_j}{X_i + X_j} \right] \quad (1-24)$$

- en prenant en compte la force électrostatique :

$$H_{ij} = - \frac{2\pi\zeta^2\epsilon\kappa}{2(1 + e^{\kappa h})} \left[\frac{X_i X_j}{X_i + X_j} \right] \quad (1-25)$$

Avec X_j le diamètre moyen des particules présentes dans l'intervalle de taille j .

A partir des équations précédentes, l'équation finale de la contrainte seuil est obtenue :

$$\tau_c = \frac{0,011}{\pi} \phi K(\phi) \left[\frac{H_a}{h^2(\phi)} - \frac{24\pi\zeta^2\epsilon\kappa}{(1 + e^{\kappa h})} \right] \sum_j \frac{S_j}{X_i} \sum_i S_i \left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_i X_j}} \right] \quad (1-26)$$

Avec S_j est la fraction surfacique associée aux particules de l'intervalle de taille j .

Le paramètre $h(\phi)$ est la distance interparticulaire moyenne et est définie par :

$$h(\phi) = h_0 \chi(\phi) \quad (1-27)$$

Nous notons la distance h_0 comme la plus proche distance entre particule. Cette distance a une valeur de 0,55 nm dans le cas de l'adsorption d'une molécule d'eau à la surface d'une particule de zircone [77]. La fonction $\chi(\phi)$ est dépendante de la fraction volumique

solide selon une évolution exponentielle d'après les ajustements expérimentaux réalisés par Kapur et al. [77].

L'expression du nombre de coordination choisie est celle de Gotoh [79] citée par Suzuki [80], [81] et repris par Neuville [33] pour $\phi \leq 0.47$:

$$K(\phi) = \frac{36}{\pi} \phi \quad (1-28)$$

Nous considérons que la géométrie d'interaction entre particules est de nature sphère/sphère, cette hypothèse est employée dans la littérature par Flatt [82] et Zhou et al. [83]. Pour une suspension de particules disperses, Kapur [77] donne une expression analytique de la contrainte seuil. Dans le cas de suspensions de sulfate de calcium, nous supposons que la force électrostatique (équation (1-25)) est négligeable devant la force de Van der Waals (équation (1-26)). Ce modèle inclut donc la taille de distribution des particules, la connaissance de la conformation et de la structure des particules et de leurs interactions :

$$\tau_c = \frac{0,011}{\pi} \phi K(\phi) \frac{H_a}{h^2(\phi)} \sum_j \frac{S_j}{X_j} \sum_i S_i \left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_i X_j}} \right] \quad (1-29)$$

La constante d'Hamaker non retardée pour du gypse est $H_a = 1,17 \cdot 10^{-20} \text{J}$ d'après Finot [84].

Nous pouvons retrouver la valeur de la contrainte seuil en utilisant la distribution surfacique et la fraction volumique solide d'une suspension concentrée de sulfate de calcium.

1.7.2 Le modèle de Flatt & Bowen

Flatt et Bowen [26] ont développé un modèle, appelé Yodel, dans l'objectif de relier les propriétés d'écoulement macroscopique de suspensions de ciment, aux propriétés des superplastifiants. Ces auteurs [26] prennent en compte dans l'établissement de ce modèle la distribution de tailles des particules, le diamètre moyen, la fraction volumique solide, la fraction volumique de packing et les forces interparticulaires.

Ce modèle a pour but d'identifier le nombre de particules en contact, qui ne peuvent être séparées par l'application d'une contrainte de cisaillement. Ces liaisons interparticulaires toujours existantes sont responsables du seuil des suspensions. Nous avons donc une approche

différente de l'explication de la contrainte seuil en comparaison au principe de traction du modèle de Kapur [77].

L'expression du seuil de mise en écoulement est donné dans [26] par :

$$\tau_c = m_1 \frac{\phi^2(\phi_{max} - \phi_p)}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (1-30)$$

Avec ϕ_{max} la fraction volumique maximale et ϕ_p la fraction volumique solide de percolation déterminées à la section 1.3 , et m_1 définit par :

$$m_1 = \frac{0,15 u_{k,k} H_a}{\pi^4 h_0^2} \frac{f_{\sigma,\Delta}}{R_{v,50}} \quad (1-31)$$

Avec $R_{v,50}$ le rayon moyen de la distribution volumique des particules ; $f_{\sigma,\Delta}$ la distribution normalisée égale à l'unité dans le cas d'un système monodisperse et $u_{k,k} = \frac{16\pi}{2-\sqrt{3}}$; H_a la constante d'Hamaker non retardée.

Le modèle de Flatt et Bowen [26] peut être appliqué afin d'obtenir un ordre de grandeur de la distance interparticulaire moyenne, notée $h(\phi)$, entre deux grains de sulfate de calcium à partir de la mesure du seuil de mise en écoulement des suspensions. L'utilisation de ce modèle sur des pâtes de ciment adjuvantées permet l'estimation d'une distance interparticulaire moyenne comprise entre 1,5 et 4 nm dans les travaux de Perrot et al. [25] selon le dosage en adjuvant PCP.

1.7.3 Le modèle de Chateau

L'homogénéisation d'inclusion de particules indéformables dans un fluide à seuil en hypothèse de milieu dilué est établie dans les travaux de Chateau et al. [85]. Une schématisation de particules rigides non colloïdales est proposée sur la figure 1-32.

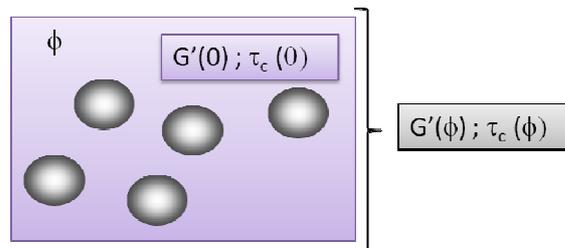


Figure 1-32. Schématisation du système décrit par le modèle de Chateau et al [85].

Les hypothèses de ce modèle sont :

- les particules rigides sont non colloïdales;
- il n'existe pas d'interactions entre les particules et la pâte;
- la distribution des particules est isotropique.

Le modèle de Chateau et al. [85] relie ainsi les propriétés du fluide suspendant (module élastique $G'(0)$ et seuil de mise en écoulement $\tau_c(0)$) par l'équation (1-32) ainsi que la consistance, notée η_{HB} , et l'index d'Herschel-Bulkley, noté n , selon l'équation (1-33):

$$\frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(0)} = \sqrt{\frac{(1-\phi) G'(\phi)}{G'(0)}} \quad (1-32)$$

$$\frac{\eta_{HB}(\phi)}{\eta_{HB}} = \sqrt{\frac{G'(\phi)/G'(0)^{n+1}}{(1-\phi)^{n-1}}} \quad (1-33)$$

Ce modèle est utilisé pour l'étude des matériaux cimentaires et du béton frais. Nous notons son inadaptation à hautes fractions volumiques solides [86]. Il permet néanmoins d'avoir une approche d'homogénéisation que nous chercherons à mettre en place pour l'étude de suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium.

1.8 Conclusion

Le choix de s'appuyer des travaux portant sur les systèmes à base de ciment et de plâtre traditionnel nous est apparu indispensable pour aborder le comportement rhéologique des suspensions concentrées de Kerysten[®].

L'action des superplastifiants de type polycarboxylates sur le comportement rhéologique des suspensions concentrées de sulfate de calcium est conditionnée par un phénomène d'adsorption. La complexation des fonctions carboxylates de la chaîne principale sur les grains de sulfate de calcium en est l'étape préalable. La dispersion des grains conduisant à l'obtention de la rhéologie désirée est une combinaison des phénomènes de répulsion électrostatique et d'encombrement stérique. Ces deux phénomènes étant conditionnés par l'architecture moléculaire des adjuvants, il est indispensable d'affiner la connaissance des structures moléculaires des additifs utilisés.

La caractérisation rhéologique des suspensions granulaires, lorsque la distribution de particules est dans un régime fortement concentré, est contraignante par la présence éventuelle de frottements intergranulaires en écoulement. Le cisaillement des suspensions concentrées est néanmoins possible selon un régime permanent et un régime en oscillations, en se référant aux travaux existants réalisés sur des fluides modèles. L'étude paramétrique repose sur l'exploitation d'une rhéométrie conventionnelle.

Le test d'étalement est également adapté pour traduire, de manière la plus simple et immédiate, la rhéologie d'une suspension concentrée, par l'estimation du seuil de mise en écoulement. L'étude de la littérature a montré qu'il existe un régime intermédiaire, entre affaissement et étalement, sur lequel il faut sans doute se focaliser. De manière à mieux identifier l'influence des superplastifiants sur la rhéologie des suspensions concentrées, l'étude de la viscosité est également possible par un test d'écoulement au cône de Marsh. Nous pouvons donc analyser dans quelle mesure cette rhéométrie rustique retranscrit l'influence des adjuvants sur la rhéologie des suspensions identifiées par rhéométrie conventionnelle.

Enfin, nous avons présenté deux modèles théoriques reliant le seuil de mise en écoulement aux distances interparticulaires. Considérant que la rhéologie d'une suspension concentrée adjuvantée est majoritairement dépendante des conditions de distances interparticulaires entre les grains de sulfate de calcium, l'utilisation d'un modèle

d'homogénéisation adapté à l'étude de particules indéformables dans un fluide à seuil peut être pertinente pour comprendre cette interaction.

En raison des phénomènes de prise hydraulique, le caractère évolutif de la rhéologie des suspensions concentrées est une spécificité qui mérite également d'être abordée.

Chapitre 2 Matériaux et outils expérimentaux

Nous nous attachons dans ce chapitre à décrire les matériaux ainsi que les outils de mesures et de caractérisations utilisés dans ce travail. L'étude est focalisée sur un liant de référence à base de Kerysten® adjuvanté. Différents adjuvants commerciaux sont utilisés. Les procédures de fabrication des suspensions concentrées sont également décrites précisément. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la description des techniques de caractérisations physiques et rhéométriques (principe de fonctionnement, interprétation des résultats) appliquées aux matières premières et aux suspensions concentrées adjuvantées.

Sommaire

2.1	Matériaux	66
2.1.1	Composition d'une suspension de sulfate de calcium.....	66
2.1.1.1	Le Kerysten®	67
2.1.1.2	La chaux	68
2.1.1.3	Le retardateur de prise.....	69
2.1.1.3.a	Description du retardateur.....	69
2.1.1.3.b	Action du retardateur	70
2.1.1.4	Les superplastifiants polycarboxylates.....	71
2.1.1.4.a	Données commerciales des adjuvants du fournisseur A.....	71
2.1.1.4.b	Données commerciales des adjuvants du fournisseur B.....	72
2.1.1.5	Adjuvants produits par KandCo et technique du spray-drying	74
2.1.1.5.a	Technique de fabrication : spray-drying.....	74
2.1.1.5.b	Données issues des fiches techniques.....	75
2.1.2	Suspensions concentrées et adjuvantées de Kerysten®	75
2.1.2.1	Protocole expérimental.....	75
2.1.3	Matériau modèle : dispersions de Carbopol® dans de l'eau.....	76
2.1.3.1	Description du Carbopol® utilisé.....	76
2.1.4	Préparation des dispersions de Carbopol®	77
2.2	Matériel de caractérisation	78
2.2.1	La chromatographie d'exclusion stérique	78
2.2.1.1	Principe de la GPC	78
2.2.1.2	Protocole expérimental.....	79
2.2.1.3	Type de résultats obtenus	80
2.2.2	Spectroscopie RMN	81
2.2.3	Mesures d'adsorption	81
2.2.3.1	Matériel utilisé et circuit de fonctionnement du TOC.....	82
2.2.3.2	Protocole utilisé.....	82
2.2.4	Rhéométrie conventionnelle.....	83
2.2.4.1	Rhéomètre Kinexus® de Malvern.....	83
2.2.4.1.a	Description du rhéomètre.....	83
2.2.4.1.b	Géométrie plan-plan	84

2.2.4.2	Rhéomètre Gemini® de Bolhin Instruments.....	85
2.2.4.2.a	Description du rhéomètre.....	85
2.2.4.2.b	Géométrie vane.....	86
2.2.5	Rhéométrie appliquée aux liants du génie civil	87
2.2.5.1	Test d'étalement aux anneaux	87
2.2.5.2	Temps de vidange au cône de Marsh	87
2.2.6	Test de prise à l'aiguille de Vicat.....	88
2.3	Conclusion.....	89

2.1 Matériaux

Nous décrivons dans cette partie les matériaux utilisés et caractérisés dans cette étude. Plusieurs types de matériaux, de natures et de propriétés différentes sont présentés. En effet, la formulation d'une suspension concentrée nécessite plusieurs composants, du sulfate de calcium, un ajout minéral, dans notre cas de la chaux, un retardateur de prise, un adjuvant polycarboxylate ainsi que de l'eau. Nous présentons dans cet ordre, ces composants nécessaires à l'élaboration d'une suspension de sulfate de calcium adjuvantée applicable industriellement. Nous décrivons par la suite le matériau modèle utilisé dont le comportement rhéologique, qualifié de fluide à seuil simple est identifié.

2.1.1 Composition d'une suspension de sulfate de calcium

Nous focalisons l'étude sur des suspensions concentrées dont les principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau 2-1. Ce type de formulation a par ailleurs été étudié sur le plan minéralogique par Aranda [2] et ses réactions d'hydratation sont présentées à la section 1.1.4.1.

Produits	Formulation	Masse (g)
Kerysten®	95%	475
Chaux aérienne	5%	25
Fluidifiant DL20	0,7%	3,55
Retardan P®	0,1%	0,5
Eau	Rapport E/L de 0,4	200

Tableau 2-1. Description du liant à base de Kerysten® étudié par Aranda [2].

Un des objectifs de ce travail est d'identifier l'influence de l'adjuvant sur la rhéologie de suspensions concentrées, la référence étant l'adjuvant DL20 (assemblage de PCP-débulleur) également utilisé par Aranda [2]. Chaque adjuvant peut être utilisé à deux ou trois dosages, évoluant entre 0,25% et 1,5% en pourcentage massique, noté A, calculé sur la matière sèche de Kerysten®. L'analyse devra être réalisée en prenant en compte le pourcentage d'extrait sec (matière active), noté ES, contenu dans l'adjuvant commercialisé.

Nous utilisons par la suite le paramètre A*ES, produit du pourcentage massique et du pourcentage de matière active, pour quantifier l'ajout des adjuvants dans les suspensions. L'étude proposée dans ce manuscrit sera focalisée sur 6 adjuvants commerciaux afin de proposer une analyse plus détaillée de leur influence sur le comportement rhéologique de suspensions concentrées. Nous formulons les suspensions concentrées pour des teneurs en eau comprises entre 0,35 et 0,70 lorsque cela est possible. L'ouvrabilité d'une suspension variera en effet en fonction du pourcentage d'adjuvant PCP incorporé. En moyenne, trois à cinq formulations seront alors exploitables rhéologiquement à dosage fixe en adjuvant PCP.

2.1.1.1 Le Kerysten[®]

Le sulfate de calcium utilisé est du Kerysten[®]. Nous présentons sur la figure 2-1 un cliché de ce matériau réalisé au microscope environnemental :

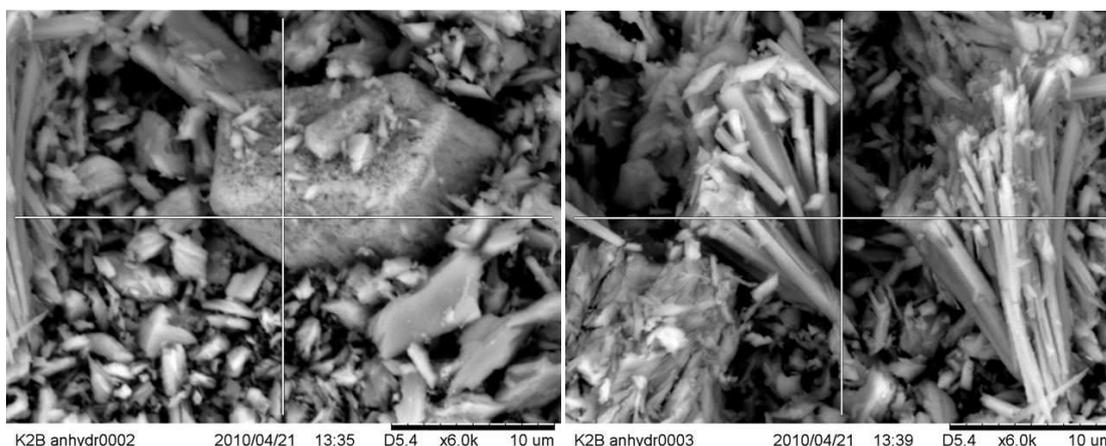
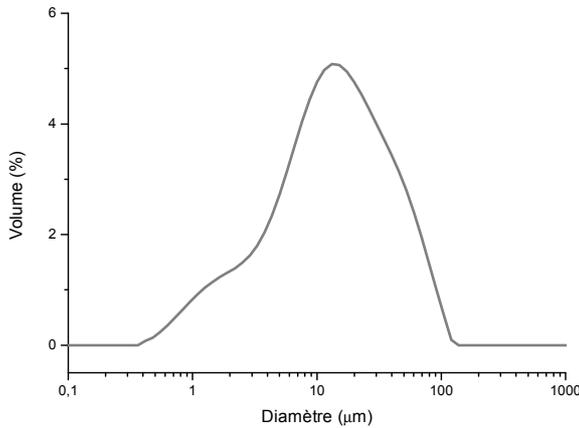


Figure 2-1. Cliché au microscope environnemental (ESEM Hitachi TM-1000) du Kerysten[®] issue de [2].

L'analyse du cliché ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) indique la morphologie en lamelles des grains de sulfate de calcium, nous évaluons une taille de grain de l'ordre d'une dizaine de microns. La précision de la distribution de taille de grains est obtenue par granulométrie laser (figure 2-2) :



D(0,1)	2,6 µm
D(0,5)	14,3 µm
D(0,9)	53,2 µm

D(0,1) : diamètre au-dessous duquel nous trouvons 10% de particules.

D(0,5) : diamètre moyen des particules

D(0,9) : diamètre au-dessous duquel nous trouvons 90% de particules.

Figure 2-2. Distribution granulométrique du Kerysten® et diamètres mesurés. Granulomètre Mastersizer S, Malvern.

Par simplicité, nous considérons dans le manuscrit une distribution monodisperse du Kerysten® avec un diamètre moyen de 14 µm. Néanmoins, la présence de plus gros grains peut modifier l'action des susperplastifiants notamment l'adsorption.

La surface spécifique, mesurée avec un perméabilimètre de Blaine, suivant la norme NF EN 196-6 est de 3756 cm².g⁻¹. Elle s'avère plus élevée que celle d'un plâtre commercial de surface spécifique 3000 cm².g⁻¹ que nous pouvons retrouver dans le commerce. En comparaison, celle d'un ciment portland est de 3006 cm².g⁻¹. Enfin, la masse volumique absolue du Kerysten® est de 2,49 g.cm³.

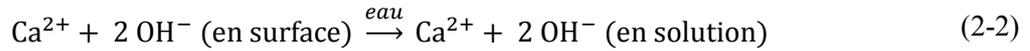
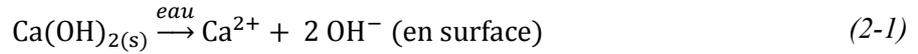
Le Kerysten® est donc un matériau plus réactif que le plâtre de par ses propriétés physiques différentes (surface spécifique, granulométrie, structure mixte Anhydrite III – Hémi-hydrate).

2.1.1.2 La chaux

Nous utilisons de la chaux aérienne (hydratée) Supercalco® (hydroxyde de calcium de formule chimique Ca(OH)₂) provenant de la société Carmeuse. Cette chaux contient 2,5% de Carbonate de Calcium, le reste est de l'Hydroxyde de Calcium d'après les analyses de Aranda [2]. L'indication du fournisseur nous indique une teneur totale de 98,60% d'Hydroxyde de Calcium et une surface spécifique mesurée avec un perméabilimètre de Blaine de 18 248 cm².g⁻¹. La densité apparente non tassée est de 0,35. La chaux aérienne peut par ailleurs être

mélangée à l'eau de gâchage, et éventuellement à des agrégats, afin d'être utilisée en construction, par exemple pour la réalisation de mortiers.

La chaux en solution réagit selon les équations bilan (2-1) et (2-2) :



Le rôle attendu de la chaux est alors de libérer des ions Ca^{2+} et d'augmenter le pH d'une suspension concentrée à base de Kerysten[®] via les ions OH^- mis en solution. Nous considérons par ailleurs que la chaux n'influence pas les réactions d'hydratation du sulfate de calcium.

Notons que la dissolution de la chaux croît en fonction de la température [87]. La première réaction exothermique de la transformation anhydrite-semi-hydrate du Kerysten[®] en solution, caractéristique d'une éventuelle structure multi-couche permet donc une meilleure dissolution de la chaux dans la suspension. Nous étudierons au chapitre 5 l'influence de la quantité de chaux sur la rhéologie de suspensions concentrées de Kerysten[®].

2.1.1.3 Le retardateur de prise

2.1.1.3.a Description du retardateur

La très forte réactivité du Kerysten[®] impose une maîtrise de l'évolution rhéologique temporelle et nécessite l'incorporation d'un retardateur de prise dans la formulation des suspensions. Le retardateur de prise utilisé est le Retardan P[®], noté RP dans la suite de ce manuscrit. Le dosage en retardateur de prise dans la formulation a pour objectif de décaler le début de prise sans en altérer la cinétique. Nous observons empiriquement une forte sensibilité à l'hygroscopie de la poudre de Retardan P[®]. Il est souvent nécessaire de le tamiser ou de le broyer afin d'homogénéiser les floccs formés avant de l'utiliser. Nous présentons sur la figure 2-3, le décalage de temps de prise en fonction du dosage en Retardan P[®] dans une suspension de plâtre gâchée à 0,6 :

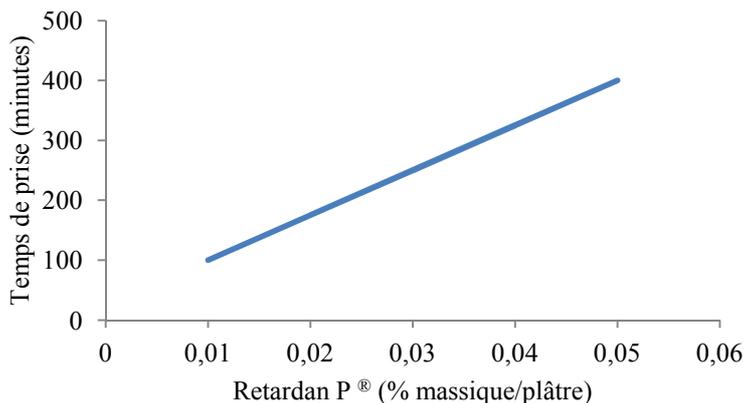


Figure 2-3. Temps de début de prise en fonction du dosage en Retardan P[®] calculé par rapport au pourcentage massique de plâtre. Taux de gâchage de 0,6. Données issues de la fiche technique.

Le décalage de temps de prise est linéairement croissant avec le dosage massique en Retardant P[®] contenue dans la suspension.

2.1.1.3.b Action du retardateur

Le retardateur conditionne le mouillage initial du Kerysten[®] avec l'eau [14]. Durant cette période, l'apparition des premiers germes de dihydrate, et par la suite leur développement est freiné par la présence de ce retardateur. En s'adsorbant à la surface des cristaux de gypse, le retardateur inhibe potentiellement leurs croissances. Les recherches sur les actions des retardateurs sont encore peu développées. Selon la fiche technique, le Retardan P[®] utilisé est un sel de calcium de N-polyoxymethylene amino acide. Nous présentons sur la figure 2-4 un cliché du Retardan P[®] ainsi que l'analyse en mode EDS :

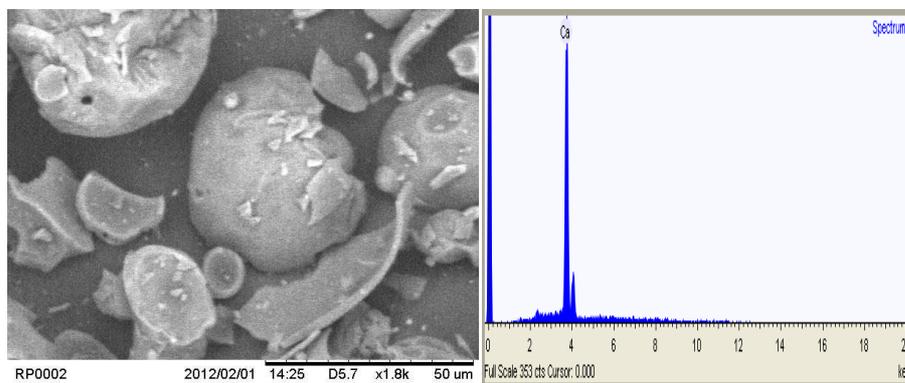


Figure 2-4. Cliché au microscope environnemental d'une poudre de Retardan P[®] et analyse effectuée par EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).

Nous observons une structure sphérique, de granulométrie 40 µm. L'analyse du spectre du Retardan P® au microscope environnemental confirme une composition majoritaire en calcium. Nous aborderons au chapitre 5 l'influence du dosage en RP sur la rhéologie de suspensions concentrées à base de Kerysten®.

2.1.1.4 Les superplastifiants polycarboxylates

Nous distinguons dans cette partie deux catégories d'adjuvants, les adjuvants commerciaux provenant du fournisseur A et du fournisseur B, que nous distinguons des adjuvants assemblés par KandCo. Tous les adjuvants présentés sont de la famille des polycarboxylates. Les polycarboxylates sont des copolymères constitués d'une chaîne principale, généralement d'acide poly(méthacrylique), contenant un groupement d'acide carboxylique par monomère, sur lequel une chaîne polyether peut être greffée (figure 2-5). Le choix de distinguer ces adjuvants s'explique hypothétiquement par un mode de synthèse sans doute différent en fonction des fabricants. Rappelons que les réactions de synthèse de superplastifiants sont explicitées dans les travaux de thèse de Platel [19]. Nous présentons la structure supposée des adjuvants utilisés sur la figure 2-5 :

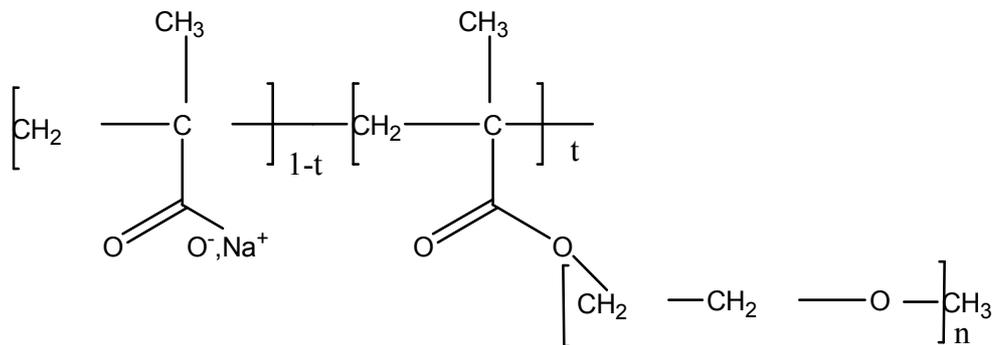


Figure 2-5. Représentation de la structure moléculaire supposée des adjuvants polycarboxylates des fournisseurs A et B.

Nous avons présenté les différentes générations de superplastifiants industriels au chapitre 1 (section 1.2.4). Nous considérons alors que nous avons des PCP de première génération. Cette structure est en effet la plus simple pour l'analyse future des résultats en fonction des paramètres de structure moléculaire. Nous proposons dans les paragraphes suivants de lister les informations disponibles. Les fournisseurs soumis à une confidentialité n'ont pas été en mesure de communiquer toutes les informations demandées sur les PCP.

2.1.1.4.a Données commerciales des adjuvants du fournisseur A

Afin de pouvoir évaluer l'influence des PCP sur la rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium, nous cherchons à discriminer les caractéristiques intrinsèques des adjuvants. Au commencement des travaux, les données disponibles pour l'adjuvant du fabricant A se résument à l'exploitation de la fiche technique (tableau 2-2) :

Nom	Famille	Densité (20°C)	pH	Teneur en ions Cl ⁻	Na ₂ O équivalent	Extrait sec (halogène)	Extrait sec (EN 480-8)
PCP6	A base de polycarboxylate modifié	1,05±0,02	7	≤0,1%	<0,1%	20,2%±1%	20,3%±1%

Tableau 2-2. Données commerciales issues de la fiche technique du PCP6 (fabricant A).

D'après les données issues des fiches techniques, l'adjuvant PCP6 a un extrait sec de 20% d'après la norme EN 480-8. Nous considérons que la chaîne principale est un squelette polycarboxylate et que les chaînes latérales ou peignes sont de nature PEO. Nous notons que le pH de l'adjuvant PCP6 est neutre.

2.1.1.4.b Données commerciales des adjuvants du fournisseur B

Les données disponibles en début de thèse, pour les adjuvants du fabricant B, se résument également à l'exploitation de leurs fiches techniques et sont listées dans le tableau 2-3 :

Nom	Famille	Densité (20°C)	pH	Teneur en ions Cl ⁻	Na ₂ O équivalent	Extrait sec (halogène)	Extrait sec (EN 480-8)
PCP1							
PCP2	Polyether polycarboxylate, sel de sodium en solution aqueuse						
PCP3	Polycarboxylate ether en solution	1,07	4	< 0,01%	< 0,3%	40%	40%
PCP4	Polycarboxylate ether en solution	1,085	7	?	?	40%	40%
PCP5	Copolymère acrylique en solution aqueuse						

Tableau 2-3. Données des adjuvants issues des fiches techniques du fabricant B.

Nous ne possédons aucune information sur l'adjuvant PCP1. Les adjuvants PCP2 PCP3 et PCP4 sont des polyéthers-polycarboxylates, composés d'une chaîne principale de carboxylates et de peignes polyéthers. Le PCP5 diffère des quatre autres adjuvants par sa

nature chimique, c'est un copolymère acrylique en solution aqueuse. Un copolymère présente généralement un assemblage de deux polymères différents. On peut donc retrouver une partie hydrophile et une partie hydrophobe qui pourraient influencer différemment sur le comportement rhéologique d'une suspension adjuvantée. Nous présentons la structure supposée du PCP5 sur la figure 2-6 :

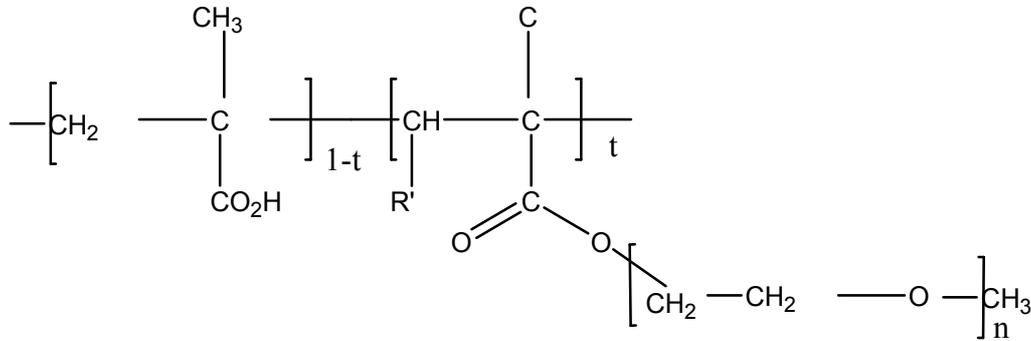


Figure 2-6. Formule semi-développée d'un copolymère acrylique greffé. Structure supposée de l'adjuvant PCP5.

Les informations non présentées sur les fiches techniques, mais communiquées par ce fournisseur nous permettent de présenter sur la figure 2-7 les propriétés des adjuvants suivant trois paramètres : le taux de greffage; la longueur de la chaîne principale et la masse molaire :

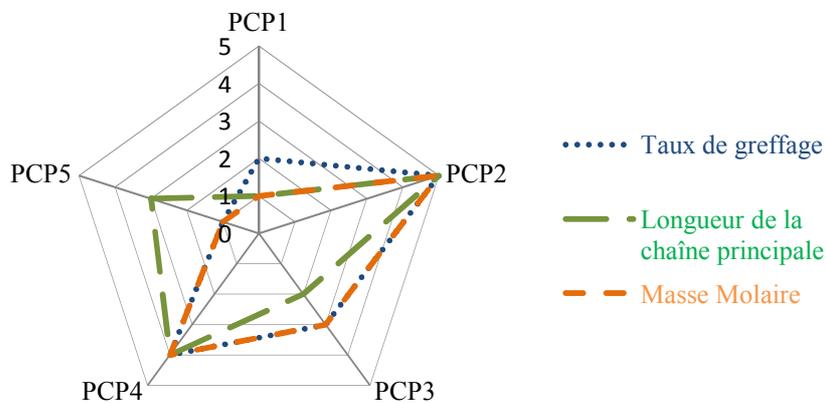


Figure 2-7. Taux de greffage, longueur de la chaîne principale et masse molaire pour les PCP du fournisseur B.

L'adjuvant PCP2 possède le plus fort taux de greffage ainsi que la plus grande chaîne principale. Nous pouvons préciser ici que les longueurs des greffons des 5 PCP sont constantes d'après les données communiquées par le fournisseur. Les adjuvants PCP5 et PCP1 possèdent les plus faibles valeurs de masse molaire, taux de greffage et longueur de la

chaîne principale. Nous ferons appel à ces informations lors de l'analyse du comportement rhéologiques des suspensions concentrées adjuvantées aux chapitres 5 et 7.

2.1.1.5 Adjuvants produits par KandCo et technique du spray-drying

KandCo assemble deux adjuvants, notés PCP9 et PCP10. Contrairement aux autres adjuvants, ils se présentent sous forme de poudre. Ces deux adjuvants sont issus de la technique de spray drying à partir de l'adjuvant PCP4 liquide.

2.1.1.5.a Technique de fabrication : spray-drying

Cette technique consiste à atomiser une substance par un brouillard de gouttelettes mis en contact avec de l'air chaud dans une chambre de séchage. Il s'agit alors d'un séchage par atomisation pour la production de poudres à partir de substances liquides. Les brouillards sont produits par un atomiseur rotatif ou par un injecteur atomiseur. L'évaporation de l'humidité des gouttelettes ainsi que la formation de particules sèches se produisent sous des conditions de température et de flux d'air spécifiques. Un état de l'art de cette technique est proposé par Patel [88]. Nous reprenons sur figure 2-8 le fonctionnement d'un spray-dryer :

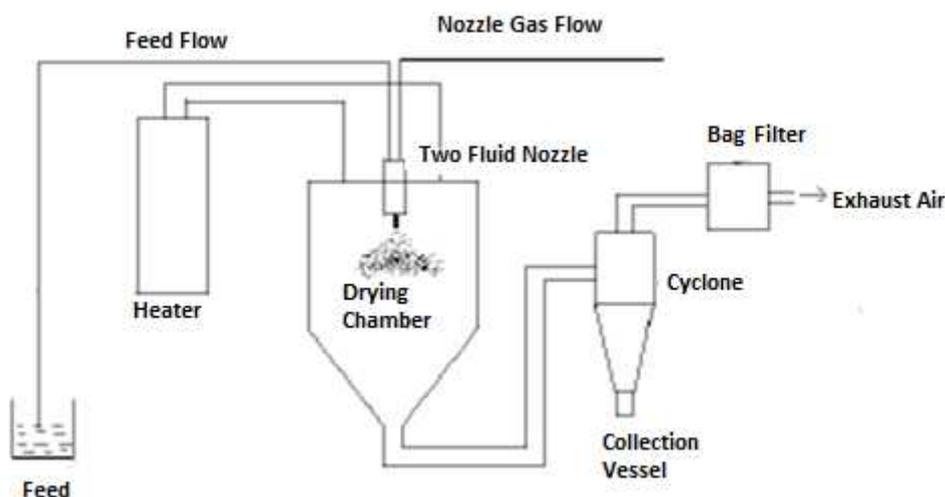


Figure 2-8. Schéma reprenant le fonctionnement d'un spray-dryer issue de [88].

Le PCP9 est le résultat du spray-drying d'une substance liquide composée de 70% à 80 % du PCP4 et de 20 à 30% de chaux hydratée. Quant au PCP10, la substance initiale est similaire mais contient une infime quantité d'un débulleur commercial. Le principe actif de PCP10 et du PCP9 en sortie du spray-dryer est estimé à 80%. Nous distinguons le PCP9 du PCP10 par la présence de débulleur incorporé dans la matière.

2.1.1.5.b Données issues des fiches techniques

Les données disponibles en début de thèse, pour les adjuvants transformés par KandCo, se résument à l'exploitation de leurs fiches techniques (tableau 2-4)

Nom	Famille	Densité (20°C)	pH en solution (1% dans l'eau)	Teneur en ions Cl ⁻	Teneur en ions Na ⁺	Extrait sec (halogène)	Extrait sec (EN 480-8)
PCP9	Polycarboxyalte modifié	0,40-0,45	12	<0,1%	<0,2%	?	≈ 80 %
PCP10	Polycarboxyalte modifié	0,40-0,45	12	<0,1%	<0,2%	?	≈ 80 %

Tableau 2-4. Données des adjuvants issues des fiches techniques de KandCo.

Nous notons des pH basiques en solution, par ailleurs les teneurs en ions Cl⁻ et Na⁺ sont du même ordre de grandeur que celles des autres PCP. La distinction principale réside dans leurs pourcentages d'extraits secs évalués proche de 80%, équivalent du double des extraits secs des autres adjuvants et du quadruple de l'adjuvant PCP6. Nous pouvons donc nous attendre à une très forte sensibilité des suspensions concentrées aux adjuvants PCP9 et PCP10.

2.1.2 Suspensions concentrées et adjuvantées de Kerysten®

Nous avons détaillé les matières premières intervenant dans la formulation des suspensions concentrées de sulfate de calcium étudiées dans ce manuscrit. La production de suspension concentrée adjuvantée relève d'un protocole unique.

2.1.2.1 Protocole expérimental

La première étape est de réaliser un prémix composé de Kerysten®, de chaux et du retardateur de prise. Une balance de précision est utilisée pour peser le RP et l'adjuvant PCP (figure 2-9). Les suspensions concentrées sont obtenues en mélangeant l'adjuvant PCP avec l'eau puis en ajoutant le prémix pour procéder à un malaxage de trente secondes. La cuve du malaxeur est ensuite raclée manuellement pendant trente secondes afin que toutes les particules soient en solution puis la suspension est de nouveau malaxée pendant deux minutes et trente secondes. Ce protocole de malaxage assure une bonne homogénéité de la suspension et reste identique pour toutes les préparations. Le malaxeur utilisé est un malaxeur de pailleuse de marque Kenwood, à vitesse réglable (figure 2-9).



Figure 2-9. Malaxeur Kenwood. Balance de précision utilisée pour peser les additifs et balance utilisée pour mesurer la masse volumique d'une suspension de Kerysten[®] (de gauche à droite).

En sortie de malaxage, nous mesurons la masse volumique à l'état frais à l'aide d'un contenant de volume 500 mL dont la photographie est montrée sur la figure 2-9.

2.1.3 Matériau modèle : dispersions de Carbopol[®] dans de l'eau

Dans le domaine de la rhéologie appliquée au génie civil, la complexité des comportements conduit à travailler sur des matériaux modèles homogènes. Cela nous permet de s'affranchir du caractère multiphasique des suspensions concentrées. Nous utilisons comme fluide modèle des dispersions de Carbopol[®] dans de l'eau pour lesquelles nous pouvons ajuster la rhéologie. Des premiers essais ont été réalisés avec un gel à cheveux commercial de composition très similaire.

2.1.3.1 Description du Carbopol[®] utilisé

Le Carbopol[®] utilisé, le Lubrizol 676, se présente sous la forme de particules fines polydisperses et est élaboré à partir de chaînes linéaires d'acide polyacrylique. Nous présentons sur la figure 2-10 sa structure moléculaire :

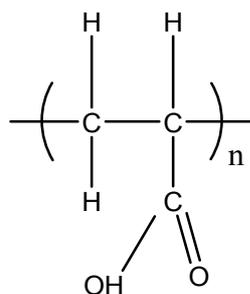


Figure 2-10. Structure générale d'un polymère de Carbopol[®].

Les différents gels formulés présentent des seuils de valeurs différentes, la fluidité est ajustée par ajout d'eau déminéralisée. Les interactions d'ordre physique des chaînes de polymère du Carbopol[®] sont à l'origine du seuil de mise en écoulement de ces dispersions. Les dispersions de Carbopol[®] sont utilisés dans la recherche académique et industrielle, principalement pour affiner la compréhension des écoulements du génie civil afin d'établir des lois de comportement de fluides à seuil, notamment par l'insertion de particules au sein du fluide [89]. Leurs avantages est de ne pas manifester de caractère thixotrope [90] [91].

2.1.4 Préparation des dispersions de Carbopol[®]

La masse d'eau déminéralisée et la masse de poudre de Carbopol[®] sont pesées en utilisant une balance de précision au centième de gramme. Nous mélangeons une masse donnée de Carbopol[®] dans un volume d'eau. Ce mélange est réalisé au moyen d'un batteur électrique réglé en vitesse lente afin de minimiser la présence et la taille des bulles d'air enfermées dans le gel. Le mélange est effectué pour assurer l'homogénéité. Ensuite, nous ajoutons une masse de NaOH_(s) en utilisant une balance de précision au centième de gramme. Nous évaluons la rhéologie et nous mesurons le pH pour pouvoir ajouter de l'eau et de la soude pour obtenir un pH neutre. Les dispersions diffèrent par leurs valeurs de seuil de mise en écoulement suite à l'ajout successif d'une certaine quantité d'eau à la suspension de Carbopol[®] initialement préparée.

2.2 Matériel de caractérisation

2.2.1 La chromatographie d'exclusion stérique

La GPC (Gel Permeation Chromatography), aussi appelée SEC (Size Exclusion Chromatography) est une technique de caractérisation de la distribution des masses des polymères. L'objectif de la GPC est de remonter au schéma de distribution des masses des adjuvants utilisés (figure 2-11) :

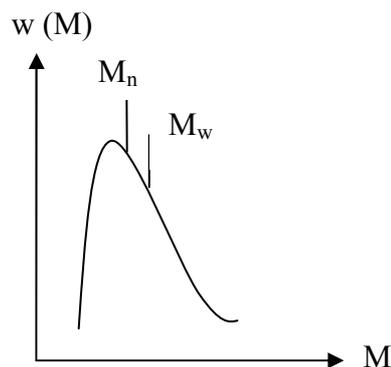


Figure 2-11. Schéma de la distribution de masse molaire d'un polymère avec la masse molaire en nombre M_n et la masse molaire en poids M_w .

Les adjuvants sont des polymères en solution. Une caractéristique de ces chaînes macromoléculaires est leur taille, c'est-à-dire leur masse molaire, moyennée en nombre (noté M_n) ou en poids (noté M_w).

2.2.1.1 Principe de la GPC

La GPC est une chromatographie en phase liquide particulière dans laquelle la phase stationnaire est un gel réticulé poreux présent dans une colonne chromatographique et gonflé par la phase mobile (figure 2-12). Les plus grosses molécules, exclues du gel sont éluées en premier puis viennent les molécules intermédiaires et les plus petites en dernier. L'exclusion stérique est le mécanisme de fractionnement des polymères. Ce mécanisme est fondé sur l'équilibre thermodynamique entre deux phases, le solvant interstitiel dans le volume mort, appelé V_0 et le solvant contenu dans le volume poreux, appelé V_p .

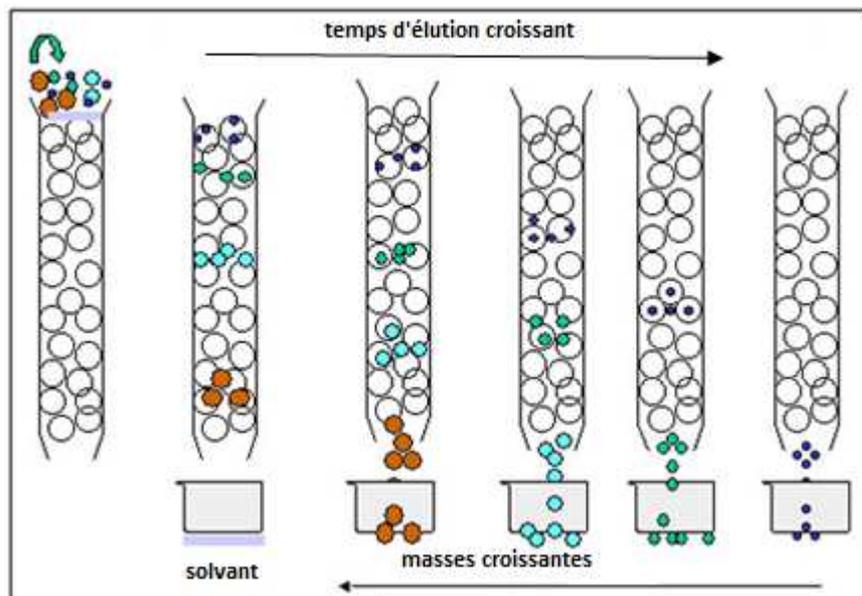


Figure 2-12. Représentation de la colonne de GPC et du principe d'élution issue de [92].

Le fractionnement des molécules se fait selon la taille des espèces, c'est-à-dire leur volume hydrodynamique V_h qui est proportionnel à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ainsi qu'à la masse molaire M :

$$V_h \propto [\eta].M \quad (1.1.1)$$

V_h peut varier d'un solvant à un autre, suivant que le polymère a ou non des affinités avec le solvant. La loi de Mark-Houwink relie la viscosité intrinsèque d'un polymère à sa masse molaire :

$$[\eta] = K.M^a \quad (1.1.2)$$

Avec K et a les paramètres spécifiques du couple polymère/solvant à température fixée.

2.2.1.2 Protocole expérimental

Les caractérisations ont été effectuées avec l'appareil Viscotek équipé d'une triple détection UV, DL et IR. Le matériau étalon est du PEO (Polyoxyde d'éthylène) de masse molaire $M_w=21\,917$ g/mol et de concentration $2,534$ g.mol⁻¹. L'éluant est composé d'eau et de NaNO₃ en concentration de $0,5$ mol.L⁻¹). La courbe d'étalonnage permet de s'assurer que le volume d'élution est bien fonction du logarithme de la masse molaire du PEO. L'éluant permet d'éviter l'adsorption des polymères chargés sur le garnissage de la colonne grâce à

l'écrantage des charges. Il permet également d'éviter la prolifération d'algues dans les colonnes.

Les échantillons d'adjuvants sont lyophilisés afin de pouvoir injecter une quantité connue d'échantillon avant leur passage dans la colonne GPC. Avant l'injection, les échantillons en solution sont également filtrés sur un filtre de 0,2 microns pour éliminer les insolubles et éventuellement les particules susceptibles de colmater les colonnes. Notons que le calcul des masses molaires est précis à condition que la concentration en échantillon soit parfaitement connue.

2.2.1.3 Type de résultats obtenus

Nous représentons sur la figure 2-13 un exemple type de résultats, suite à une caractérisation GPC. Nous précisons que cet exemple type est tiré des résultats obtenus sur le PCP4.

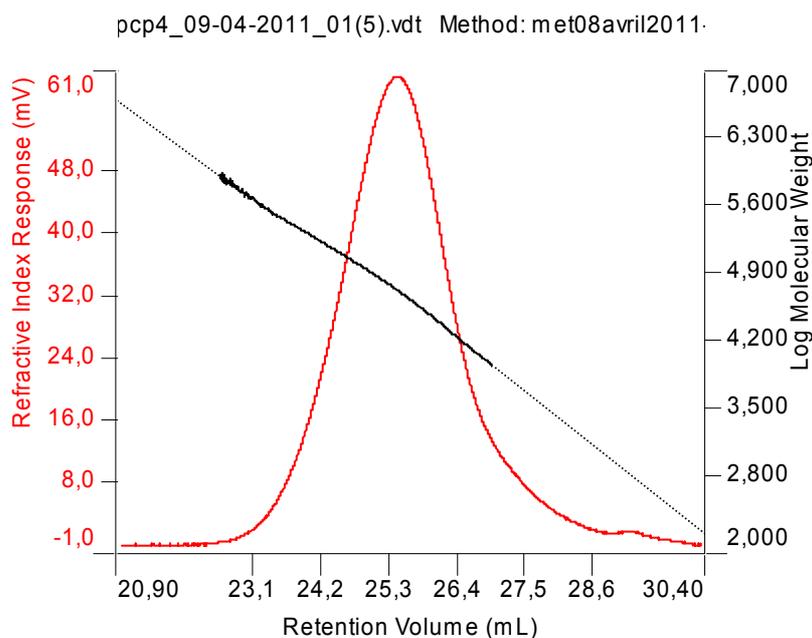


Figure 2-13. Courbe de distribution du réfractomètre et courbe d'étalonnage $\log M_w = f(V_e)$ qui doit être linéaire. V_e = Volume d'éluion pour les étalons.

Le détecteur IR mesure la variation d'indice de réfraction. Le signal est proportionnel à la concentration massique du polymère en fonction du volume d'éluion. Les informations exploitables suite à ces essais sont présentées dans le tableau 2-5 :

M_n	Masse molaire en nombre ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce paramètre est influencé par les chaînes courtes, par la présence de petite quantité de macromolécules de faibles masses
M_w	Masse molaire en poids ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Elle est influencée par les espèces de masse élevée.
M_p	Masse au sommet du pic, cette valeur correspond généralement à la masse indiquée par le fournisseur.
I_p	Indice de Polymolécularité. Il correspond au rapport M_w/M_n .
a	Coefficient de l'équation de Mark Houwink. Si cette valeur est comprise entre 0,5 et 1 cela signifie que le polymère est un bon solvant.
Dn/Dc	Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration. C'est un paramètre qui est différent pour chaque polymère. La mesure est effectuée en faisant plusieurs injections du même échantillon à des concentrations différentes. Cela permet d'avoir des résultats cohérents.
Sample recovery	Indicateur, il doit être très proche de 100% pour être sûr que l'échantillon injecté soit bien passé dans les détecteurs.

Tableau 2-5. Données issues des essais de chromatographie par GPC.

2.2.2 Spectroscopie RMN

Le principe d'une expérience de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est de détecter les variations d'aimantation des noyaux d'une substance donnée, suite à l'action d'une perturbation électromagnétique. Les formalismes de base de ce phénomène d'évolution, dit de relaxation ont été proposés dès les années 50. Il existe plusieurs types de RMN, dans notre cas nous avons travaillé sur la RMN du proton et la RMN du carbone.

2.2.3 Mesures d'adsorption

L'adsorption des polymères organiques est l'étape préalable à la dispersion des grains de sulfate de calcium et à l'obtention de la rhéologie désirée. Les essais d'adsorption ont été réalisés au sein du laboratoire IFSTARR sur un analyseur de carbone organique Shimadzu (TOC-5000 A) de la société Malvern. L'abréviation TOC signifie Total Organic Carbon.

2.2.3.1 Matériel utilisé et circuit de fonctionnement du TOC

Nous présentons sur la figure 2-14 le circuit de fonctionnement du TOC :

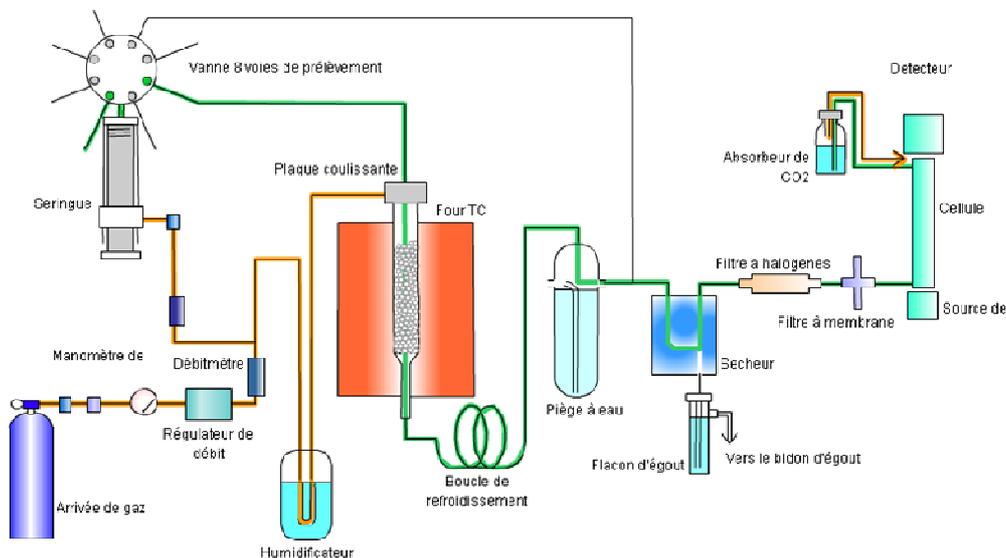


Figure 2-14. Circuit de fonctionnement de l'analyseur de carbone TOC.

L'échantillon est injecté dans un four. L'eau est ainsi vaporisée et le carbone organique est oxydé en CO_2 et en H_2O . Le dioxyde de carbone est ensuite transporté par le gaz porteur et la quantité de CO_2 est mesurée à l'aide d'un analyseur infrarouge non dispersif (NDIR). Différents filtres sont installés sur l'appareil pour éliminer les éléments susceptibles de se fixer sur le catalyseur. L'appareil dispose en mémoire des courbes d'étalonnage et fait apparaître à l'écran les pics du NDIR dont l'aire correspond à la quantité totale de carbone.

2.2.3.2 Protocole utilisé

Les masses d'adjuvants, d'eau, de Kerysten[®] et de chaux sont pesées puis malaxées manuellement pendant une minute trente seconde. Après trente seconde de repos, la suspension est malaxée à nouveau pendant une minute et trente secondes. Puis, sans appliquer de temps de repos, les suspensions sont ensuite centrifugées pendant 5 minutes à 2000 G. Le surnageant est ensuite récupéré à l'aide d'une pipette en plastique. La préparation des solutions est très simple, la quantité d'adjuvant est pesée puis homogénéisée avec de l'eau distillée. Pour établir un point sur l'isotherme d'adsorption, une mesure sur le surnageant de la suspension et sur une solution sont effectuées pour chaque dosage. Les mesures d'adsorption ont été réalisées sur des suspensions de fraction volumique de 0,4230.

Le Kerysten[®] étant un sulfate de calcium très réactif, l'ajout de retardateur est systématiquement préconisé. Deux suspensions références ont été réalisées, la première suspension référence contient du Retardan P[®], suspension notée AR, les solutions analysées par la suite sont composées uniquement d'eau et du PCP. Une autre suspension référence sans retardateur a été réalisée (suspension notée SR) et les solutions étudiées contiennent alors du Retardan P[®] et du superplastifiant.

2.2.4 Rhéométrie conventionnelle

Nous présentons les rhéomètres utilisés et les géométries qui les équipent. Un rhéomètre permet d'appliquer une contrainte σ et mesurer le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (fonctionnement à contrainte imposée), ou vice versa (fonctionnement à taux de cisaillement imposé). En réalité, le rhéomètre impose soit un couple, soit une vitesse de rotation. Le couple est proportionnel à la contrainte, et la vitesse de rotation est proportionnelle au taux de cisaillement; les deux coefficients de proportionnalité sont des caractéristiques de la géométrie utilisée [54].

2.2.4.1 Rhéomètre Kinexus[®] de Malvern

2.2.4.1.a Description du rhéomètre

Le rhéomètre Kinexus[®], montré sur la photographie de la figure 2-15, est un rhéomètre à contrainte imposée. Il peut toutefois fonctionner à taux de cisaillement imposé grâce à une boucle de rétroaction qui permet d'ajuster la contrainte appliquée au taux de cisaillement désiré. Ce rhéomètre permet une configuration et un contrôle indépendant des trois fonctions essentielles d'un rhéomètre : moteur (contrôle du couple, vitesse et position lors de la rotation), entrefer, force normale et contrôle de la température.



Figure 2-15. Photographie du rhéomètre Kinexus[®] de Malvern Instruments et géométrie plan-plan PU40 mm.

La géométrie supérieure est mobile et la géométrie inférieure est fixe et munie d'un système Peltier permettant le contrôle de la température. La géométrie supérieure se fixe grâce à sa tige qui se clippe sur une bague. La géométrie inférieure est un plateau muni sur son dessous de trois plots, qui se fixent dans trois encoches sur la partie basse du rhéomètre. Ces systèmes de fixation permettent un nettoyage assez rapide en fin d'essai du rhéomètre en enlevant séparément les géométries et en les lavant soigneusement. Il est possible de créer entièrement les séquences de mesures ou d'adapter des séquences existantes du logiciel fourni avec le rhéomètre. Nous abordons dans le chapitre 3 les différents types de sollicitations utilisées.

2.2.4.1.b Géométrie plan-plan

La géométrie plan-plan utilisée est de diamètre 40 mm et est présentée sur la figure 2-15 avec le rhéomètre. Elle se compose d'un disque supérieur mobile et d'un disque inférieur fixe (figure 2-16). Cette géométrie est privilégiée pour des pâtes granulaires car l'entrefer est ajustable. L'inconvénient de cette géométrie est l'inhomogénéité de son taux de cisaillement (nul au centre et maximal à la périphérie) mais il est par contre constant dans la direction perpendiculaire aux disques pour une distance donnée.

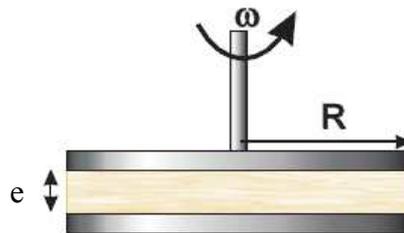


Figure 2-16. Géométrie plan-plan.

Avec cette géométrie, soit ω la vitesse de rotation, le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ s'écrit :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\omega r}{e} \quad (2-3)$$

Le couple C appliqué au disque mobile vaut :

$$C = \int_0^R r dF = \int_0^R \tau 2\pi r^2 dr \quad (2-4)$$

Avec τ la contrainte de cisaillement. Pour un fluide newtonien : $\tau = \eta \dot{\gamma} = \eta \frac{\omega r}{e}$. Cette contrainte de cisaillement τ est fonction du couple :

$$\tau(r = R) = \frac{2C}{\pi R^3} \quad (2-5)$$

Pour un fluide en général, d'après Coussot [93] et Macosko [94], l'expression du couple est :

$$C = \int_0^R r dF = \int_0^R \tau(\dot{\gamma}) 2\pi r^2 dr = \frac{2\pi}{(\omega/e)^3} \int_0^{R\omega/e} \dot{\gamma}^2 \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad (2-6)$$

Il est possible alors d'obtenir la contrainte de cisaillement au bord de la géométrie :

$$\tau = \frac{C}{2\pi R^3} \left(3 + \dot{\gamma} \frac{dC}{d\dot{\gamma}} \right) \quad (2-7)$$

Pour un fluide à seuil, lorsque la contrainte maximum (en périphérie des disques) est proche de la contrainte critique, le second terme est petit comparé au premier terme [48].

2.2.4.2 Rhéomètre Gemini[®] de Bohlin Instruments

2.2.4.2.a Description du rhéomètre

Nous avons également utilisé un rhéomètre Gemini[®] (Bohlin Instruments). Ce rhéomètre peut contrôler la contrainte, en appliquant un couple puis en mesurant la vitesse résultante. Il peut également travailler en taux de cisaillement imposé, il régule alors la vitesse et mesure le couple résultant. Ce rhéomètre nous a permis de réaliser des essais oscillatoires en géométrie vane parallèlement à ceux effectués avec une géométrie plan/plan rugueuse sur le rhéomètre Kinexus[®].



Figure 2-17. Photographie du rhéomètre Bohlin Gemini[®] et de la géométrie vane.

Nous abordons dans la section 3.3.2 le type de sollicitation utilisé avec le rhéomètre Gemini[®].

2.2.4.2.b Géométrie vane

La géométrie vane est composée d'un croisillon à quatre pales de 30 mm de hauteur et de 4 mm de rayon, plongé dans une cuve non rugueuse de diamètre 27 mm (figure 2-18).

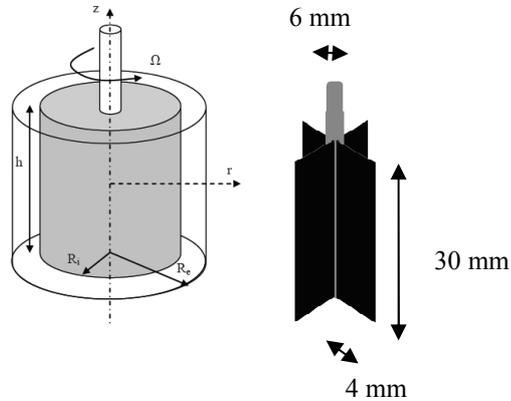


Figure 2-18. Géométrie de Couette à cylindriques coaxiaux (à gauche). Cas où le cylindre intérieur est un croisillon : géométrie vane (à droite).

Par analogie de Couette, l'entrefer correspond ici à la différence des rayons R_e et R_i (figure 2-18). Par raison de symétrie autour de l'axe des deux cylindres, seule la composante tangentielle des vitesses est non nulle :

$$v_{\theta}(r) = r\omega(r) \quad (2-8)$$

Avec $\omega(r)$ la vitesse locale de rotation d'une couche de fluide à une distance r . Le taux de cisaillement s'écrit alors :

$$\dot{\gamma}(r) = -r \frac{\partial(v_{\theta}/r)}{\partial r} \quad (2-9)$$

Le couple appliqué sur le matériau par le moteur du rhéomètre, noté C , est donné par :

$$C = 2\pi h r^2 \tau(r) \quad (2-10)$$

Où $\tau(r)$ est la distribution radiale des contraintes, qui est hétérogène et dépendante de r . La valeur de la contrainte locale en fonction du couple appliqué sur le cylindre interne est :

$$\tau = \tau_{r\theta}(r) = \frac{C}{2\pi h r^2} \quad (2-11)$$

2.2.5 Rhéométrie appliquée aux liants du génie civil

2.2.5.1 Test d'étalement aux anneaux

Le test d'étalement est réalisé à l'aide d'un anneau cylindrique placé sur une plaque de verre plane, mise à niveau et précédemment nettoyée à l'acétone. Deux volumes différents ont été utilisés pour les travaux repris dans le chapitre 6 de ce manuscrit. Lors du test, l'anneau est rempli de pâte juste après le malaxage puis est soulevé manuellement. L'étalement est libre et les mesures du diamètre d'étalement et de la hauteur de l'échantillon sont réalisées après arrêt de l'écoulement. Les photographies de la figure 2-19 montrent le soulèvement et les « galettes » obtenues à l'arrêt de l'écoulement pour une suspension concentrée. En parallèle des tests d'étalements, il est nécessaire de calculer la masse volumique des suspensions concentrées étudiées pour calculer par la suite le seuil de mise en écoulement.



Figure 2-19. Essais d'étalement sur une suspension concentrée de sulfate de calcium adjuvantée.

Ces essais seront réalisés sur les suspensions concentrées avec un anneau métallique (hauteur 50 mm ; diamètre 60 mm). Un moule supplémentaire (97 mm de hauteur et 56,5 mm de diamètre) a également été utilisé pour visualiser l'écoulement sur des dispersions de Carbopol[®] dans le chapitre 6.

2.2.5.2 Temps de vidange au cône de Marsh

Le test au cône de Marsh est un essai simple d'utilisation. Il consiste à mesurer le temps d'écoulement ou de vidange d'une suspension à travers l'ajutage d'un cône de géométrie connue (figure 2-20).

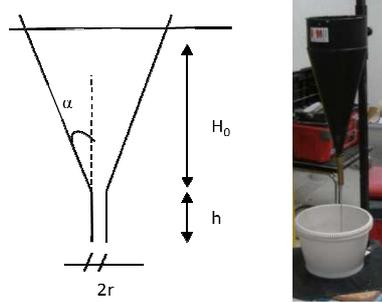


Figure 2-20. Géométrie du cône de Marsh; $r=12,5\text{ mm}$; $h=62,5\text{ mm}$; $H_0=184\text{ mm}$,
 $\text{Tan}(\alpha)=0,23$.

Cet essai permet d'évaluer la viscosité d'une suspension sous certaines hypothèses développées au paragraphe 6.4.4. En parallèle, il est également nécessaire de mesurer la masse volumique de la suspension étudiée.

2.2.6 Test de prise à l'aiguille de Vicat

Le test à l'aiguille de Vicat est un test normalisé qui consiste à suivre l'enfoncement d'une aiguille de section et de masse fixée, dans une suspension concentrée de sulfate de calcium. L'enfoncement est alors la distance qui sépare la base de l'aiguille de la surface libre de l'échantillon de pâte, de hauteur 4 cm. Le suivi de l'enfoncement de l'aiguille dans la pâte, durant sa rigidification, permet de définir la période de prise du liant. Le temps au bout duquel la distance entre l'extrémité de l'aiguille et la base de l'échantillon est de 4 mm indique le début de prise et, le temps pour lequel la pénétration n'est plus que de 0,5 mm, signale la fin de prise d'après la norme EN 196-3. L'acquisition est réalisée par le logiciel hyperterminal, installé sur un ordinateur relié à l'appareillage du test de Vicat (figure 2-21).



Figure 2-21. Dispositif de Vicat équipé de l'acquisition par ordinateur.

2.3 Conclusion

Les matériaux, protocoles expérimentaux, outils de caractérisation physico-chimiques et rhéologiques utilisés pour l'étude des suspensions concentrées ont été décrits en détails. Un classement de certains adjuvants est proposé en fonction des paramètres moléculaires communiqués par un fabricant. Nous avons ensuite établi des hypothèses de structure moléculaire des superplastifiants PCP afin de pouvoir proposer une analyse de leurs influences sur la rhéologie des suspensions concentrées de Kerysten[®].

L'analyse sera possible à l'issue du choix des méthodes rhéologiques définies lors d'essais réalisés sur un matériau modèle. Les modes de contrôle de rhéomètre et les types de sollicitation à imposer aux suspensions concentrées étant multiples, il convient de proposer une approche expérimentale de rhéologie, objet du chapitre suivant.

Chapitre 3 Rhéométrie : protocoles expérimentaux et méthodes d'analyses

Dans ce chapitre, nous décrivons l'élaboration des protocoles expérimentaux utilisés pour la suite de ce travail. Cette étape constitue une phase en amont qui permet d'évaluer et de prendre en compte les différents facteurs influents sur les mesures rhéologiques.

L'objectif est d'étudier l'effet des différents paramètres expérimentaux susceptibles d'affecter la mesure afin de garantir l'obtention de mesures rhéologiques pertinentes. Nous utilisons pour cette étape de calage un fluide à seuil modèle. L'influence de la mise en place de l'échantillon, de la taille de l'entrefer, du temps de la mesure ainsi que de la rugosité de la géométrie utilisée est discutée.

Sommaire

3.1	Approche expérimentale de rhéologie sur fluide modèle.....	93
3.1.1	Influence de la mise en place de l'échantillon	93
3.1.2	Influence de l'entrefer	95
3.1.3	Influence de la vitesse de la rampe.....	96
3.1.4	Influence de la rugosité	97
3.1.4.1	Étude de la littérature	98
3.1.4.2	Influence de la rugosité du papier de verre	99
3.1.4.3	Répétabilité des mesures avec une rugosité	100
3.1.5	Influence du précisaillement	101
3.2	Comportement en régime d'écoulement	103
3.2.1	Protocole expérimental.....	103
3.2.2	Type de résultats obtenus	104
3.2.3	Ajustement d'une loi de comportement	105
3.2.3.1	Relation seuil - consistance d'Herschel-Bulkley.....	106
3.2.3.2	Relation seuil-index d'Herschel-Bulkley	107
3.3	Comportement en régime oscillant	108
3.3.1	Géométrie plan-plan	108
3.3.1.1	Protocole expérimental.....	108
3.3.1.2	Type de résultats obtenus	108
3.3.2	Géométrie vane	111
3.3.2.1	Protocole expérimental.....	111
3.3.2.2	Type de résultats obtenus	112
3.4	Conclusion.....	113

3.1 Approche expérimentale de rhéologie sur fluide modèle

Le fluide modèle utilisé est un gel à cheveux commercial dont la contrainte seuil de mise en écoulement est comprise entre 80 et 100 Pa. Il présente un comportement rhéologique très similaire à celui d'une dispersion de Carbopol®.

Nous avons testé plusieurs modes opératoires afin d'analyser l'influence des paramètres expérimentaux sur la mesure finale. Les tests sont réalisés sur le rhéomètre Kinexus équipé d'une géométrie plan-plan.

3.1.1 Influence de la mise en place de l'échantillon

Le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de Kerysten® est évolutif. Nous devons impérativement travailler à même échéance de temps afin d'obtenir des résultats comparables. La mise en place de l'échantillon pouvant être considérée comme un précisaillement, il convient de s'assurer d'une mise en place simple et répétable de l'échantillon, permettant une caractérisation des suspensions cinq minutes après le début du malaxage. Ce délai de 5 minutes a été choisi au regard des cinétiques de dissolution et de prise des suspensions étudiées. Il est utilisé systématiquement par la suite pour caractériser les suspensions concentrées.

Nous cherchons donc à identifier une technique de mise en place optimale et systématique, permettant d'assurer une bonne répétabilité des mesures. Le matériau est prélevé avec une spatule. Ce volume est déposé sur le plateau inférieur du rhéomètre à l'aide de la spatule et le disque supérieur descend jusqu'à la valeur de l'entrefer désirée, permettant ainsi d'assurer un volume d'échantillon constant entre plateaux. L'effet de bord est évalué en comparant trois mises en place différentes décrites dans le tableau 3-1 :

Mise en place	Description
Rapide sans arasement	L'échantillon a un diamètre supérieur à la géométrie du plan supérieur du rhéomètre une fois l'entrefer fixé atteint
Progressive	L'échantillon est mis en place progressivement en variant la taille de l'entrefer jusqu'à ce que le matériau remplisse le volume définie par les deux plans
Rapide avec arasement	L'échantillon déborde une fois l'entrefer fixé atteint puis l'échantillon est arasé avec une raclette

Tableau 3-1. Description des mises en place d'échantillon au rhéomètre Kinexus®.

Les résultats obtenus avec une rampe à contrainte croissante sont présentés sur la figure 3-1 :

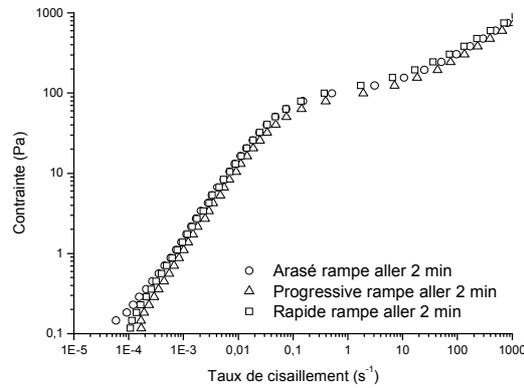


Figure 3-1. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Influence de la mise en place: rapide sans arasement (\circ); progressive(Δ); rapide avec arasement (\square). Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40. Entrefer 1,5 mm.

Nous n'observons pas de différences significatives des réponses obtenues pour les trois techniques de mises en place différentes. Le rayon de courbure de l'échantillon en bord de plateaux semblerait peu influencer sur la mesure. Ce rayon de courbure est relié à une différence de pression entre fluide et air et à la tension de surface à l'interface. La loi de Laplace relie ces grandeurs par la relation suivante :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma_{surf} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{\pm R_c} \right) \quad (3-1)$$

Avec : P_{int} et P_{ext} la pression à l'intérieur et à l'extérieur de l'échantillon fluide; γ_{surf} le paramètre de tension de surface; R le rayon de la géométrie, R_c le rayon de courbure positif ou négatif. Le rayon de courbure est positif dans le cas d'une mise en place sans arasement et négatif si l'arasement est mal effectué. Barral [95] a montré que ce rayon de courbure est de l'ordre de grandeur de la moitié de l'entrefer ($R_c \approx e/2$). Nous avons $\frac{1}{R} \ll \frac{1}{e}$, la loi de Laplace devient :

$$P_{int} - P_{ext} = \pm \frac{\gamma_{surf}}{R_c} \approx \pm \frac{2\gamma_{surf}}{e} \quad (3-2)$$

D'après Boujlel et al. [96], la tension de surface du Carbopol[®] à prendre en compte serait celle de l'eau, soit $0,07 \text{ N.m}^{-1}$. Le calcul donne une différence de pression de 93 Pa, en

prenant $e = 1,5$ mm. Le rayon de courbure influe donc peu sur la mesure sachant que la pression atmosphérique lors des essais est d'environ 1 atm soit 1013 hPa.

Nous retenons alors, par souci pratique, la mise en place rapide suivie d'un arasement de l'échantillon afin d'obtenir $R_{\text{échantillon}} = R_{\text{géométrie}}$. Nous notons par ailleurs que la mise en place progressive ne permet pas de garantir un début de mesure systématique 5 minutes après le début du malaxage.

3.1.2 Influence de l'entrefer

Pour identifier le comportement rhéologique de fluides visqueux, l'entrefer utilisé est généralement faible. D'un point de vue pratique, il est souvent impossible de fixer un entrefer supérieur à 0,5 mm pour un fluide newtonien en raison des problèmes de stabilité du film aux bords des plateaux. Afin de caractériser des fluides à seuil tels que les suspensions granulaires, l'entrefer doit tenir compte de la taille de grains, ainsi que du comportement rhéologique supposé du matériau. Dès lors, l'entrefer fixé est généralement supérieur à 0,5 mm pour ce type de fluides complexes. Nous présentons les résultats obtenus avec six valeurs d'entrefers différents sur la figure 3-2 :

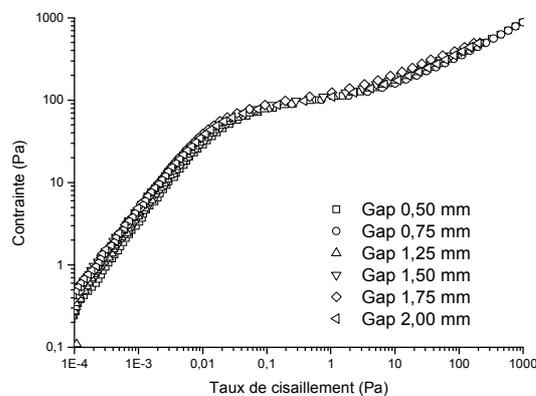


Figure 3-2. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Influence de l'entrefer. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40.

Nous ne pouvons pas dégager d'influence de la taille de l'entrefer sur les courbes d'écoulement identifiées. Nous nous basons donc sur les travaux de la littérature mettant en évidence l'influence de la taille de l'entrefer sur la caractérisation de suspensions concentrées. Plusieurs travaux font état d'un entrefer dix fois supérieur à la taille de grains, notamment Bonnoit[97], Lombois [98] et Noel [45]. Nous avons observé à la section 2.1.1.1 que la

granulométrie du Kerysten[®] est centrée sur 14 μm (le diamètre maximum de grain est de 120 μm). La taille de l'entrefer choisie est de 1,5 mm soit environ une centaine de fois la valeur du diamètre moyen des grains et une dizaine de fois la valeur du diamètre maximum des grains. Cet entrefer permet d'exploiter l'hypothèse d'un milieu continu.

3.1.3 Influence de la vitesse de la rampe

Pour des matériaux non réactifs, il est commun d'utiliser des rampes en paliers de contrainte imposée afin d'obtenir un état stable du matériau lors de son écoulement. Du fait de leur réactivité, les liants étudiés dans ce travail ne permettent pas d'utiliser de tels protocoles. Nous cherchons donc à estimer l'influence du temps de la mesure lors de rampes en contrainte croissante et décroissante. Ainsi des rampes à contrainte imposée croissante de 0,1 à 1000 Pa puis décroissante, sont effectuées en mesurant 10 points par décade. La gamme de contrainte est fixée dans l'objectif d'être la plus large possible, tout en garantissant une stabilité de l'écoulement à fort taux de contrainte. Nous mesurons la réponse du fluide modèle avec quatre durées différentes de rampes croissantes et décroissantes: 2 ; 5 ; 10 et 15 minutes (figure 3-3) :

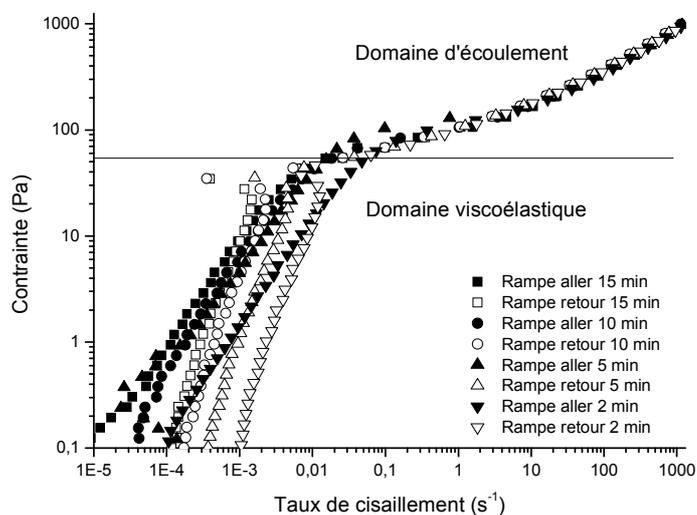


Figure 3-3. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des valeurs de rampes de 15 minutes (■), 10 minutes (●), 5 minutes (▲), 2 minutes (▼). Rampe croissante (symboles pleins) et décroissante (symbole creux). Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40. Entrefer 1,5 mm.

Le fluide testé présente une transition de comportement dans l'intervalle de contrainte compris entre 90 et 100 Pa quelque soit la rapidité de sollicitation en contrainte. Pour des contraintes inférieures aux contraintes de transition, la vitesse de rampe influence l'enregistrement. A contrainte croissante ou décroissante identique, les courbes sont décalées vers des taux de cisaillement plus élevés pour des durées de rampes plus courtes.

Nous nous appuyons sur l'article d'Ovarlez [50] pour expliquer les résultats obtenus. Lors de la rampe en contrainte croissante, à faibles taux de cisaillement, le comportement est essentiellement élastique, la contrainte s'exprime en fonction de la déformation selon $\tau = G\gamma$. Les rampes à contrainte imposée correspondent à $\tau = \alpha t$. Si la contrainte est inférieure au seuil, le taux de cisaillement s'écrit $\dot{\gamma}(\alpha, G) = d\gamma/dt = d(\tau/G)/dt = \alpha/G$. Le taux de cisaillement dépend alors de la vitesse de la rampe α dans le domaine viscoélastique du matériau. Plus la montée en contrainte imposée sera rapide sur la même gamme, plus le décalage vers les taux de cisaillement élevés est important. Les résultats obtenus précédemment et présentés sur la figure 3-3 sont donc cohérents. Seule la partie de la courbe correspondant au régime visco-élastique doit dépendre de la vitesse de rampe.

Dans le cadre de la mesure d'écoulement des suspensions concentrées, les essais pourront donc être effectués avec des durées de rampes courtes. Nous choisissons des durées de rampe de 2 minutes.

3.1.4 Influence de la rugosité

Le contact de surfaces non rugueuses avec le matériau peut provoquer un glissement aux parois au cours de l'écoulement, notamment dans le cas de suspensions granulaires. Notre objectif est de caractériser des suspensions concentrées dont le comportement est de type fluide à seuil, nous devons éviter le risque de glissement. Ceci peut être obtenu par l'utilisation de géométries striées dont la rugosité est contrôlée. De la même façon, les surfaces des plateaux du rhéomètre peuvent être couvertes d'un papier de verre dont la rugosité doit permettre de garantir un cisaillement sans glissement. C'est cette deuxième solution qui est exploitée ici. Un papier de verre commercial est fixé aux géométries avec du ruban adhésif double-face. Deux rugosités de papiers de verre sont testées et les données acquises sont comparées à celles obtenues avec une géométrie lisse.

Dans le commerce, le type de papier de verre fait référence à la nomenclature ISO 6344 dans laquelle un numéro sans unité est associé à une taille spécifique de grains. Le

premier papier de verre possède un indice de rugosité de 50, équivalente à une taille de grains supérieure à 336 micromètres. Le deuxième papier de verre utilisé a un indice de rugosité de 180, équivalent à une taille de grains de 82 micromètres. La rugosité peut être définie comme la distance entre les creux et les sommets de la surface du papier de verre. Dans les deux cas, la taille de grain du Kerysten[®] restera en deçà de la rugosité.

3.1.4.1 Étude de la littérature

Le phénomène de glissement provoque des erreurs de mesure, notamment dans le cas de caractérisation de fluides à seuil [99]. Nous présentons sur la figure 3-4, la distribution des fractions volumiques solides dans le cas d'une suspension concentrée testée avec une géométrie lisse et une géométrie rugueuse. Cette distribution est proposée par Coussot et Ancy [93] (sous sollicitation d'oscillation) et reprise par Bonnoit [97] :

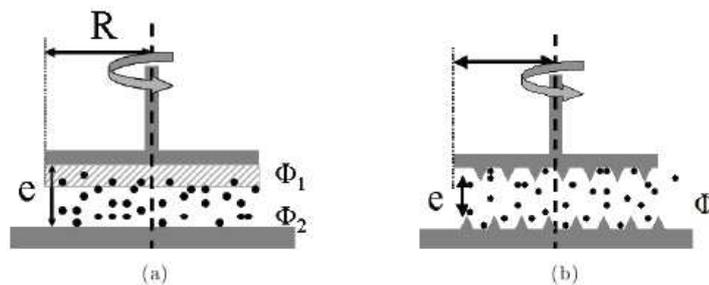


Figure 3-4. Schéma d'une suspension de fraction volumique ϕ dans une géométrie plan-plan. (a) Muni d'une surface lisse. (b) Muni d'une surface rugueuse, la fraction volumique ϕ est constante dans tout l'échantillon. D'après Coussot et Ancy [93].

L'utilité d'une rugosité suffisante aux interfaces est d'assurer une distribution homogène de la fraction volumique solide dans le volume testé.

Barral [95] évalue l'effet de la mise en place d'une rugosité sur les plateaux du rhéomètre sur la mesure. Cet auteur montre que les parties de fluide comprises dans les aspérités de la rugosité doivent être prises en compte dans la valeur de l'entrefer pour réaliser une mesure correcte, dans le cas de cisaillement à contrainte imposée [95]. Ce facteur de correction, noté δh , introduit par Barral [95] est fonction des rugosités utilisées (P180 : $\delta h = 0,27$ mm ; P50 : $\delta h = 0,62$ mm). Nous présentons sur la figure 3-5 les données brutes et corrigées obtenues par Barral [95] sur une huile silicone en écoulement permanent, en fonction des rugosités utilisées:

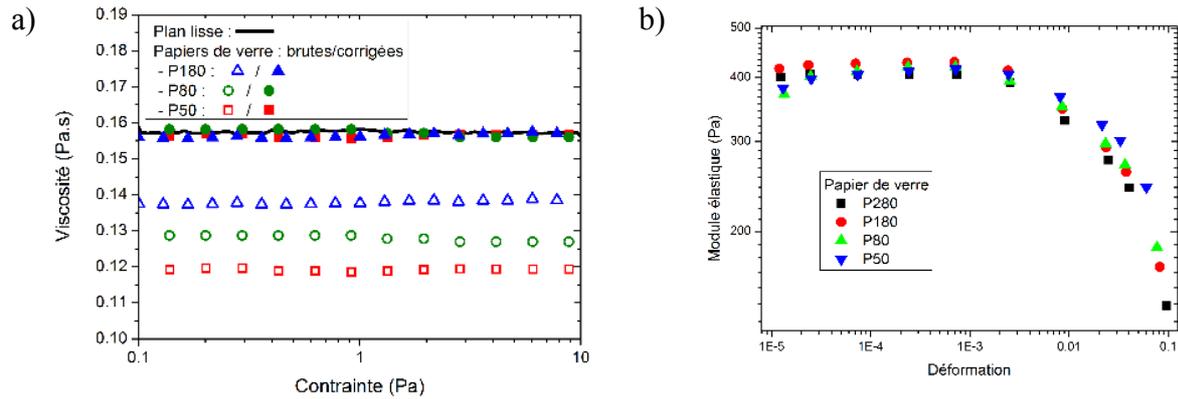


Figure 3-5. a) Mesure de la viscosité d'une huile silicone de comportement newtonien par des rampes de contrainte avec des rugosités différentes, les données brutes sont corrigées en augmentant la valeur de l'entrefer d'une longueur δh dépendant du papier de verre utilisé; b) Mesures des modules élastiques par oscillations sur une émulsion avec différentes surfaces sans correction de l'entrefer. Figures présentées dans [95].

Dans le cas du papier P180, nous observons que la différence de mesure de viscosité est de 12,5% (mesure à contrainte imposée). Par contre, dans le cas d'une émulsion en essais oscillatoires, la correction de la valeur de l'entrefer n'est pas nécessaire. Dans cette configuration, la mesure du module élastique n'est pas influencée par la quantité de matériau piégée dans la rugosité.

3.1.4.2 Influence de la rugosité du papier de verre

L'influence de la rugosité sur la courbe d'écoulement du fluide de référence peut être visualisée sur la figure 3-6 dans le cas de tests réalisés en rampe en contrainte :

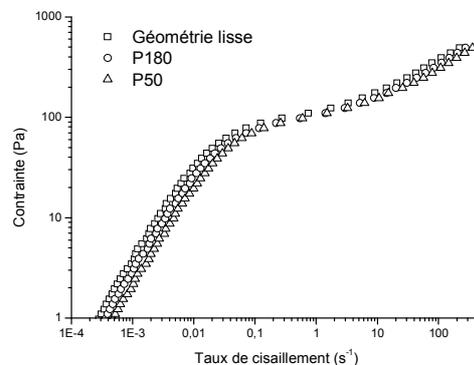


Figure 3-6. Influence de la rugosité sur la géométrie plan-plan PU40. Rampes en contrainte croissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Entrefer 1,5 mm.

Nous observons un léger décalage entre les rhéogrammes obtenus avec la géométrie équipée de rugosités et la géométrie témoin qui est lisse. A contrainte croissante imposée équivalente, nous remarquons que les échantillons testés avec le papier de verre le plus rugueux présentent des taux de cisaillement plus élevés. L'hypothèse d'adhérence étant plus justifiée en présence d'un papier plus rugueux, ces observations sont cohérentes.

Dans la suite de l'étude, le papier de verre choisi est le P180, d'une granulométrie de 82 μm . Nous justifions ce choix par la recherche d'une limitation du piégeage des particules dans la rugosité (comparativement au papier P50, de granulométrie 4 fois plus élevée).

3.1.4.3 Répétabilité des mesures avec une rugosité

La répétabilité des résultats est étudiée dans le cas de plateaux rugueux, avec un entrefer de 1,5 mm et une rampe en contrainte croissante puis décroissante de 0.1 à 500 Pa. La durée de la rampe est de 2 minutes, 20 points étant mesurés par décade. Nous travaillons cette fois ci avec une rampe en contrainte plus courte bornée par la limite supérieure de 500 Pa car la transition du domaine viscoélastique au domaine d'écoulement du gel à cheveux s'effectue avant 100 Pa. Les résultats sont présentés sur la figure 3-7 :

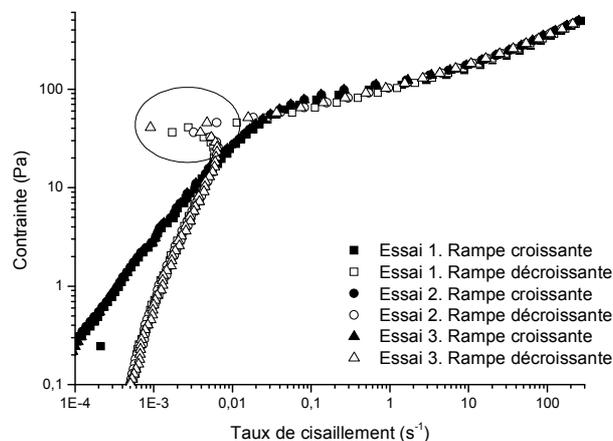


Figure 3-7. Répétabilité de trois rampes à contrainte imposée croissante (symbole plein) ou décroissante (symbole creux) de durée cinq minutes. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Nous observons une bonne reproductibilité des résultats. Le papier de verre utilisé ne se dégrade pas au bout de trois essais.

Nous notons sur les courbes à contrainte imposée décroissante un retour pour les bas taux de cisaillement, avant que le signal ne se réajuste sur une réponse viscoélastique, à partir d'une contrainte inférieure à 50-60 Pa. Vu le gradient de vitesse très faible auquel le phénomène est visible, nous attribuons ce décalage à un signal du seuil d'écoulement à l'arrêt du cisaillement, qui diffère de la valeur de seuil identifié lors de la croissance du cisaillement.

3.1.5 Influence du précisaillement

Nous cherchons à caractériser l'influence du précisaillement sur la mesure rhéologique du fluide modèle. Les procédures expérimentales de caractérisation rhéologique sont généralement précédées d'un précisaillement qu'il convient d'adapter à la nature de l'échantillon. L'objectif est d'imposer la même histoire rhéologique à tous les matériaux testés. Pour savoir si la vitesse de précisaillement induit une réponse rhéologique différente, l'échantillon est précisaillement pendant deux minutes puis est laissé deux minutes au repos et la mesure est lancée. Six taux de précisaillement, respectivement de 0,01; 0,1; 10; 50; 150 et 200 s^{-1} sont imposés. Nous caractérisons ensuite le matériau avec une rampe à contrainte imposée respectivement croissante puis décroissante de 0,1 à 200 Pa pendant deux minutes en mesurant 20 points par décade. Nous avons réduit la gamme de contrainte sachant que la transition de comportement du gel s'effectue en dessous de 100 Pa. Nous présentons sur la figure 3-8 les résultats obtenus sur le fluide modèle :

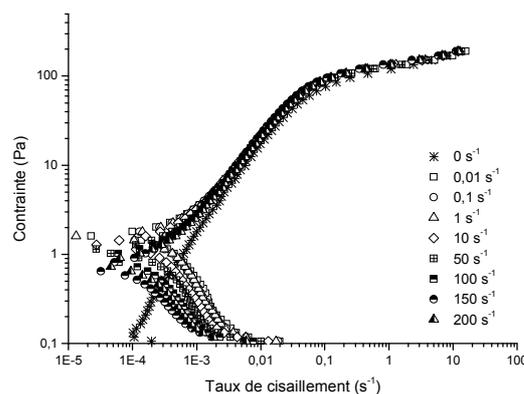


Figure 3-8. Influence du taux de précisaillement exprimé en s^{-1} avant le début de la mesure. Rampe à contrainte imposée croissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Nous observons des différences à faibles contraintes (inférieures à 1 Pa). De 0,1 à 1 Pa, les échantillons précisaillement présentent de faibles valeurs du taux de cisaillement (de 10^{-2}

jusqu'à 10^{-5} s^{-1}). Ce décalage apparaît pour des contraintes plus basses pour des valeurs de précisaillement croissantes. Nous n'observons pas ce décalage lorsque le matériau n'a pas été précisailé. Par ailleurs, la zone de transition de comportement du gel ne semble pas être affectée par la valeur du précisaillement.

Si nous représentons les courbes à contrainte imposée décroissante sur la figure 3-9, le précisaillement n'affecte pas la réponse rhéologique du matériau.

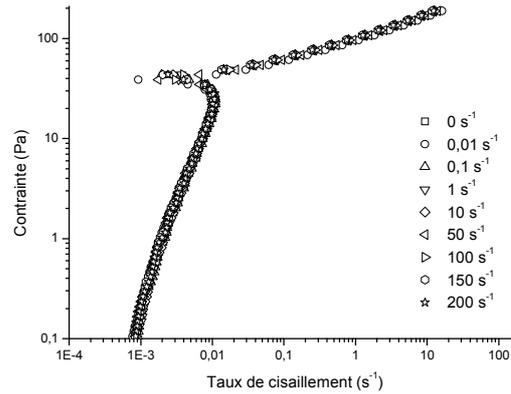


Figure 3-9. Influence du taux de précisaillement. Rampe à contrainte imposée décroissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Nous observons une superposition des courbes attestant de la répétabilité des mesures. Nous retrouvons également une zone proche de la transition caractérisée par un décalage vers des taux de cisaillement faibles. Nous avons donc deux valeurs de seuils différentes en fonction de la prise en compte de la courbe à contrainte croissante ou décroissante, nous décidons donc de changer de type de sollicitation en imposant un taux de cisaillement plutôt qu'une contrainte.

La forme des courbes identifiées en montée ou en descente peut faussement s'interpréter par des seuils de mise en écoulement différents. Cette difficulté d'interprétation, déjà notable en présence du fluide à seuil modèle, peut être renforcée en présence des suspensions de sulfate de calcium. Nous avons donc opté pour un changement de type de sollicitation en imposant un taux de cisaillement plutôt qu'une contrainte. Nous précisons par ailleurs que la courbe d'écoulement devrait être identique pour les deux modes de pilotage (taux de cisaillement ou contrainte) dans le cas d'une mesure parfaitement stationnaire.

3.2 Comportement en régime d'écoulement

Nous utilisons le terme de mesure en écoulement lorsque que nous imposons une sollicitation en taux de cisaillement croissant ou décroissant, ou en contrainte de cisaillement croissante ou décroissante. Ces sollicitations peuvent produire des résultats similaires à ceux d'un écoulement stationnaire en cisaillement simple si le temps nécessaire à l'adaptation de la réponse du fluide face à un changement de sollicitation reste très court. Nous avons observé précédemment un léger décalage dans les courbes à contrainte imposée croissante et décroissante. Nous allons donc développer un protocole expérimental à taux de cisaillement imposé, en se basant sur les résultats précédents relatifs à la taille de l'entrefer, au choix de la rugosité et à la valeur du taux de cisaillement.

3.2.1 Protocole expérimental

Le comportement rhéologique des suspensions concentrées est dépendant de l'historique de sollicitation. Dans le cas de fluide à seuil simple tel que du gel, le précisaillement influe peu sur la mesure mais dans le cas d'un matériau potentiellement thixotrope comme une suspension concentrée, ce précisaillement est nécessaire. En effet, il permettra de considérer que toutes les suspensions concentrées sont dans le même état initial avant la mesure. Nous avons choisi une valeur de 5 s^{-1} , taux de cisaillement suffisamment important pour assurer l'écoulement des suspensions. Ensuite, l'échantillon est laissé au repos pendant 40 s. Cette étape de précisaillement est courte (1 minute au total : précisaillement et repos) du fait de la réactivité des suspensions. L'échantillon est ensuite soumis à une sollicitation à taux de cisaillement imposé, croissant de $0,01 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à 1000 s^{-1} en 120 s, puis décroissant. Le détail complet de ce protocole est décrit dans le tableau 3-2 :

Précisaillement 5 s^{-1}	20 s
Nombre de points	4
Temps de mesure pour un point	5 s
Temps de repos et mesure de la force normale	40 s
Nombre de points	8
Temps de mesure pour un point	5s
Balayage en vitesse croissante puis décroissante	
Taux de cisaillement initial rampe croissante-final rampe décroissante	0.01 s^{-1}
Taux de cisaillement final rampe croissante-initial rampe décroissante	1000 s^{-1}
Points /Décade	20
Progression	Logarithmique
Temps total d'essai	300 s

Tableau 3-2. Protocole des rampes en vitesse de cisaillement imposée.

3.2.2 Type de résultats obtenus

La validation de ce protocole a été effectuée sur trois échantillons du même fluide modèle. Les réponses de ces trois essais sont présentées sur la figure 3-10. Nous les comparons à une réponse obtenue en rampe en contrainte croissante-décroissante (0,5 à 500 Pa) de même durée.

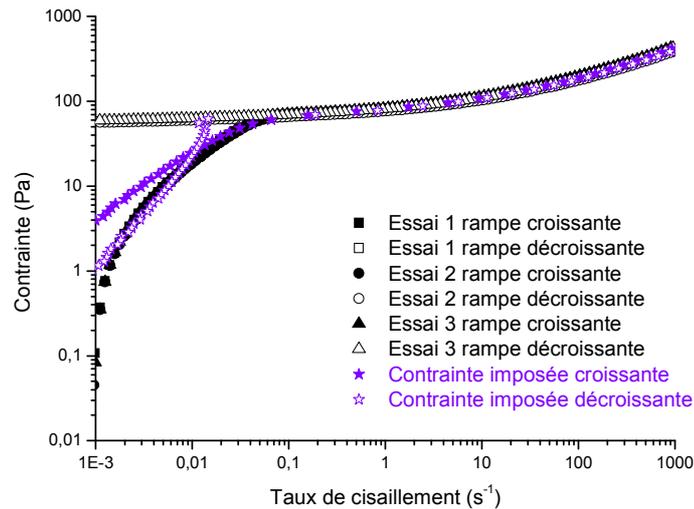


Figure 3-10. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes à taux de cisaillement croissant (symboles pleins) puis décroissant (symboles vides). Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Le comportement stationnaire est obtenu. En effet, nous avons une superposition des courbes à taux de cisaillement croissant ou décroissant. A bas taux de cisaillement, nous observons le comportement principalement élastique du matériau. C'est dans cette gamme de déformation du matériau qu'il faudra identifier le domaine visco-élastique linéaire afin d'évaluer les modules élastiques et visqueux du matériau. Enfin le choix d'une rampe logarithmique permet une acquisition des données mieux réparties sur plusieurs décades. Concernant la reproductibilité des mesures, le seuil de contrainte peut avoir des écarts de 20% sur une même dispersion de Carbopol[®] d'après Putz [100]. Avec le protocole d'essai retenu, nous obtenons pour trois essais différents des courbes contraintes-taux de cisaillement superposées. Nous observons également des courbes d'écoulement identiques pour les deux modes de pilotage (taux de cisaillement ou contrainte) hormis le phénomène observé à

contrainte décroissante et décrit à la section 3.1.5. Ce protocole est donc fiable et reproductible pour caractériser l'écoulement des suspensions concentrées.

3.2.3 Ajustement d'une loi de comportement

La courbe correspondant au régime stationnaire peut permettre d'identifier le comportement rhéologique du fluide. D'après l'allure des courbes d'écoulement obtenues sur les différentes suspensions testées, nous avons choisi d'ajuster sur celles-ci le modèle d'Herschel-Bulkley (équation (3-3)):

$$\tau = \tau_c + \eta_{HB}\dot{\gamma}^n \quad (3-3)$$

Où τ_c est la contrainte seuil de mise en écoulement en Pa ; η_{HB} est la consistance d'Herschel-Bulkley en Pa.sⁿ, n correspond à l'index d'écoulement dont la valeur traduit des comportements rhéologiques différents :

- si n=1, la suspension a un comportement newtonien au-delà du seuil d'écoulement ;
- si n<1, le système a un comportement rhéofluidifiant au-delà du seuil d'écoulement ;
- si n>1, la suspension a un comportement rhéologique qualifié de rhéoépaississant au-delà du seuil d'écoulement.

Le modèle d'Herschel-Bulkley est utilisé dans de nombreux travaux : sur des dispersions d'argile [101], de boue [102] ou de bentonite [103], dont les comportements rhéologiques sont caractéristiques d'un fluide à seuil.

Nous illustrons dans les sections (3.2.3.1) et (3.2.3.2) l'ajustement du modèle d'Herschel-Bulkley sur les réponses obtenues avec des dispersions de Carbopol[®] formulées selon le protocole décrit dans la section 2.1.4. Lors de la mise en forme des dispersions, nous avons fait évoluer la quantité d'eau afin d'obtenir des gels de propriétés rhéologiques variables, générant ainsi des valeurs de seuil, de consistance et de l'index d'Herschel-Bulkley différents. La figure 3-11 présente des réponses sur cinq dispersions de Carbopol[®] différentes :

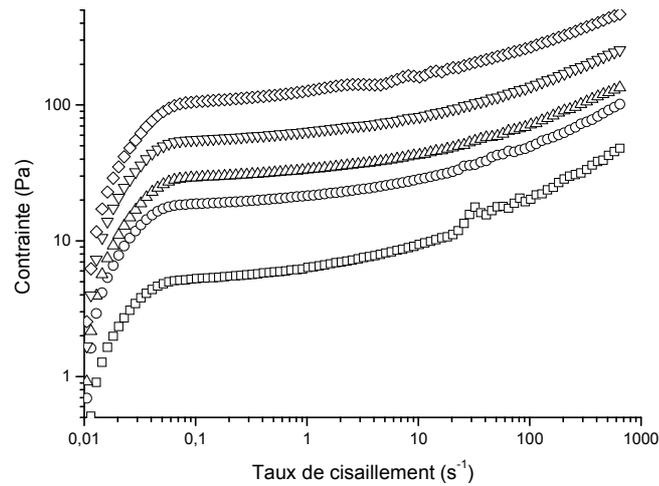


Figure 3-11. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes à taux de cisaillement croissant. Dispersions de Carbopol[®] de différentes formulations. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

3.2.3.1 Relation seuil - consistance d'Herschel-Bulkley

Dans le cas des gels de Carbopol[®], l'évolution de la consistance η_{HB} en fonction du seuil de mise en écoulement τ_c est notable (figure 3-12) :

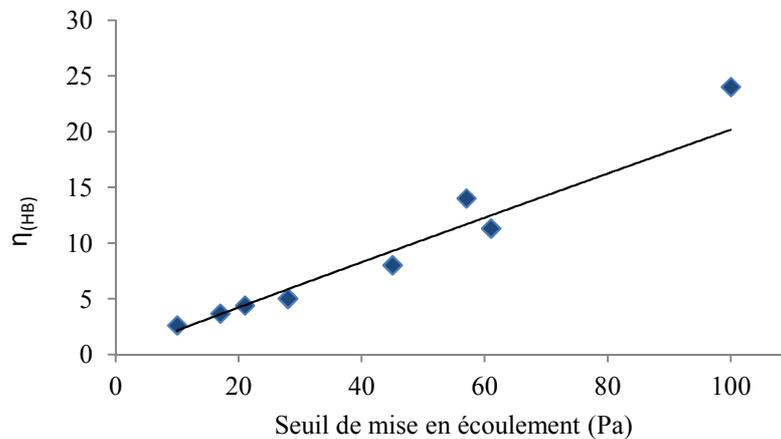


Figure 3-12. Consistance d'Herschel-Bulkley en fonction du seuil de mise en écoulement pour des dispersions de Carbopol[®]. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

La consistance est liée par une loi de puissance au seuil de mise en écoulement lorsque ce dernier est inférieur à 100 Pa. Il apparaît donc qu'une simple mesure de seuil suffit à

caractériser la rhéologie du fluide. Nous évaluons à la section 5.2.7 si ce type de relation est confirmé en présence d'une suspension concentrée de sulfate de calcium adjuvantée.

3.2.3.2 Relation seuil-index d'Herschel-Bulkley

Dans le même esprit, nous pouvons observer sur la figure 3-13, l'évolution des index d'Herschel-Bulkley en fonction du seuil de mise en écoulement, pour les différentes dispersions de Carbopol[®] :

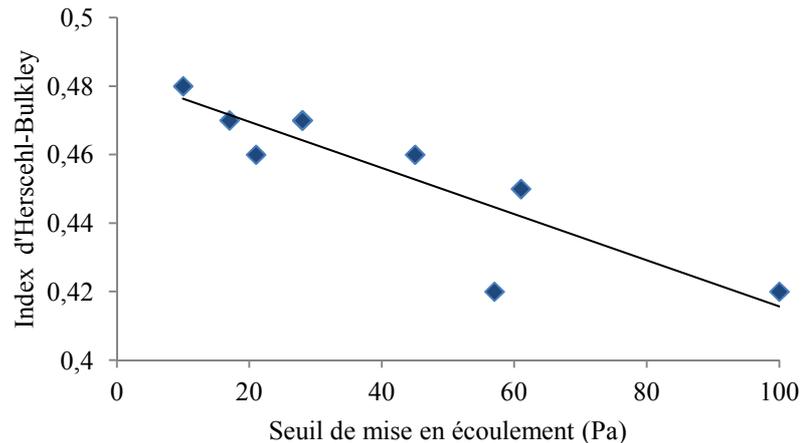


Figure 3-13. Index d'Herschel-Bulkley en fonction du seuil de mise en écoulement pour des dispersions de Carbopol[®]. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. $e = 1,5$ mm.

Les index des différentes dispersions de Carbopol[®] sont compris entre 0,4 et 0,50. Les dispersions de Carbopol[®] présentent donc un comportement rhéofluidifiant. La décroissance de l'index est une fonction linéaire du seuil de mise en écoulement. Une fois de plus, la connaissance de cette loi et la mesure du seuil suffisent à caractériser rhéologiquement le type de fluides testés.

3.3 Comportement en régime oscillant

Cette technique de mesure rhéologique consiste à imposer un mouvement harmonique aux échantillons. Les déformations induites permettent d'évaluer les propriétés viscoélastiques du fluide testé. Une évaluation du seuil de mise en écoulement peut également être proposée en analysant la décroissance du module élastique et la croissance du module visqueux. Pour ces analyses, deux rhéomètres sont utilisés, le rhéomètre Bohlin Gemini[®] équipée d'une géométrie vane et le rhéomètre Kinexus[®] équipée d'une géométrie plan-plan rugueuse.

3.3.1 Géométrie plan-plan

3.3.1.1 Protocole expérimental

Nous avons testé différentes valeurs des paramètres d'essais oscillants (fréquence, gamme de contrainte, temps d'intégration) qui ont permis d'élaborer et d'exploiter le protocole présenté dans le tableau 3-3 :

Pré cisaillement	
Précisaillement 5 s^{-1}	20 s
Nombre de points	4
Temps de mesure pour un point	5
Mesure de la force normale	40s
Oscillations	
Contrainte de départ	0.005 Pa
Contrainte finale	100 Pa
Fréquence fixe	5 Hz
Progression logarithmique	10 échantillons par décade
Temps total d'essai	300 s

Tableau 3-3. Paramètres d'essais oscillatoires effectués au rhéomètre Kinexus[®] équipé d'une géométrie plan-plan rugueuse.

Les conditions de précisaillement n'évoluent pas. La contrainte de départ est fixée à 0,005 Pa et la contrainte finale est de 100 Pa. La fréquence est de 5 Hz. Nous observerons par la suite que ce choix de fréquence a permis de balayer une large gamme de contrainte avec un temps de mesure court.

3.3.1.2 Type de résultats obtenus

Le tracé des modules élastiques et visqueux en fonction de la contrainte croissante est présenté sur la figure 3-14 dans le cas du fluide modèle:

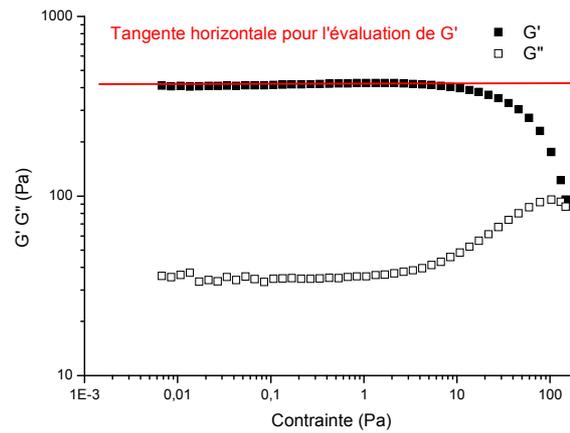


Figure 3-14. G' et G'' en fonction de la contrainte. Balayage en contrainte. Fréquence fixe de 5 Hz. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Les résultats observés sont équivalents à ceux présentés à la section 1.6.1.2 et issus de [51]. Pour une contrainte inférieure à 10 Pa, les valeurs des modules élastiques et visqueux sont constants, nous sommes donc dans le domaine viscoélastique du matériau. Nous observons qu'à faibles contraintes, le fluide modèle se comporte essentiellement comme un matériau élastique ($G' > G''$). Le matériau est alors caractérisé par les valeurs suivantes : $G' = 420$ Pa; $G'' = 42$ Pa. Les valeurs de module correspondant au domaine visco-élastique sont alors relevées à la tangente horizontale maximale, comme présentée à la figure 3-14.

Lorsque la contrainte augmente, G' diminue et G'' croît. Nous observons par la suite un point de croisement ($G' = G''$) à une contrainte critique. Au-delà de cette contrainte critique, le comportement du matériau ne nous indique aucune information pertinente dans le cadre de notre étude (valeur de G'' supérieure à G' , le matériau étant alors dans son régime d'écoulement).

Nous avons également effectué un balayage en fréquence, la contrainte fixée ici est de 1 Pa, contrainte inférieure à la contrainte critique (les valeurs de G' et G'' sont sur les paliers). Nous présentons les évolutions de G' et G'' en fonction de la fréquence sur la figure 3-15 :

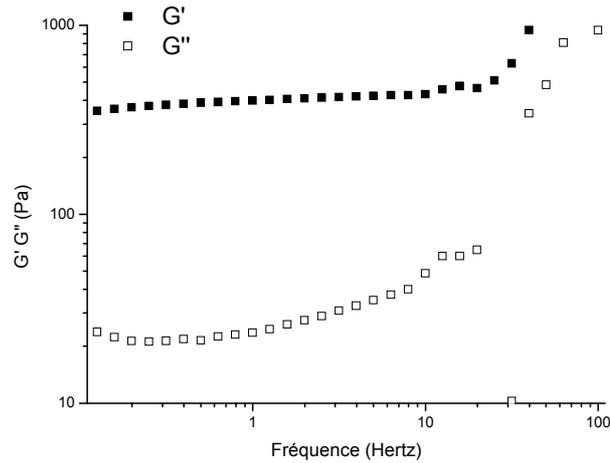


Figure 3-15. G' et G'' en fonction de la fréquence. Contrainte fixe de 1 Pa. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Nous observons une croissance de G'' avec la fréquence. Le module élastique reste constant jusqu'à une valeur de 10 Hz. La valeur de 5 Hz fixée pour effectuer les balayages en contrainte croissante est ici justifiée malgré une légère augmentation du module visqueux. Nous cherchons alors à vérifier que la fréquence fixée n'influe pas sur la valeur de G' à son plateau lors d'un balayage en contrainte. Nous présentons sur la figure 3-16 l'évolution de G' et de G'' pour des balayages en contrainte à trois fréquences différentes (1 Hz, 5 Hz, 10 Hz) :

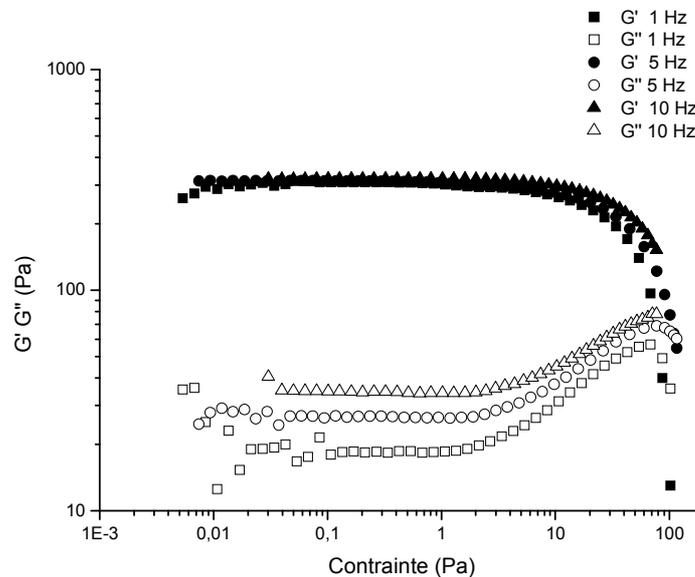


Figure 3-16. G' et G'' en fonction de la contrainte. Balayage en contrainte. Influence de la fréquence fixée. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.

Le module élastique dépend peu de la fréquence d'excitation fixée. Le module visqueux est par contre proportionnel à la valeur de la fréquence d'oscillation fixée. La composante de dissipation visqueuse est alors plus sensible à la fréquence. Le paramètre de fréquence influe sur le temps de mesure comme le montre le tableau 3-4 :

Fréquence fixe (Hz)	Temps (s)
0.1	880
1	300
5	131
10	109

Tableau 3-4. Fréquence et temps de mesure pour un balayage en amplitude.

Les essais réalisés à faibles fréquences ont montré un séchage de l'échantillon. Nous avons donc choisi la fréquence de 5 Hz, la durée totale de mesure s'approchant ainsi de celle nécessaire à la mesure en écoulement développée à la section 3.2.

3.3.2 Géométrie vane

3.3.2.1 Protocole expérimental

L'étude du protocole expérimental conduit aux conditions d'essais décrites dans le tableau 3-5:

Précisaillement	
Précisaillement 5 s ⁻¹	20 s
Repos	40s
Oscillations	
Contrainte de départ	0.01 Pa
Contrainte finale	100 Pa
Fréquence fixe	1
Délai	5 s
Temps intégration	10
Période	1
Points	512
Nombre d'acquisitions	20
Temps par point	15
Temps total d'essai	300 s

Tableau 3-5. Paramètres d'essais oscillatoires effectués au rhéomètre Gemini[®] équipé d'une géométrie vane.

Nous effectuons un précisaillement à 5 s^{-1} pendant 20 secondes puis imposons une période de repos de 40 secondes comme dans les protocoles précédents. La contrainte de départ est fixée à 0,1 Pa et la contrainte maximale est de 100 Pa. Nous travaillons à fréquence fixe de 1 Hz. Ce choix de fréquence, bien que différent des mesures en géométrie plan-plan, permet d'établir un temps de mesure raisonnable et comparable aux autres essais. Les temps d'acquisition et de délai étant différents du logiciel exploitant le rhéomètre Kinexus[®].

3.3.2.2 Type de résultats obtenus

Nous présentons sur la figure 3-17 les évolutions de G' et de G'' en fonction de la contrainte sur le fluide modèle :

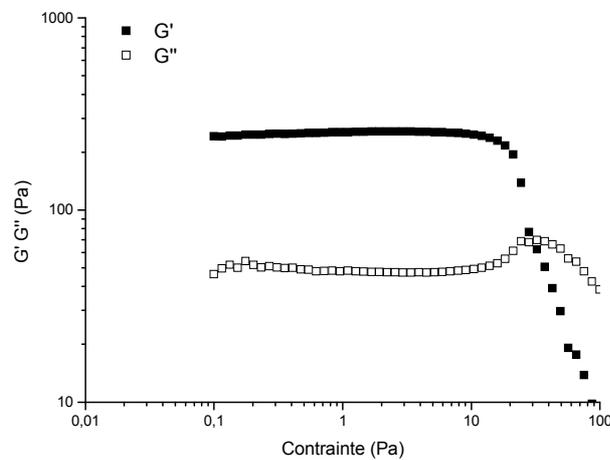


Figure 3-17. G' et G'' en fonction de la contrainte. Fréquence fixe de 5 Hz. Rhéomètre Gemini[®] équipé d'une géométrie vane. Gel à cheveux commercial.

Les observations sont similaires à celles effectuées sur la caractérisation du même matériau en géométrie plan-plan. Nous notons lors des essais que la géométrie vane n'est pas adaptée dans le cas de fluides complexes possédant des valeurs de seuil proches de 100 Pa. Le versement du fluide dans le godet du rhéomètre est contraignant et laborieux pour l'expérimentateur. La durée de mise en place est donc affectée. Cette difficulté de mise en place explique éventuellement les valeurs de modules ($G'_{\text{vane}} = 276 \text{ Pa}$; $G''_{\text{vane}} = 60 \text{ Pa}$) inférieures à celles évaluées avec la géométrie plan-plan rugueuse.

3.4 Conclusion

Pour la réalisation des tests rhéologiques, nous avons retenu par souci pratique, une mise en place rapide suivie d'un arasement de l'échantillon.

Nous n'avons pas dégagé d'influence de la taille de l'entrefer sur les courbes d'écoulement du fluide modèle. La taille de l'entrefer retenue est de 1,5 mm et a été choisi en fonction de la granulométrie du Kerysten[®].

Seule la partie des courbes d'écoulement correspondant au régime visco-élastique a montré une dépendance de la vitesse de rampe. Dans le cadre de la mesure d'écoulement des suspensions concentrées, les essais seront donc effectués avec des durées de rampe à taux de cisaillement imposé de 2 minutes.

La géométrie plan-plan utilisée pour la caractérisation rhéologique des suspensions concentrées sera équipée d'un papier de verre de granulométrie 82 μm . Nous avons justifié ce choix par la recherche d'une limitation du piégeage des particules dans la rugosité.

La zone de transition de comportement du fluide modèle ne semble pas être affectée par la valeur du pré-cisaillement. Les suspensions concentrées étant supposées thixotropes, nous avons alors choisi une valeur de pré-cisaillement de 5 s^{-1} pour assurer l'écoulement des suspensions. Cela nous permettra de garantir un même état initial des suspensions avant la mesure rhéologique.

Nous avons élaboré un protocole fiable et reproductible pour caractériser l'écoulement des suspensions concentrées. Nous ajusterons ensuite la loi de comportement d'Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement obtenues. Les paramètres de cette loi semblent par ailleurs étroitement liés entre eux, nous supposons alors qu'une mesure de seuil pourrait suffire à la caractérisation rhéologique des suspensions concentrées. Enfin, nous avons établi deux protocoles différents pour caractériser les propriétés viscoélastiques des suspensions concentrées en utilisant deux géométries distinctes. Par ailleurs, nous avons noté une utilisation plus simple du rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan.

Ce développement de méthodes expérimentales sur fluide modèle est appliqué par la suite sur les suspensions concentrées adjuvantées. Le comportement rhéologique de telles suspensions est supposé dépendant de la structure et de l'adsorption de l'adjuvant utilisé que nous proposons de caractériser dans le prochain chapitre.

Chapitre 4 Caractérisations des adjuvants

L'étude de la rhéologie d'une suspension concentrée de sulfate de calcium adjuvantée nécessite une connaissance de la structure moléculaire des additifs utilisés. Cette architecture moléculaire aura un impact sur les propriétés physico-chimiques qui gouvernent la rhéologie des suspensions.

Le but de ce chapitre est de caractériser les adjuvants commerciaux destinés à être utilisés dans les formulations à base de Kerysten[®]. Les informations disponibles au début de ce travail reposent sur l'exploitation des fiches techniques des adjuvants. Nous essayons donc de différencier les adjuvants disponibles en utilisant plusieurs outils expérimentaux précédemment décrits, chromatographie GPC, spectroscopie RMN et essais d'adsorption. Nous proposons ensuite, par une approche rhéologique, d'étudier le comportement des adjuvants commerciaux en l'état et en milieu alcalin en fonction de la température.

Sommaire

4.1	Résultats des chromatographies GPC	117
4.2	Résultats des caractérisations RMN	120
4.3	Rhéologie des adjuvants PCP	123
4.3.1	Sensibilité des PCP à la température : revue bibliographique	123
4.3.2	Protocole expérimental	124
4.3.3	Résultats	124
4.3.4	Adjuvants en milieu alcalin	127
4.3.4.1	Protocole expérimental	127
4.3.4.2	Résultats	127
4.4	Adsorption des PCP	128
4.4.1	Isothermes d'adsorption	128
4.4.1.1	Analyse des résultats avec la modélisation de Langmuir	130
4.4.1.2	Analyse des résultats avec le découpage de l'adsorption	131
4.4.1.3	Relation masse molaire et adsorption	133
4.5	Conclusion	134

4.1 Résultats des chromatographies GPC

L'importance relative des effets électrostatiques et stériques varient en fonction du type et des masses molaires des superplastifiants [24]. Nous cherchons tout d'abord à caractériser les adjuvants en fonction de leur taille. Comme nous avons vu précédemment, les chaînes macromoléculaires qui constituent les adjuvants vont se distinguer par leur masse molaire en poids et en nombre. Les adjuvants ne contiennent pas que des composants dispersants et peuvent présenter également des monomères non réactifs. Il subsiste probablement des résidus de synthèses dans les adjuvants commercialisés. La chimie des polycarboxylates est très variée et offre de nombreuses structures moléculaires. Aussi, les masses moléculaires moyennes de ces composés, citées dans la littérature, sont multiples et se situent entre 10 000 et 200 000 g.mol⁻¹ d'après Yamada et al. [36].

Les résultats des essais de caractérisation par chromatographie GPC des adjuvants sont listés dans le tableau 4-1. Nous avons également mesuré leur pH.

PCP	pH	C (mg/mL)	Mn(g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Mp	a	dn/dc
PCP1	7,3	2,05	6600	27100	4,1	19200	0,255	0,146
PCP2	2,6	2,49	10800	140700	1,3	63500	0,319	0,136
PCP3	3,9	2,51	8900	37000	4,1	29100	0,3	0,147
PCP4	6,8	2,67	15350	71300	4,6	52000	0,278	0,138
PCP5	8	3,31	9000	35700	4	25000	0,339	0,136
PCP6	6,4	2,65	9500	65100	6,8	42000	0,327	0,138

Tableau 4-1. Données issues des caractérisations par chromatographies GPC et mesure de pH sur les adjuvants étudiés.

Si l'affinité entre l'eau et le sel était bonne, le coefficient *a* serait compris entre 0,5 et 1, caractéristique d'un polymère dans une configuration pelote (molécules flexibles et repliées sur elle-même). Généralement, les PCP présentent une traînée caractéristique de molécules plus petites qui sont certainement des résidus de synthèse. Les adjuvants sont donc en mauvais solvant. Par ailleurs, les concentrations des adjuvants sont toutes comprises entre 2 et 3 mg/mL. Notons que l'adjuvant PCP5 était légèrement plus concentré lors de sa mise en solution pour la caractérisation GPC.

Le PCP5 présente le pH le plus basique. Les adjuvants PCP3 et PCP2 ont des pH acides. Ces deux adjuvants ont donc un milieu différent des autres. Les pH du PCP1, PCP4 et PCP6 sont proches du pH neutre.

Les résultats des essais de GPC montrent qu'il y a plusieurs populations dans la queue pour PCP2. PCP3 est plus homogène, les chromatogrammes de cet adjuvant sont plus propres. Des essais ont été réalisés avec du THF (Tétrahydrofurane). Il ressort que PCP2 et PCP3 sont très solubles dans un solvant organique comme du THF, tous les autres PCP sont insolubles et les chromatogrammes obtenus ne sont pas exploitables. Des essais en ATG (Q600- TA Instruments. Conditions opératoires : balayage 10°C/minute sous air industriel entre 20°C et 600°C) ont également été réalisés. Aucune information pertinente ne peut être retirée de ces expériences.

Nous nous focalisons désormais sur les paramètres les plus discriminants. Ainsi, nous présentons sous forme de rosace : les masses molaires moyennes en nombre (figure 4-1), en poids (figure 4-2), et l'indice de polymolécularité (figure 4-3).

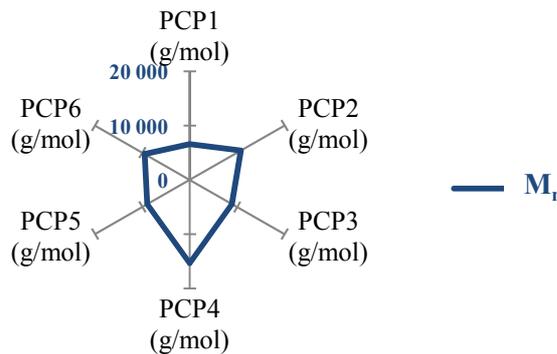


Figure 4-1. Masses molaires en nombre (g/mol) des adjuvants déterminées par GPC.

La masse molaire en nombre du PCP4 est nettement supérieure à celle des autres adjuvants. Nous notons que seul PCP4 se distingue des autres adjuvants. La masse molaire en nombre étant influencée par les chaînes courtes, nous supposons que les chaînes courtes du PCP4 sont plus nombreuses. Nous observons par ailleurs que la masse molaire en nombre du PCP1 est la plus faible.

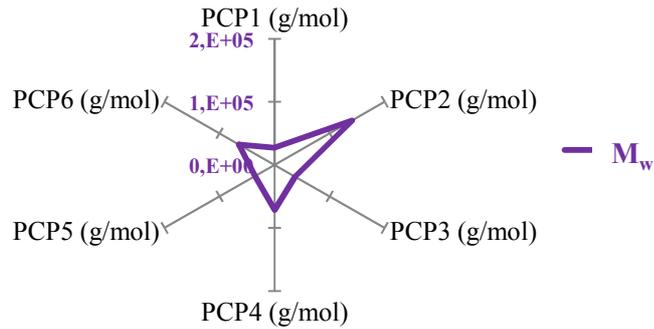


Figure 4-2. Masses molaires en poids (g/mol) des adjuvants déterminées par GPC.

Les masses molaires en poids obtenues par GPC sont en accord avec le classement communiqué par le fabricant A (section 2.1.1.4.b). De ces résultats, nous pouvons corrélérer la masse la plus élevée du PCP2 à son taux de greffage le plus important ainsi qu'à sa longueur de chaîne. Nous remarquons également que les adjuvants de masses molaires en poids les plus basses (PCP1, PCP5 et PCP3) ont les plus petites chaînes principales.

Nous présentons également l'indice de polymolécularité calculé par chromatographie GPC sur les adjuvants sur la figure 4-3 :

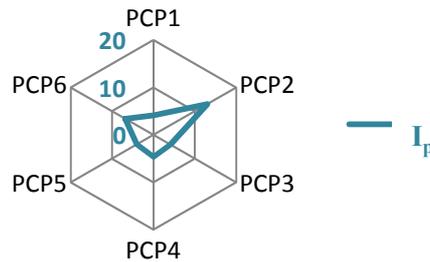


Figure 4-3. Indice de polymolécularité des adjuvants déterminé par GPC.

L'indice de polymolécularité I_p représente la dispersion de la masse molaire des PCP. Il est sensiblement compris entre 4 et 4,1 pour les adjuvants PCP1 PCP3 et PCP5. Le PCP4 a un indice de polymolécularité de 4,6 et le PCP6 un indice de 6. Nous notons que le PCP2 se distingue par ailleurs par un indice de polymolécularité évalué à 13. Ainsi, la dispersion de la masse molaire du PCP2 est trois fois plus importante que celle des autres adjuvants, et deux fois plus importante que celle du PCP6.

Nous avons caractérisé les paramètres essentiels des polymères, à savoir leur taille, via les masses molaires. Malgré des similitudes entre les résultats obtenues par GPC et les informations du fournisseur, nous souhaitons identifier le nombre de motifs caractéristiques de chaque PCP. Dans ce but, nous proposons d'étudier les résultats obtenus en spectroscopie RMN.

4.2 Résultats des caractérisations RMN

Des caractérisations RMN ont été effectuées au laboratoire de chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris. L'objectif est de déterminer le nombre de motifs de la chaîne principale, et le nombre de motifs de greffons des PCP. La RMN est un outil puissant de caractérisation de polymères synthétisés en laboratoire. Il est plus difficile d'interpréter les spectres RMN d'un polymère industriel dont le procédé de synthèse n'est pas communiqué. Il faut donc travailler « à l'aveugle ». Les résultats obtenus ne peuvent être fiables que pour l'adjuvant PCP6. Le spectre RMN du proton de cet adjuvant est présenté sur la figure 4-4:

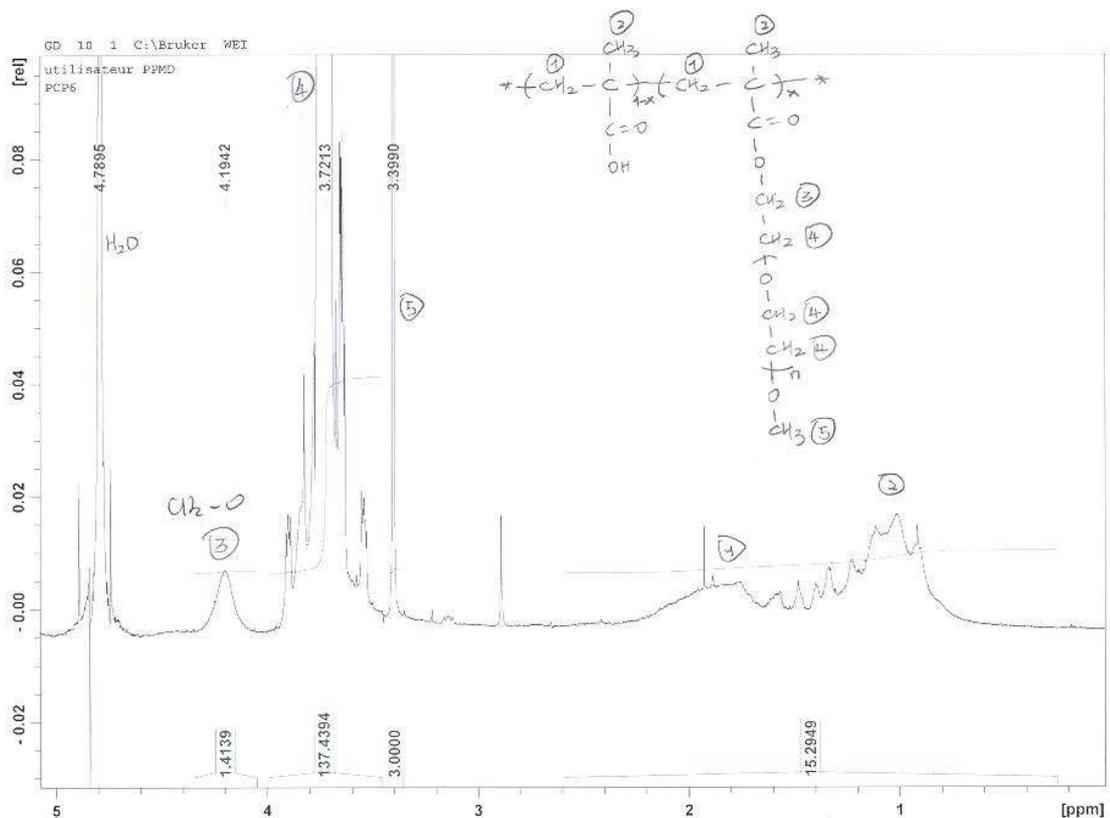


Figure 4-4. Spectre RMN du proton de l'adjuvant PCP6 dans du deutérium et identification des groupements.

Nous partons de la structure moléculaire présentée sur la figure 4-5 et nous cherchons à déterminer t, le pourcentage de greffons et n le nombre de motifs PEO à partir des résultats RMN.

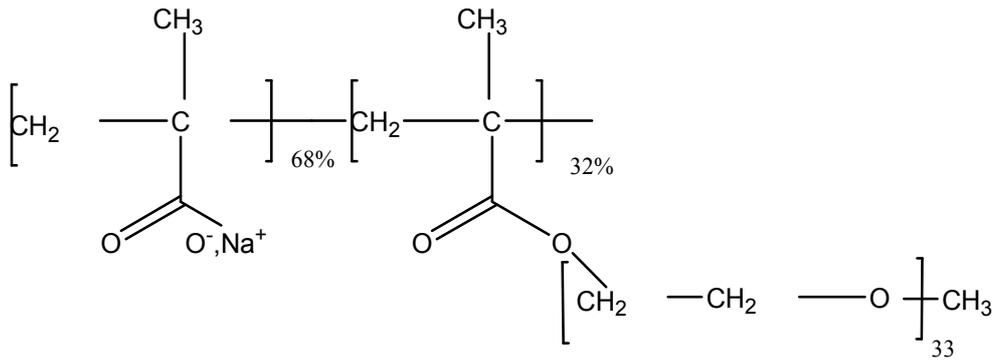


Figure 4-5. Structure supposée de l'adjuvant PCP6 suite aux essais de RMN.

Le pourcentage de greffons, noté t, peut être calculé selon :

$$3H.t \Leftrightarrow 5H \quad (4-1)$$

$$3 \Leftrightarrow 15,2 \text{ g}$$

$$t = 32\% \text{ mol} \quad (4-2)$$

Le nombre de motifs POE, noté n, caractéristique de la longueur du peigne peut être déterminé suivant:

$$(4n + 2)H \Leftrightarrow 3H \quad (4-3)$$

$$3 \Leftrightarrow 137,44 \text{ g}$$

$$n = 33 \quad (4-4)$$

Les résultats obtenus nous permettent d'assimiler l'adjuvant PCP6 à un adjuvant de première génération dont la structure a été présentée à la section 1.2.4.2.a. Nous proposons sur la figure 4-6 le spectre RMN du proton du PCP4.

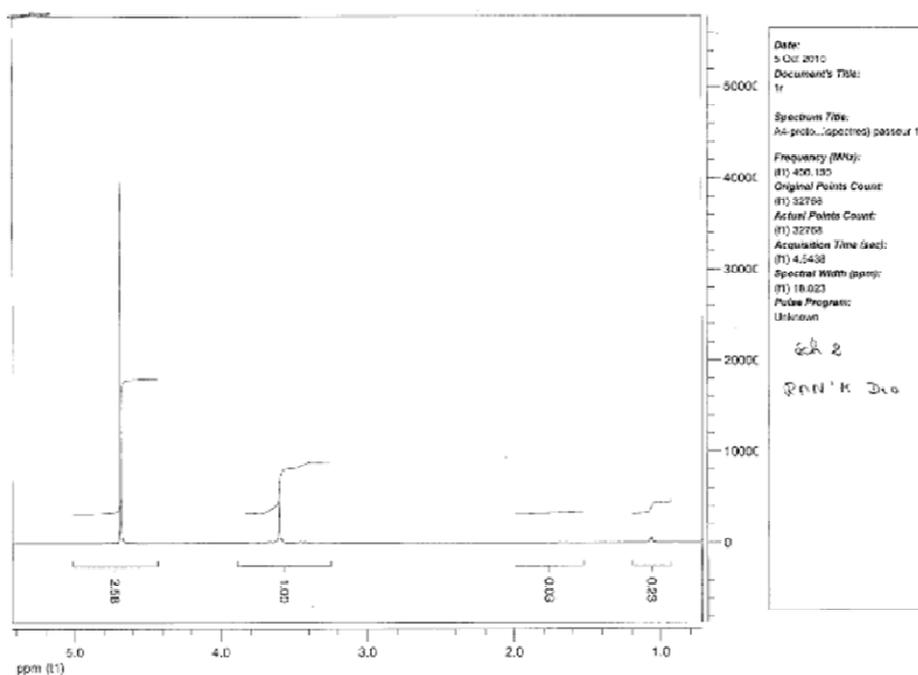


Figure 4-6. Spectre RMN du proton de l'adjuvant PCP4 dans du deutérium.

Le spectre RMN du proton de l'adjuvant PCP4 dans du deutérium est inexploitable. Il est difficile d'identifier les groupements à partir du résultat obtenu. La RMN du carbone n'a par ailleurs pas donnée de résultats plus concluants. La spectroscopie RMN est donc un moyen d'identification peu efficace à partir du moment où nous travaillons sur des polymères dont nous ignorons les conditions de synthèse. La structure du PCP6 a néanmoins pu être déterminée. Nous avons utilisé deux moyens de caractérisation chimique, nous cherchons désormais à étudier le comportement rhéologique des PCP commerciaux en fonction de leur température et du milieu alcalin dans lequel ils se trouvent.

4.3 Rhéologie des adjuvants PCP

Nous cherchons ici à différencier nos adjuvants par leur sensibilité à la température dans l'objectif de compléter les informations obtenues par les caractérisations chimiques. La stabilité en température peut être liée à la génération de superplastifiants industriels, comme nous l'avons vu à la section 1.2.4.2.b (plus forte stabilité pour les deuxième et troisième générations du fait des liaisons éthers).

4.3.1 Sensibilité des PCP à la température : revue bibliographique

Les adjuvants étudiés possèdent des chaînes POE. Ces chaînes sont notamment sensibles à la température. En effet, plus le nombre d'oxyde d'éthylène est élevé, plus le nombre de liaisons hydrogène-eau est grand, induisant une augmentation de l'énergie du système. L'étude de l'influence de la température et notamment de la LCST (Température critique en dessous duquel le système polymère-solvant est miscible) est réalisée dans [104]. Borget et al. [104] ont étudié la température critique pour des copolymères polyméthacrylates gréffés PEO. Ils ont montré que dans l'eau, la température critique de démixtion de ces copolymères est beaucoup trop haute pour être facilement utilisable (de 110°C à 174°C).

La variation du comportement rhéologique d'adjuvants thermosensibles est associée à une température d'association, notée T_{ass} [45] [105]. Dans ses travaux sur des copolymères de PMAA-POP, molécules différentes de celles utilisés dans ce manuscrit, Noël [105] a montré que plus la concentration en polymère est élevée, plus la température d'augmentation des modules élastiques et visqueux, caractérisée par T_{ass} , est faible. La différence de T_{ass} avec la concentration peut aussi s'expliquer par l'augmentation de la concentration du squelette de polyméthacrylate de sodium. En effet, un autoécranage des charges électrostatiques plus important est alors obtenu. Cela a pour conséquence de diminuer la température d'association. Nous présentons sur la figure 4-7 une chaîne de polymère sensible à la température :

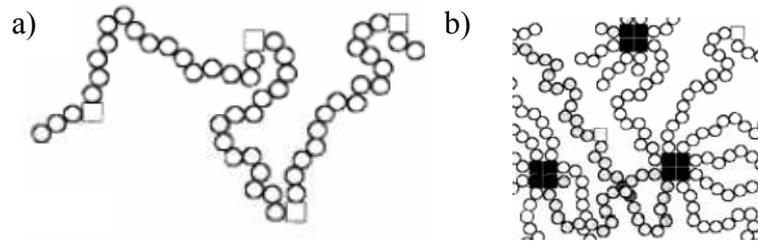


Figure 4-7. (a) Chaîne de polymères en dessous de la température d'association T_{ass} (squelette hydrophile (○) ; greffons thermoassociatifs (□)). (b) Au dessus de T_{ass} , les greffons deviennent hydrophobes et se regroupent en microdomaines (■), certains greffons hydrophobes restent libres (□) [83].

D'après Noel [45], le déclenchement du comportement thermoassociatif est aussi plus « rapide » pour le système le plus greffé (déshydratation des greffons thermoassociatifs). Lorsque le polymère est plus greffé, les répulsions électrostatiques occasionnées par le squelette hydrophile sont moins importantes, facilitant la formation des domaines hydrophobes et un effet thermoassociatif plus franc. Ce phénomène est aussi accentué par l'augmentation du nombre de greffons.

Il est logique que plus le nombre de greffons est élevé, plus le gel ainsi formé aura un module élastique élevé. Nous cherchons donc à proposer un classement du nombre de greffons par une approche rhéologique.

4.3.2 Protocole expérimental

Le rhéomètre Kinexus[®] est équipé d'une géométrie plan-plan lisse dont les plans sont séparés d'un entrefer de 1 mm. Une fois l'échantillon de PCP placé entre les plateaux, la température croît de 25°C à 80°C par incrément de 5°C. Nous choisissons ces températures afin d'encadrer les phénomènes exothermiques observés à 35°C et 41°C consécutifs aux réactions d'hydratation explicitées dans le paragraphe 1.1.4.1. Dès que la température est stable à $\pm 0,5^\circ\text{C}$, des oscillations sont effectuées à une fréquence de 1 Hz et à contrainte imposée de 1 Pa, 25 mesures sont alors effectuées toutes les 5 secondes. L'évolution des modules élastiques et visqueux est ainsi mesurée en fonction du temps et de la température.

4.3.3 Résultats

Les comportements rhéologiques du PCP4 et du PCP6 en fonction de la température sont présentés sur la figure 4-8 et la figure 4-9 :

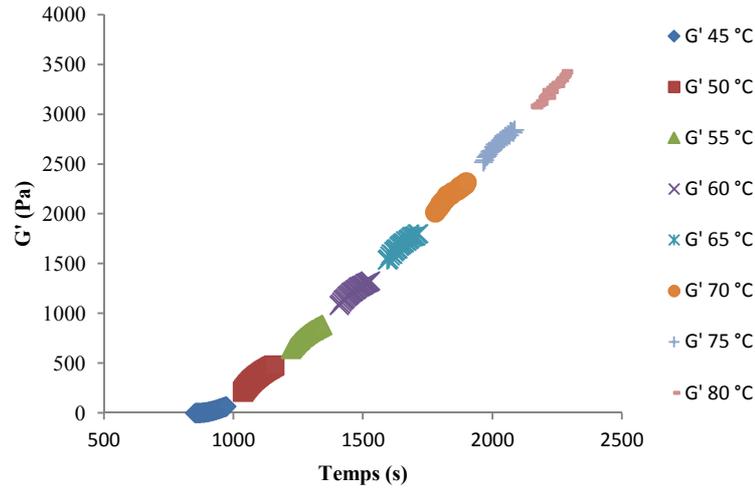


Figure 4-8. Module élastique en fonction du temps et de la température. Adjuvant PCP4. Oscillation 1 Pa. 1 Hz. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 lisse. Entrefer 1 mm.

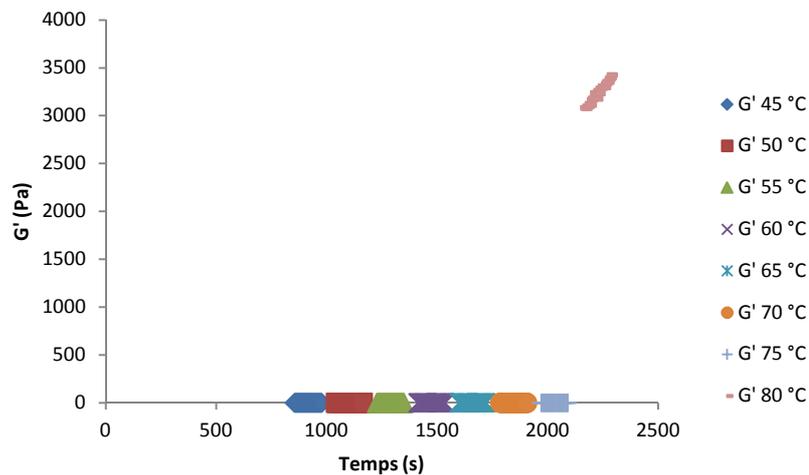


Figure 4-9. Module élastique en fonction du temps et de la température. Adjuvant PCP6. Oscillation 1 Pa. 1 Hz. Rhéomètre Kinexus[®]. Géométrie plan-plan PU40 lisse. Entrefer 1 mm.

Nous n'avons pas représenté l'insensibilité des PCP aux températures inférieures à 45°C afin ne pas surcharger les figures. A partir d'une certaine température, les modules élastiques présentent une augmentation soudaine dans le cas du PCP6 (valeur passant brutalement d'une valeur proche de 0 à 3000 Pa entre 75°C et 80°C) et progressive dans le cas du PCP4 (d'une valeur proche de zéro à une valeur inférieur à 500 Pa entre 40 et 50°C). Nous avons noté les valeurs de G' et de G'' à la température d'association pour les adjuvants thermosensibles dans le tableau 4-2 :

PCP	T_{ass} (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)
PCP1	60	0-500	0-100
PCP4	45-50	0-500	0-100
PCP5	60	0-5000	0-1500
PCP6	80	3000-3500	350-400

Tableau 4-2. Récapitulatif des valeurs de température d'augmentation des modules élastiques et visqueux pour les adjuvants thermosensibles.

Au-dessus d'une température d'association, certains adjuvants subissent une augmentation de leurs modules élastiques et visqueux. D'autres adjuvants ne présentent par contre aucune évolution rhéologique et d'état en fonction de la température. Nous avons donc deux types d'adjuvants : des adjuvants thermosensibles (PCP1 ; PCP4 ; PCP5 et PCP6) et des adjuvants insensibles à la température (PCP2 ; PCP3). Nous observons que les adjuvants thermosensibles ont un pH basique ou proche du pH neutre. Seuls les adjuvants de faibles pH, 2,6 et 3,9, pour respectivement PCP2 et PCP3 sont insensibles à la température. Les interactions entre les greffons hydrophobes sont favorisées à pH très basique [45]. Le phénomène de thermoassociation est censé apparaître à une température plus faible pour un pH plus élevé.

Le taux de greffage PCP2>PCP4>PCP3>PCP5>PCP1 communiqué par le fabricant B ne nous permet pas de relier ce classement à l'effet thermoassociatif. Il en est de même pour la longueur de la chaîne principale. Nous rappelons que PCP1, PCP2, PCP3, PCP4 et PCP5 ont les mêmes longueurs de greffons supposées.

La concentration en principe actif du PCP4 est plus élevée selon les fiches techniques que celle du PCP6. Nous retrouvons par ailleurs une plus faible température d'association du PCP4 comparée au PCP6. Cette diminution de température peut s'expliquer par une augmentation de la concentration en groupement carboxylate sur la chaîne principale. En effet, un autoécranage des charges électrostatiques plus important est alors obtenu. Cet autoécranage conduit à une contraction des chaînes. Cela aurait pour conséquence de diminuer la température d'association.

4.3.4 Adjuvants en milieu alcalin

4.3.4.1 Protocole expérimental

Les suspensions de Kerysten[®]-Chaux, de formulation présentée dans le tableau 2-1 ont un pH fortement basique de 12. Par conséquent, nous allons étudier le comportement en température des adjuvants lorsqu'ils sont dans une solution à pH imposé de 12. Pour cela, nous versons une quantité suffisante d'une solution de soude dans un échantillon de PCP afin que la solution soit à pH 12. Nous avons également utilisé une solution contenant des ions calcium à $0,011 \text{ mol.L}^{-1}$ correspondant à la concentration d'équilibre d'une solution de gypse [33]. Nous versons alors 2 mL de cette solution dans l'échantillon d'adjuvant PCP.

4.3.4.2 Résultats

Nous présentons sur la figure 4-10 les évolutions des modules élastiques en fonction de la température sur le PCP4 :

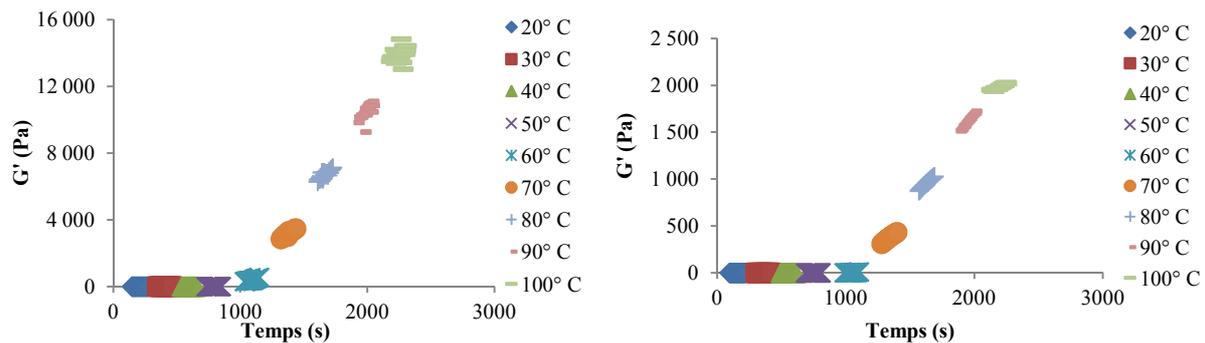


Figure 4-10. Évolution des modules élastiques en fonction de la température de l'adjuvant PCP4 dans une solution de soude (à gauche) et une solution composée de Ca(OH)_2 (à droite).

Dans le cas de l'adjuvant PCP4 nous n'observons pas de différences de comportement en ajoutant une solution de soude jusqu'à pH 12. Nous n'observons également aucune influence suite à l'ajout de 2 mL d'une solution contenant $0,011 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions Ca^{2+} . Un pH plus élevé est généralement synonyme d'une plus grande force ionique. Par ailleurs, les interactions entre les greffons hydrophobes sont favorisées à pH très basique [45]. Les résultats sont similaires pour les autres PCP, il n'est donc pas nécessaire de présenter ici la totalité des évolutions des modules élastiques des PCP.

4.4 Adsorption des PCP

Nous cherchons à caractériser la quantité d'adjuvant polycarboxylate adsorbée à la surface du Kerysten®. L'appareillage TOC appartenant à l'IFSTARR a été mis à ma disposition gracieusement pendant une semaine. Ceci m'a permis de caractériser l'adsorption des seuls PCP4 et PCP6. Ces deux adjuvants ont été retenus pour les raisons suivantes. Le PCP6 a pu être caractérisé par RMN et le PCP4 est l'adjuvant permettant d'assembler les adjuvants PCP9 et PCP10 par la technique du spray-drying. De plus, le PCP6 a un pourcentage d'extrait sec de 20% et le PCP4 un pourcentage d'extrait sec de 40%. Il est donc intéressant de relier l'adsorption au pourcentage d'extrait sec des PCP commercialisés. Enfin, le comportement rhéologique de suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP4 et le PCP6 sont largement différents, comme nous le verrons dans les chapitres 5 et 7. Nous précisons également que les suspensions concentrées sont composées de 95% de sulfate de calcium et de 5% de chaux (tableau 2-1). Néanmoins, la fraction volumique solide utilisée pour la totalité des suspensions est de 0,42 (E/L=0,55), correspondant à la fraction volumique maximale (ϕ_{max}) d'une suspension concentrée non adjuvantée.

4.4.1 Isothermes d'adsorption

Le Kerysten® étant un sulfate de calcium très réactif, l'ajout de retardateur est systématiquement préconisé. Deux suspensions références sont réalisées, la première suspension référence contient du Retardan P®, nous la notons AR, les solutions analysées par la suite contiennent de l'eau et du PCP. Une autre suspension référence sans retardant P®, notée SR, a été réalisée et les solutions étudiées contiennent alors de l'eau, du retardant P® et du superplastifiant.

Dans le cas où la suspension référence contient du retardant, le pourcentage relatif de polymère adsorbé s'écrit :

$$\%_{relatif\ adsorbé} = \frac{\frac{A_{eau+PCP} * FD_{eau+PCP}}{FD_{réf\ AR}} - \frac{A_s * FD_s}{FD_{réf\ AR}} - A_{réf\ AR}}{\frac{A_{eau+PCP} * FD_{eau+PCP}}{FD_{réf\ AR}}} * 100 \quad (4-5)$$

FD représente le facteur de dilution, que nous programmons sur l'analyseur TOC et A représente le pourcentage d'adjuvant incorporé. Ainsi le paramètre $A_{eau+PCP}$ correspond au

pourcentage d'adjuvant dans de l'eau et A_s le pourcentage d'adjuvant contenu dans la suspension.

Dans le second cas :

$$\%_{\text{relatif adsorbé}} = \frac{\frac{A_{\text{eau+PCP+RP}} * FD_{\text{eau+PCP+RP}}}{FD_{\text{réf SR}}} - \frac{A_s * FD_s}{FD_{\text{réf SR}}} - A_{\text{réf}}}{\frac{A_{\text{eau+PCP+RP}} * FD_{\text{eau+PCP+RP}}}{FD_{\text{réf SR}}}} * 100 \quad (4-6)$$

Le pourcentage de polymère adsorbé s'écrit :

$$\%_{\text{PCP adsorbé}} = \frac{c * \%_{\text{relatif adsorbé}}}{100} \quad (4-7)$$

Et le pourcentage de polymère restant en solution est :

$$\%_{\text{PCP restant en solution}} = c - \%_{\text{PCP adsorbé}} \quad (4-8)$$

Un pourcentage massique de polymère de valeur unité représente 10 mg/g de sulfate de calcium.

Nous présentons sur la figure 4-11 les isothermes d'adsorption des adjuvants PCP4 et PCP6 :

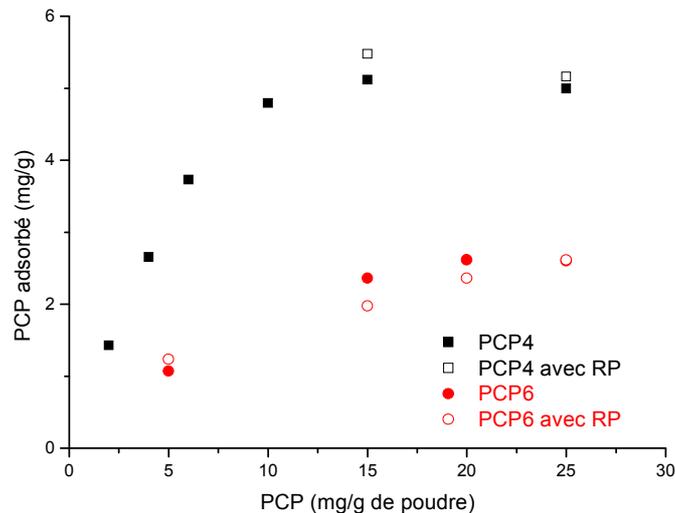


Figure 4-11 : Courbes d'adsorption du PCP4 et du PCP6 sur une poudre de Kerysten®/Chaux à 95/5. $\Phi = 0,4230\%$. Suspensions avec Retardan P® (symboles pleins) et suspensions sans Retardan P® (symboles vides).

L'adsorption des superplastifiants PCP4 et PCP6 sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium présentent la même allure, selon l'isotherme de Langmuir [30]. Les données calculées sont par ailleurs du même ordre de grandeur que l'adsorption d'un polymère PCP sur du gypse [32].

Les résultats obtenus avec ou sans Retardan P[®] pour le PCP6 sont similaires. Dans le cas du PCP4, les deux essais réalisés ont montré les mêmes valeurs avec ou sans Retardan P[®]. Ces résultats nous permettent de s'affranchir de la discussion sur la compétition d'adsorption entre Retardan P[®] – adjuvant PCP, ce domaine de recherche reste encore à explorer car il y a peu d'études sur la compétition Retardan P[®]/superplastifiant. La présence de Retardan P[®] en faible quantité ne semble pas fortement influencer sur l'adsorption du PCP4 et du PCP6. Plank et Winter [106] ont travaillé sur ce sujet et retiennent que les additifs à haute densité de charges anioniques s'adsorbent en premier.

Les pentes des isothermes d'adsorption dans la première partie de la courbe peuvent être reliées au nombre de groupement COO⁻ d'après Comparet [43]. L'affinité superplastifiant-substrat dépend fortement de la densité de fonctions carboxyliques présentes sur la molécule (évolution linéaire à première vue d'après nos résultats). Nous pouvons donc en déduire ici que PCP4 possède plus de groupements COO⁻ que PCP6.

4.4.1.1 Analyse des résultats avec la modélisation de Langmuir

Afin de déterminer le plateau d'adsorption et la constante k de Langmuir, nous traçons sur la figure 4-12 la représentation de l'équation (1-7) :

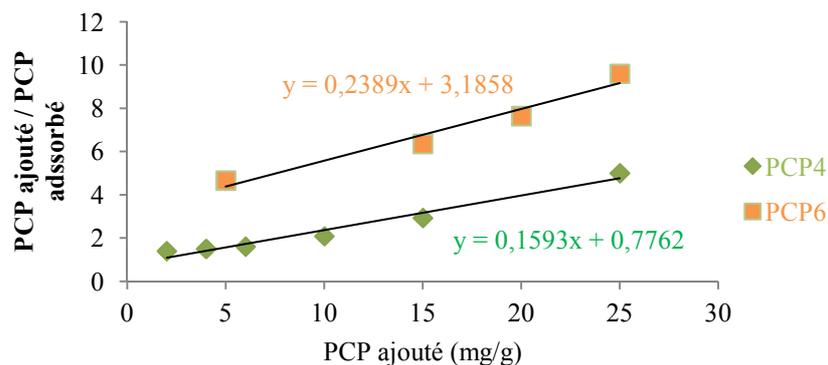


Figure 4-12. Régression linéaire pour le calcul du plateau d'adsorption et de la constante de Langmuir.

Par ajustement de l'équation (1-7) sur les données expérimentales (figure 4-12), nous obtenons les valeurs présentées dans le tableau 4-3 :

	PCP4	PCP6
Plateau	6,27	4,18
Constante k	0,20	0,07

Tableau 4-3. Valeurs obtenues en modélisant l'équation de Langmuir pour toute la courbe d'adsorption.

Les courbes modélisées sur la figure 4-13 grâce aux valeurs précédentes de la constante k et du plateau d'adsorption sont en accord avec les résultats théoriques d'adsorption :

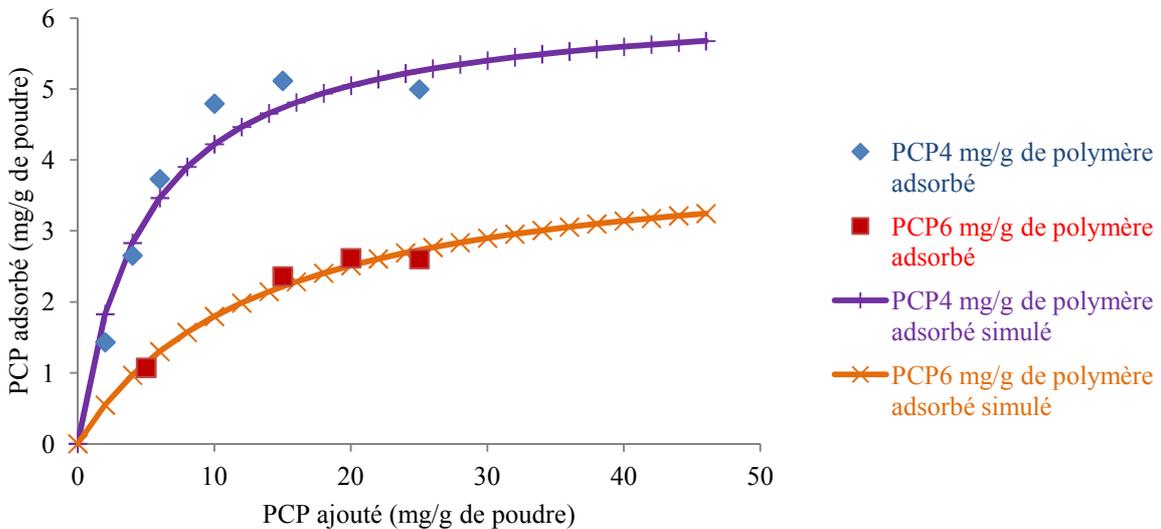


Figure 4-13 : Courbes d'adsorption du PCP4 et PCP6 modélisées par l'isotherme de Langmuir.

Nous obtenons un bon accord avec les points expérimentaux. Les plateaux d'adsorption calculés sont sensiblement éloignés des plateaux expérimentaux. L'isotherme de Langmuir ne semble alors pas adaptée sur toute la courbe d'adsorption. Dans le modèle de Langmuir, on considère que les sites d'adsorption ne sont pas équitablement actifs et que l'influence de molécules adsorbées sur des sites latents au voisinage est négligée. Des molécules larges et à fort encombrement stérique tel que des polycarboxylates peuvent occuper plus d'un site d'adsorption. Ceci peut expliquer les écarts notés.

4.4.1.2 Analyse des résultats avec le découpage de l'adsorption

D'après [107], une courbe d'adsorption peut être répartie en quatre sections (notées A, B, C et D). Ce découpage est également repris dans les travaux de Perche [24]. Nous

analysons les résultats précédents en délimitant les isothermes d'adsorption en trois parties (C et D étant regroupés dans la troisième partie) comme montré sur la figure 4-14:

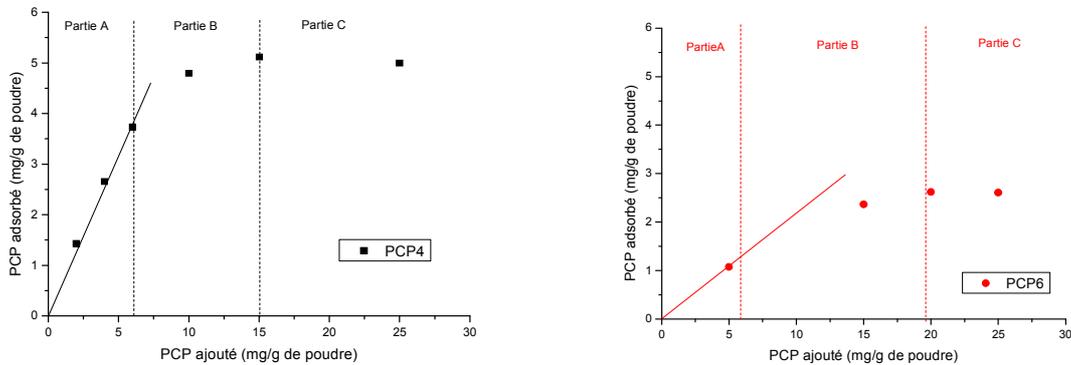


Figure 4-14. Courbes d'adsorption des adjuvants PCP4 (à gauche) et PCP6 (à droite) selon trois parties distinctes.

La partie A correspond à la partie linéaire de la courbe d'adsorption, domaine dans lequel la quantité de polymère adsorbée augmente proportionnellement à la quantité de superplastifiant introduite. Le coefficient directeur représente l'affinité du polymère pour le substrat. Dans cette partie, la courbe d'adsorption est souvent irréversible. Dans notre cas, l'affinité du PCP4 est plus forte que celle du PCP6. Le PCP4 a donc plus de sites COO⁻ disponibles pour une complexation plus rapide que l'adjuvant PCP6.

La partie B est comprise pour l'adjuvant PCP4 entre 6 et 15 mg/g de poudre et entre 5 et 20 mg/g de poudre pour le PCP6 (la multiplication des essais permettrait sans doute d'affiner les résultats). L'adjuvant PCP4 forme donc plus rapidement une couche à la surface des grains de sulfate de calcium. La cinétique d'adsorption est plus rapide pour l'adjuvant PCP4, sans doute à cause d'un encombrement stérique moins fort pour cet adjuvant. L'encombrement stérique étant influencé par les peignes PEO, nous pouvons penser à un nombre plus importants de greffons pour le PCP6 (au nombre de 33 d'après les résultats de caractérisation RMN). Dans cette partie, l'adsorption est gouvernée par l'équilibre proposé par Kislenco [107] et est réversible:



La partie C correspond au plateau d'adsorption, qui est différent pour les deux polymères PCP4 et PCP6. Ce plateau peut être attribué à deux causes : soit tous les sites d'adsorption sont occupés, soit un équilibre physico-chimique est atteint. Si nous considérons que tous les sites d'adsorption sont occupés, cela signifie que le grain de sulfate de calcium ne

peut plus recevoir de polymère. Alors, en fonction de sa conformation lors de l'adsorption, le PCP a rempli tous les sites (adsorption totale) ou bloque certains sites d'adsorption par encombrement [24]. Dans le deuxième cas, l'équilibre est atteint avec plus ou moins d'adjuvant en fonction de la nature de celui-ci. Nous supposons que PCP4 nécessite un peu moins d'adjuvant que PCP6 pour atteindre cet équilibre lié à la valeur du plateau d'adsorption.

4.4.1.3 Relation masse molaire et adsorption

Sato et al. [108] ont montré dans leurs travaux, également repris par Perche [24], que l'adsorption d'un polymère est fonction de la masse molaire suivant l'équation (4-10) :

$$\Gamma_{\infty} = K_i M^z \quad (4-10)$$

Avec z une constante dépendante de la conformation du polymère adsorbé à l'interface solution/substrat. Afin de déterminer la constante K_i , nous ne disposons que de deux points expérimentaux relatifs aux essais réalisés sur les adjuvants PCP4 et PCP6. L'ajustement par une droite linéaire de deux points expérimentaux ne peut être scientifiquement la solution mais nous y procédons sur la figure 4-15 afin d'obtenir une valeur de K_i , évaluée à 10^{-5} dans le cas où $z=1$, c'est-à-dire pour un unique point de contact d'après [108].

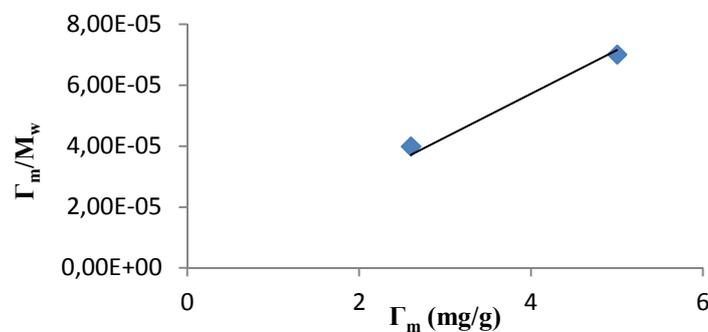


Figure 4-15. Détermination de K_i en considérant un unique point de contact ($z=1$) lors de l'adsorption.

La masse molaire peut dans notre cas être reliée à l'adsorption. En effet, l'adjuvant PCP4 possède une masse molaire plus élevée que l'adjuvant PCP6. Il est cependant difficile de discuter de la conformation du polymère lors de l'adsorption.

4.5 Conclusion

La caractérisation par GPC est l'outil le plus puissant pour caractériser les adjuvants tels qu'ils sont commercialisés. Il a fallu néanmoins les lyophiliser, lorsque c'était possible, pour pouvoir évaluer leurs masses molaires.

La spectroscopie RMN est un moyen d'identification peu efficace à partir du moment où nous travaillons sur des polymères dont nous ignorons les conditions de synthèse. La structure du PCP6 a néanmoins pu être déterminée en supposant une structure caractéristique d'un adjuvant PCP de première génération.

Concernant la thermosensibilité des adjuvants, nous avons observé des différences de comportements qui sont, à l'heure actuelle, difficile à relier aux informations obtenues en GPC. Enfin, les adjuvants PCP ne sont pas sensibles à l'ajout d'alcalins en solution. Leur adsorption est donc conditionnée par d'autres phénomènes.

Les essais d'adsorption nous indiquent que l'adjuvant PCP4 possède sans doute plus de groupements COO^- que PCP6. Les résultats d'adsorption réalisés ne nous permettent pas de déterminer la conformation des PCP lors de l'adsorption sur les grains de sulfate de calcium.

Nous pouvons désormais envisager l'étude de l'influence de l'ajout de PCP sur la rhéologie des suspensions concentrées de Kerysten[®] en se basant sur les caractérisations réalisées dans ce chapitre.

Chapitre 5 Influence des adjuvants PCP sur les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées

L'objectif du chapitre est d'étudier la sensibilité rhéologique de l'écoulement des suspensions concentrées adjuvantées en fonction des paramètres de formulation : fraction volumique solide, type et dosage en adjuvant. A partir des résultats expérimentaux, nous cherchons à identifier des indicateurs pertinents pour évaluer et comprendre l'action des superplastifiants PCP sur la rhéologie des suspensions concentrées de sulfate de calcium.

Sommaire

5.1	Paramètres de formulation	137
5.1.1	Influence de la chaux.....	137
5.1.2	Influence du retardateur de prise	139
5.1.3	Les gammes de formulation des suspensions concentrées.....	139
5.2	Etude rhéologique des suspensions	142
5.2.1	Choix du mode de sollicitation.....	142
5.2.2	Etendue du domaine de cisaillement et force normale.....	144
5.2.2.1	Taux de cisaillement critique	144
5.2.2.2	Force normale.....	145
5.2.3	Facteur de confiance sur l'estimation du seuil	146
5.2.4	Index d'Herschel-Bulkley	147
5.2.5	Paramètre de consistance du modèle d'Herschel-Bulkley	149
5.2.5.1	Evolution de la consistance en fonction des paramètres de formulation ...	149
5.2.5.2	Loi rhéologique de consistance	150
5.2.5.3	Discussion	154
5.2.6	Seuil de mise en écoulement	156
5.2.6.1	Évolution du seuil en fonction des paramètres de formulation.....	156
5.2.6.2	Loi rhéologique appliquée au seuil de mise en écoulement.....	158
5.2.6.3	Discussion	161
5.2.7	Relation consistance-seuil en fonction des paramètres de formulations.....	163
5.3	Conclusion.....	165

5.1 Paramètres de formulation

5.1.1 Influence de la chaux

Les premières observations expérimentales permettent de mettre en évidence une forte modification de la fluidité d'une suspension concentrée de Kerysten[®] en présence d'un ajout de chaux. Ce constat repose sur l'analyse de tests d'étalement. Une suspension concentrée adjuvantée composée uniquement de Kerysten[®] présente un étalement fortement inférieur à une suspension composite Kerysten[®]-chaux. La dispersion des grains due à l'action des PCP est donc modifiée par cet ajout.

La différence de comportement rhéologique ne peut être simplement la conséquence de la formation d'un complexe avec un PCP comme présenté au paragraphe 1.4.2.1 suivant la réaction (5-1):



Nous avons vu au paragraphe 4.3.4 que le comportement rhéologique de l'adjuvant seul est inchangé en présence d'une solution fortement basique. L'ajout calcique induit au sein de la suspension une forme d'activation rhéologique. Nous expliquons ce phénomène par une plus grande densité de charges en ions Ca^{2+} à la surface des grains de sulfate de calcium, une concentration en électrolyte supérieure probablement associée à une modification de la solubilisation du gypse couplée à une augmentation du pH. La chaux permet, par la combinaison de ces actions, une activation alcaline du sulfate de calcium et contribue à une meilleure adsorption des polymères sur la surface des grains.

La figure 5-1 présente les résultats des mesures d'étalement en fonction du pourcentage massique de chaux incorporée dans des suspensions concentrées adjuvantées avec différents dosage de PCP9.

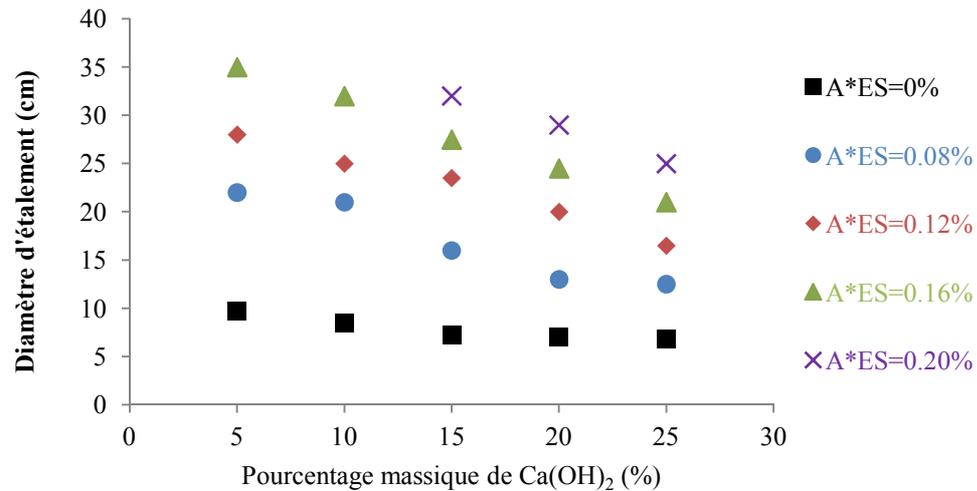


Figure 5-1. Diamètre d'étalement en fonction du dosage massique de chaux éteinte dans des formulations sulfate de calcium-chaux seule et adjuvantées avec le PCP9. $\phi=0,36$.

La proportion croissante de chaux dans les formulations provoque une diminution du diamètre d'étalement. Cette observation est valable pour l'ensemble des pourcentages d'adjuvants, la chute des diamètres d'étalement restant moins forte pour une suspension concentrée sans adjuvant. La chute des diamètres d'étalements est plus significative à partir de 10% de Ca(OH)₂. Notons que les dosages en adjuvant PCP9 testés restent inférieurs au seuil d'adsorption présenté dans le paragraphe 4.4 (les essais étant présentés pour le PCP4 dont dérive le PCP9). Il est donc peu probable que ces résultats puissent s'expliquer par un début de précipitation du polyacrylate comme l'évoque Athey [109], phénomène étant à l'origine de nombreux problèmes industriels. Huber [110] a montré que le calcium induisait un effondrement de la chaîne polyacrylate à des taux de complexation très faibles. Le calcium présent en forte quantité complexe les segments qui portent les ions libres.

Les diamètres d'étalement, caractéristiques de la fluidité des suspensions étudiées, sont plus importants pour un pourcentage de chaux de 5%. Les étalements pour un dosage en chaux nul ne sont pas indiqués mais sont bien en deçà des valeurs évaluées. Il est probable qu'un dosage optimum en chaux, conduisant à une fluidité maximale, puisse être identifié pour chaque dosage en adjuvant. L'objectif étant de comparer le comportement rhéologique de suspension dont le liant présente une composition identique, nous avons choisi de travailler avec des formulations composés de 95% de Kerysten[®] et de 5% de chaux.

5.1.2 Influence du retardateur de prise

Nous utilisons également l'essai d'étalement pour caractériser l'influence du dosage du retardateur de prise sur la rhéologie des suspensions concentrées en sortie de malaxage. Nous mesurons les diamètres d'étalement pour quatre dosages différents en Retardan P[®] et deux suspensions composées de 5% puis de 10% de chaux (figure 5-2).

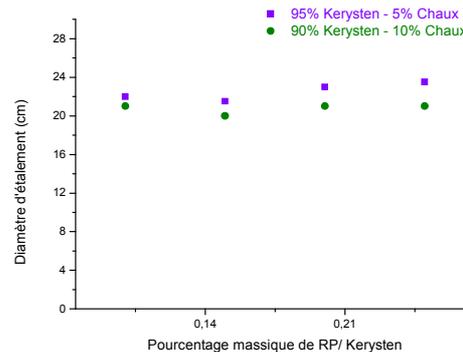


Figure 5-2. Diamètre d'étalement en fonction du pourcentage massique de Retardan P[®] calculé sur la masse sèche de Kerysten[®]. Suspension concentrées de sulfate de calcium adjuvanté à 0,1%. PCP9. $\phi=0,36$.

L'influence du Retardan P[®] sur la rhéologie des suspensions étudiées reste assez limitée quel que soit le dosage (les diamètres d'étalements sont compris entre 22 et 24 cm). La fiche technique du Retardan P[®] indique un temps de prise de deux à quatre fois plus grand pour un pourcentage de 0,01% dosé par rapport au sulfate de calcium. Nous avons ciblé pour notre étude des dosages bien supérieurs, nous permettant de supposer la non-influence rhéologique du Retardan P[®], depuis la fin du malaxage et au-delà du délai de réalisation des essais de caractérisation rhéologique.

5.1.3 Les gammes de formulation des suspensions concentrées

Le paramètre de formulation de notre étude est le taux de gâchage (rapport de la masse d'eau sur la masse de liant formulé) retranscrit ici en terme de fraction volumique solide, notée ϕ . Ce choix nous permettra d'ajuster sur nos résultats des lois de comportement rhéologique généralement exprimées en fonction de ce paramètre.

La première étape correspond à un travail exploratoire : le malaxage des suspensions est testé en fonction de deux paramètres de formulation: la fraction volumique solide et le dosage en adjuvant dans la formulation. Nous cherchons ainsi une gamme de fractions

volumiques solides permettant d'obtenir des suspensions dont le comportement rhéologique est de type fluide à seuil.

Ces essais nous permettent d'identifier une fraction volumique minimale de percolation, caractéristique d'un très faible seuil (valeur minimale de 1 Pa), et une fraction volumique solide maximale pour laquelle la mouillabilité des grains ne peut être assurée pour chaque dosage en adjuvant. Nous fixons pour l'étude une valeur minimale de fraction volumique solide de 0,36. Cette valeur correspond à un taux de gâchage de 0,7 soit le taux de gâchage habituel d'un plâtre classique (non adjuvanté). Notons qu'un taux de gâchage supérieur à 0,7 conduit rapidement à pénaliser les résistances mécaniques des produits après durcissement. Nous rappelons les notations utilisées et définies au paragraphe 1.3 :

- ϕ_p : fraction volumique solide de percolation ;
- ϕ_c : fraction volumique solide critique ;
- ϕ_{max} : fraction volumique solide maximale.

Ces caractéristiques sont déterminées expérimentalement pour chaque adjuvant à deux dosages ($A*ES=0,1\%$ et $A*ES=0,2\%$) par un ajout progressif d'eau en partant d'une matrice sèche constante.

Rappelons que nous travaillons dans la partie linéaire de la courbe d'adsorption, présentée dans la section 4.4. L'analyse rhéologique est alors possible en supposant que la totalité des adjuvants présente une adsorption comprise entre celle du PCP6 et du PCP4 (PCP4 et PCP6 ont été choisis en fonction de leur influence rhéologique opposée sur les suspensions concentrées, déterminées de façon empirique et sensitive).

Nous illustrons sur la figure 5-3 la préparation des suspensions concentrées :



Figure 5-3. Mise en suspension possible (à gauche). Mise en suspension impossible : fraction volumique maximale atteinte (à droite).

L'ajustement du dosage en eau nous a permis d'identifier la gamme de formulation des suspensions pour différents dosages en adjuvant. La fraction volumique solide évolue globalement entre 0,36 et 0,53.

Les gammes de fractions volumiques solides pour un dosage en adjuvant de $A*ES=0,1\%$ sont présentées sur la figure 5-4 :

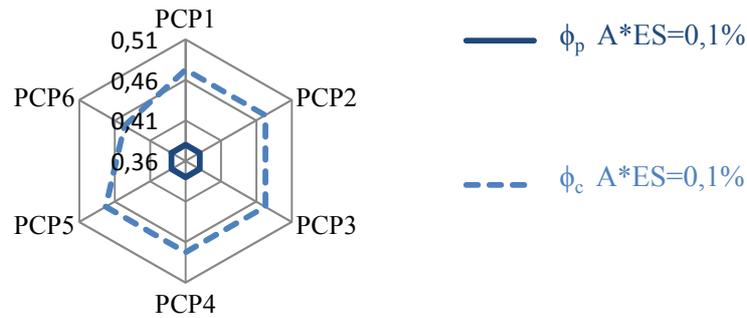


Figure 5-4. Gamme de formulation de liants de sulfate de calcium adjuvants avec des PCP. $A*ES=0,1\%$

L'incorporation des adjuvants ne génère pas de changements conséquents sur la gamme de formulation à ce dosage. Le PCP6 se démarque par une fraction volumique solide maximale plus basse que les autres adjuvants.

Nous multiplions par deux le dosage en adjuvant. La rosace de la figure 5-5 présente les gammes de formulation obtenues :

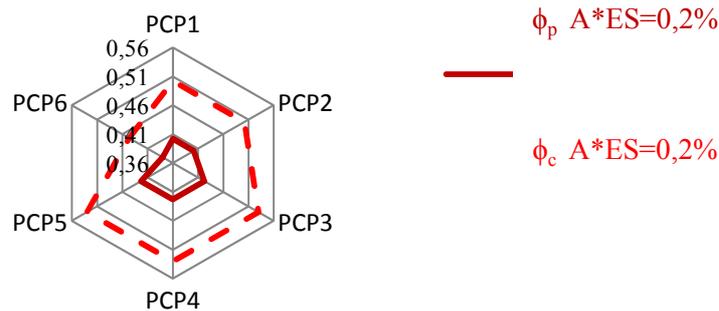


Figure 5-5. Gamme de formulation de liants de sulfate de calcium adjuvants avec des PCP. $A*ES=0,2\%$.

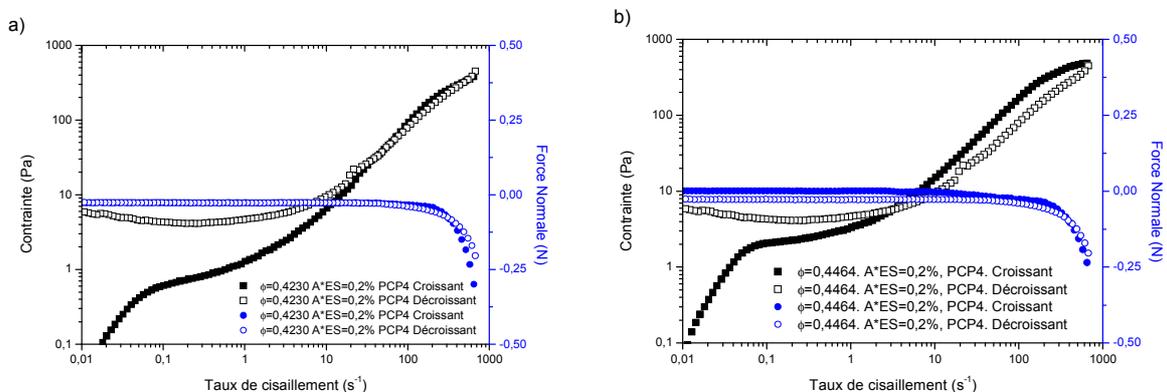
Pour un pourcentage actif de 0,2%, les gammes de fractions volumiques utilisables sont variables en fonction de l'adjuvant PCP incorporé. Les adjuvants PCP1 et PCP2 montrent des gammes similaires. Les adjuvants PCP3 PCP4 et PCP5 permettent de fluidifier les suspensions concentrées à des fractions volumiques solides maximales plus importantes.

5.2 Etude rhéologique des suspensions

L'objectif est d'étudier l'évolution des valeurs des paramètres rhéologiques des suspensions concentrées testées sur leur gamme de formulation établie précédemment. Un modèle rhéologique adapté est ajusté sur les résultats d'essais. Les paramètres rhéologiques sont évalués en faisant varier dans la formulation : la fraction volumique solide, le type d'adjuvant PCP ainsi que la quantité d'adjuvant PCP.

5.2.1 Choix du mode de sollicitation

Les suspensions concentrées présentent un comportement thixotrope, c'est-à-dire que leur structure évolue durant l'écoulement. Une suspension concentrée de sulfate de calcium peut alors présenter des réponses différentes et dépendantes du taux de cisaillement imposé, si la sollicitation imposée est croissante ou décroissante. Nous présentons sur la figure 5-6 les rhéogrammes de suspensions concentrées adjuvantées testées avec une géométrie plan-plan rugueuse, à taux de cisaillement imposé croissant, puis décroissant, pour plusieurs fractions volumiques solides :



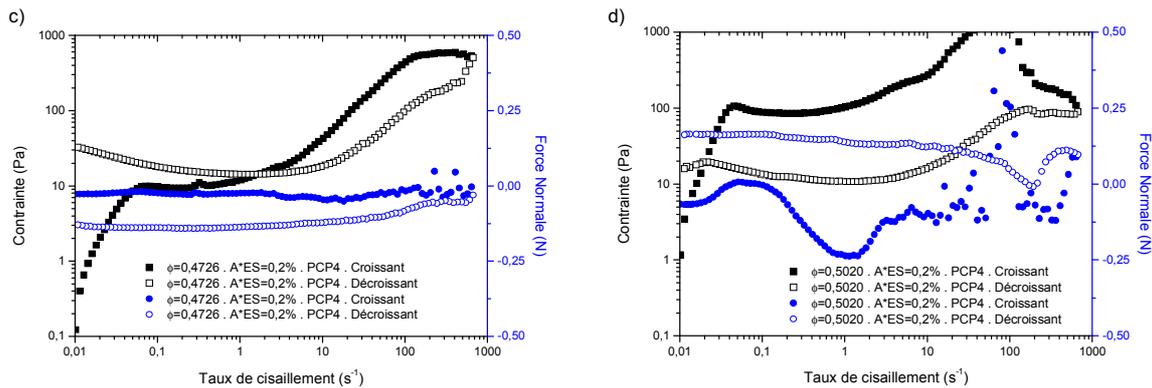


Figure 5-6. Représentation des courbes contrainte (■) et force normale (●) en fonction du taux de cisaillement imposé croissant (symboles pleins) et décroissant (symboles creux). Suspensions concentrées adjuvantes $A*ES=0,2\%$ PCP4. a) $\phi=0,42$ b) $\phi=0,44$ c) $\phi=0,47$ d) $\phi=0,50$. Géométrie plan-plan rugueuse.

Les courbes d'écoulement identifiées avec un taux de cisaillement croissant puis décroissant ne sont pas superposées. Elles sont cependant caractéristiques d'un fluide à seuil.

Vis-à-vis du seuil, il est possible d'introduire une notion de seuil dynamique, caractéristique de l'arrêt de l'écoulement, et un seuil statique correspondant au démarrage de l'écoulement. Le seuil dynamique est propre à la courbe identifiée avec un taux de cisaillement décroissant et le seuil statique est évalué sur la courbe obtenue avec un taux de cisaillement croissant. Des approches de seuil statique et dynamique sont généralement utilisées pour l'évaluation de la thixotropie de bétons frais [111]. La décision d'évaluer le seuil sur la courbe à taux de cisaillement croissant ou décroissant conduit alors à des valeurs de seuils différentes.

Nous choisissons d'évaluer le seuil sur les courbes à taux de cisaillement croissant afin de s'affranchir des effets liés à la thixotropie du matériau. En effet, la thixotropie reflète la destruction progressive en fonction du temps et sous cisaillement de la microstructure de la suspension concentrée. A forts taux de cisaillements (au-delà de 100 s^{-1}), les collisions entre grains amènent à déstructurer fortement la suspension.

5.2.2 Etendue du domaine de cisaillement et force normale

5.2.2.1 Taux de cisaillement critique

Nous présentons sur la figure 5-7 des exemples de courbes d'écoulement obtenues sur des suspensions adjuvantées et non adjuvantées. Le modèle d'Herschel-Bulkley [112], [113], est utilisé pour identifier les valeurs des paramètres rhéologiques. Selon la gamme de taux de cisaillement considérée pour ajuster le modèle, les valeurs des paramètres du modèle peuvent évaluer fortement. Il convient donc de définir une règle d'exploitation des courbes d'écoulement.

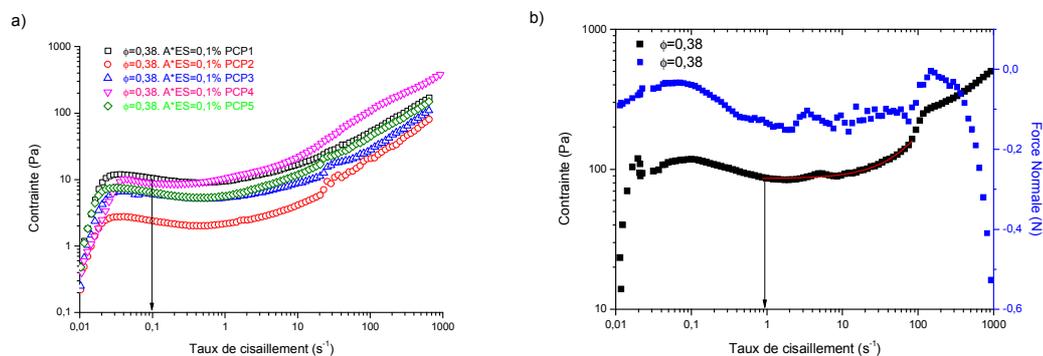


Figure 5-7. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Observation de la diminution du taux de cisaillement critique pour ajuster le modèle d'Herschel-Bulkley. a) Suspensions concentrées adjuvantées b) Suspension concentrée non adjuvantée. $\phi=0,38$.

Nous observons sur les courbes caractéristiques des suspensions non adjuvantées un taux de cisaillement critique de l'ordre de 1s^{-1} . Dans le cas de suspensions concentrées adjuvantées, le taux de cisaillement critique est inférieur d'une décade, soit $0,1\text{s}^{-1}$. Cette évolution peut s'expliquer par la rupture des liaisons interparticulaires qui sont modifiées dans le cas d'une suspension concentrée adjuvantée. Dans ce cas, un abaissement des interactions interparticulaires est attendu. Cet abaissement est causé par l'effet stérique induit suite à l'adsorption des PCP à la surface des grains de sulfate de calcium. Ce taux de cisaillement critique n'évolue pas en fonction de la fraction volumique solide.

Ce taux de cisaillement critique constitue donc la borne basse de la gamme de taux de cisaillement sur laquelle le modèle rhéologique sera ajusté.

5.2.2.2 Force normale

Afin d'affiner l'étude de l'écoulement des suspensions concentrées, nous nous appuyons également sur l'enregistrement de l'effort normal durant l'essai. Cet enregistrement nous permet d'identifier une borne haute du taux de cisaillement au-delà de laquelle le signal d'effort normal évolue fortement.

Le modèle d'Herschel-Bulkley est donc ajusté sur la partie de la courbe d'écoulement comprise entre le taux de cisaillement critique et la borne haute du taux de cisaillement.

Nous avons choisi l'exemple du PCP4 pour illustrer la méthode de travail mais les traitements réalisés sont identiques pour les suspensions concentrées formulées avec les autres PCP. Nous présentons les résultats correspondant à la fraction volumique solide de percolation pour une suspension concentrée adjuvantée avec PCP4 sur la figure 5-8:

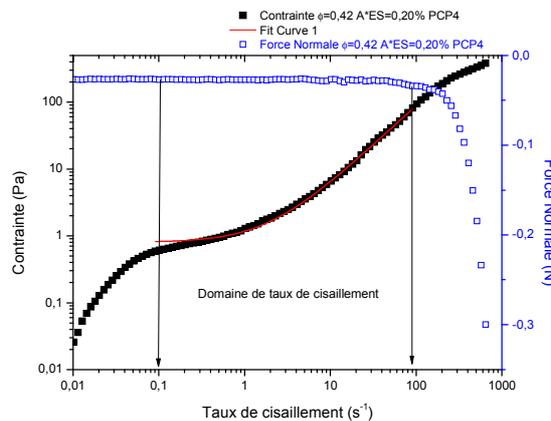


Figure 5-8. Représentation du domaine de taux de cisaillement pour une suspension concentrée à la fraction volumique de percolation. $\phi_p=0,42$. $A*ES=0,2\%$ PCP4.

Sur la gamme d'étude du taux de cisaillement, la force normale reste constante pour la fraction volumique de percolation. Nous observons ensuite une décroissance soudaine à un taux de cisaillement de 100 s^{-1} . Ce taux de cisaillement limite correspond sans doute à une éjection partielle de l'échantillon hors de la géométrie. Par ailleurs, la constance de la force normale jusqu'à 100 s^{-1} nous confirme une condition de lubrification des contacts entre grains causée par l'ajout du PCP.

Nous présentons sur la figure 5-9, la gamme d'étude du taux de cisaillement pour la fraction volumique critique ϕ_c à quantité égale de PCP :

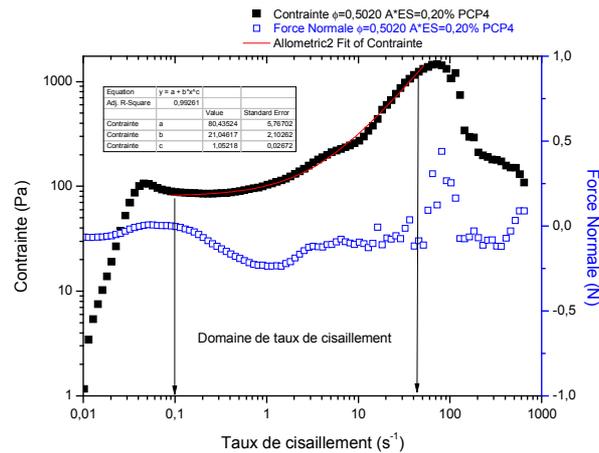


Figure 5-9. Représentation du domaine de taux de cisaillement pour la suspension concentrée critique. $\phi_c=0,50$. $A*ES=0,2\%$ PCP4.

La force normale dans le cas de la suspension concentrée de fraction volumique critique montre une évolution différente. Au-delà du taux de cisaillement maximum, nous observons une croissance de la force normale avec un passage par un pic. Ce type de réponse a également été observé dans les travaux de Lombois [98]. Cet auteur rend compte de fluctuations positives d'efforts normaux lorsque le régime encombré est atteint. A fort taux de cisaillement, nous sommes donc dans l'hypothèse de contacts directs entre grains et de dilatance. Nous avons alors sans doute atteint un blocage de l'écoulement. A bas taux de cisaillement, nous sommes par ailleurs dans une approche de lubrification de grains au vue de l'allure constante de la force normale.

Les évolutions de la force normale permettent donc de venir ajuster au mieux le modèle d'Herschel-Bulkley sur les enregistrements. La lecture de la force normale en fonction du taux de cisaillement rend également compte des conditions d'écoulement à forts taux de cisaillement. Ces conditions d'écoulement s'avèrent dépendantes de la fraction volumique solide et de l'adjuvantation.

5.2.3 Facteur de confiance sur l'estimation du seuil

Nous avons précédemment montré la reproductibilité du protocole sur le fluide modèle dans la section 3.2.2. Nous présentons sur la figure 5-10, trois rhéogrammes obtenus sur trois suspensions concentrées adjuvantées de même formulation :

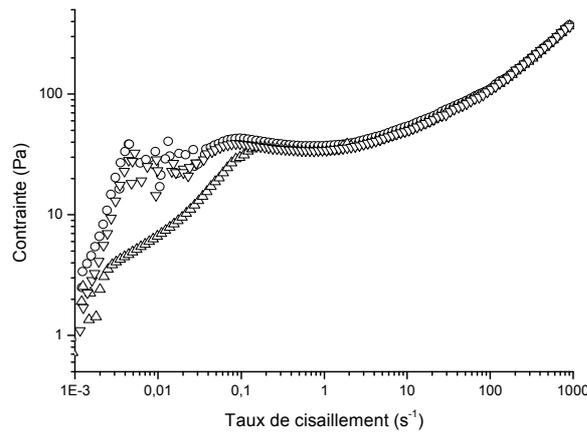


Figure 5-10. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Suspension concentrées adjuvantées avec $A*ES=0,20\%$. $\phi=0,42$. PCP10.

L'adaptation du modèle d'Herschel-Bulkley sur les trois courbes conduit à une contrainte seuil moyenne de 34 Pa avec un écart type de 2 Pa. Cet écart-type est raisonnable et la validité du protocole établi au chapitre 3 sur le fluide modèle n'est pas remise en cause.

À faible vitesse de cisaillement, sous le taux de cisaillement critique, la répétabilité ne semble pas établie. Dans ce domaine, il conviendra de privilégier une caractérisation reposant sur l'exploitation d'essais oscillatoires dans le domaine viscoélastique des suspensions. Ceci est discuté dans le chapitre 7.

5.2.4 Index d'Herschel-Bulkley

Nous proposons tout d'abord d'identifier l'influence des adjuvants, notamment sur l'index du modèle d'Herschel-Bulkley. Nous rappelons que les valeurs de l'index du modèle d'Herschel-Bulkley obtenues sur les dispersions de gel de Carbopol[®] sont proches de 0,5 pour des fractions volumiques solides différentes (figure 3-13). Cette valeur d'index de 0,5 est généralement obtenue dans le cas d'émulsions [85] ou dans le cas de sable dans un fluide à seuil (système modèle généralement utilisé pour l'étude des bétons) [86].

Nous représentons les valeurs de l'index du modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de ϕ/ϕ_{max} sur la figure 5-11 :

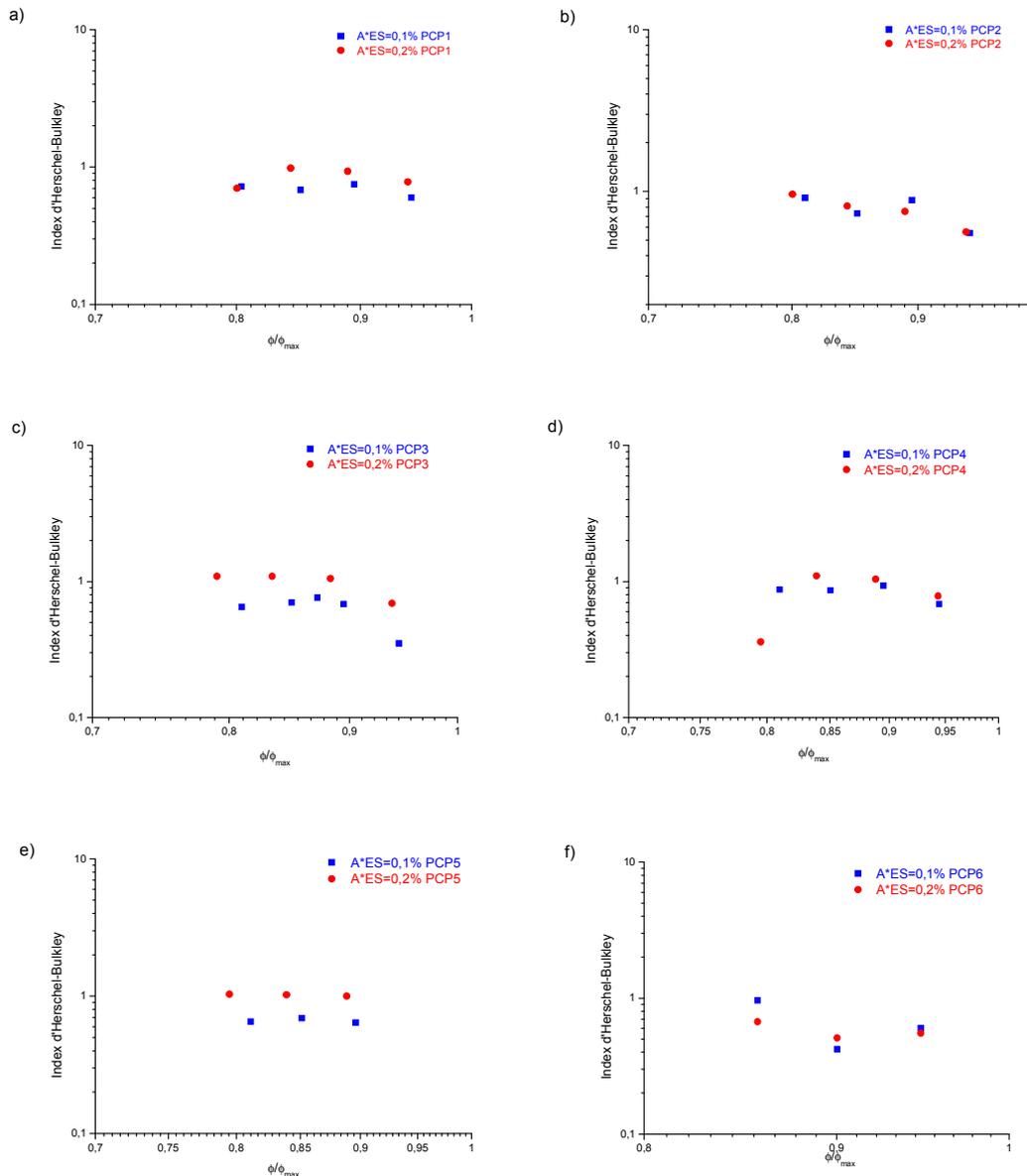


Figure 5-11. Index du modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique solide pour les adjuvants étudiés. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.

Nous observons une stabilité des valeurs de l'index d'Herschel-Bulkley. Cette valeur reste voisine de 1 avec une légère décroissance lorsque la fraction volumique solide atteint la fraction volumique solide critique.

Il est difficile d'observer une évolution claire de l'index du modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique solide pour chaque adjuvant. Ce paramètre reste globalement peu sensible aux variations de fractions volumiques solides d'après les résultats obtenus.

5.2.5 Paramètre de consistance du modèle d'Herschel-Bulkley

5.2.5.1 Evolution de la consistance en fonction des paramètres de formulation

Nous nous intéressons à l'évolution du paramètre de consistance du modèle d'Herschel-Bulkley pour les suspensions concentrées adjuvantées en fonction des paramètres de formulation. La gamme de taux de cisaillement sur laquelle le modèle peut être ajusté constitue un paramètre d'étude. Les résultats sont présentés sur la figure 5-12 :

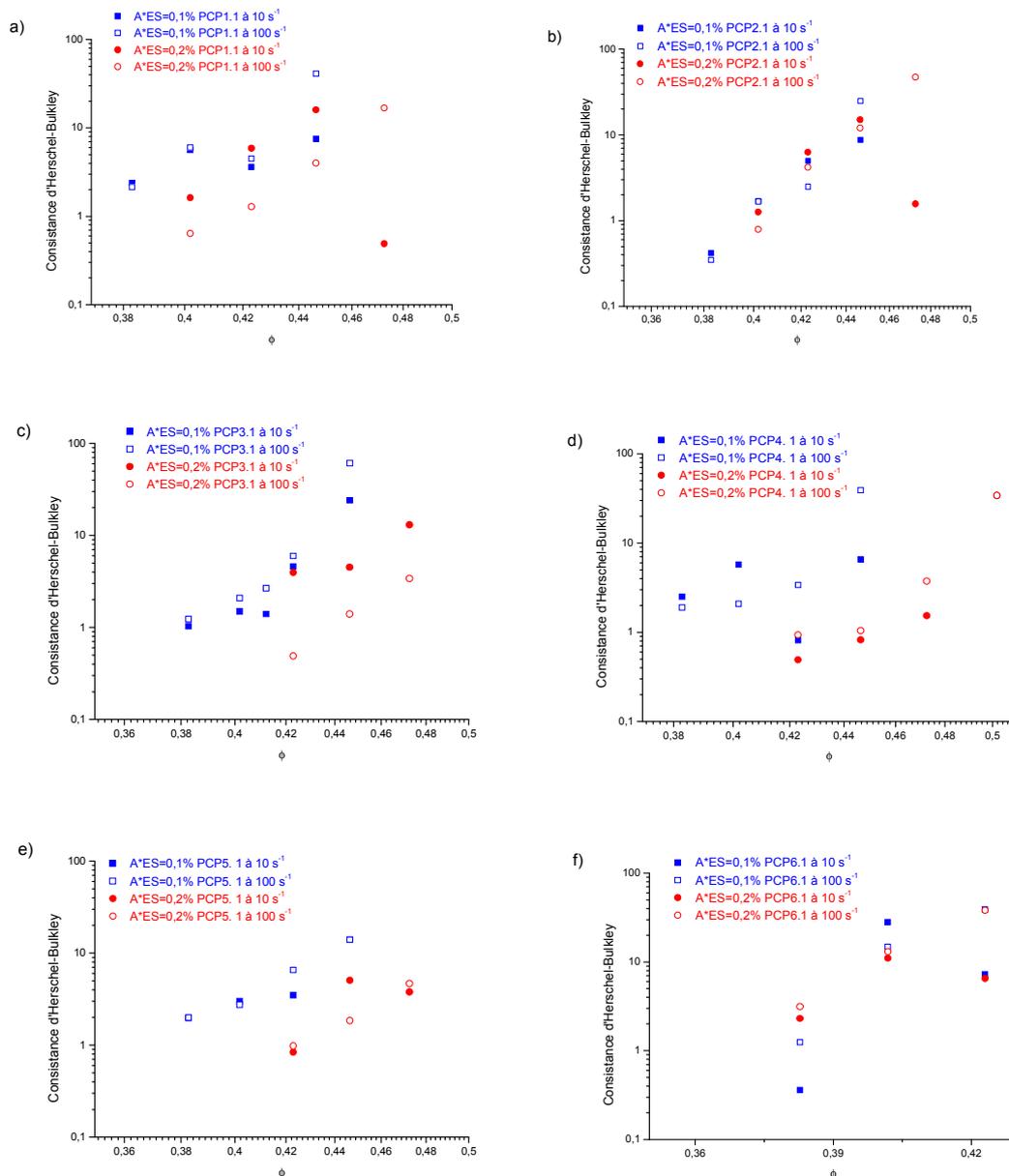


Figure 5-12. Valeur de consistance des suspensions concentrées en fonction de la fraction volumique solide pour différents ajustements en taux de cisaillement. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.

Nous observons que la valeur de consistance est plus ou moins modifiée selon la gamme de taux de cisaillement utilisée pour l'ajustement. Nous notons que la consistance du modèle d'Herschel-Bulkley augmente en fonction de la fraction volumique solide. En effet, il est plus difficile de maintenir l'écoulement d'une suspension concentrée de fraction volumique élevée.

5.2.5.2 Loi rhéologique de consistance

Nous avons observé une évolution croissante de la consistance en fonction des fractions volumiques solides. Nous cherchons à modéliser cette évolution. A cette fin, nous exploitons le paramètre de consistance adimensionnée qui correspond au rapport de la valeur de consistance à la valeur de consistance caractéristique de la fraction volumique de percolation. Les valeurs de consistance à la fraction volumique de percolation sont présentées sur la figure 5-13 :

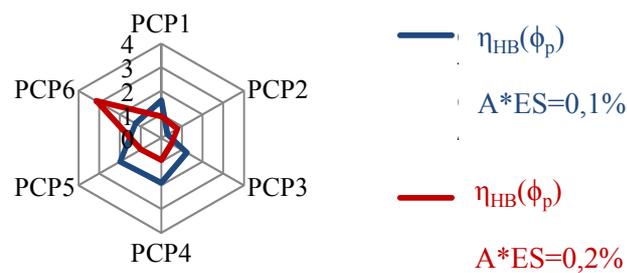


Figure 5-13. Consistance à la fraction volumique de percolation

Ces valeurs de consistance à la fraction volumique de percolation, notée $\eta_{HB}(\phi_p)$, sont comprises entre 0,2 et 2 à $A*ES=0,1\%$. Elles sont moins importantes pour un dosage multiplié par deux en PCP1 PCP3 PCP4 et PCP5. Nous observons le comportement inverse pour des suspensions concentrées avec le PCP2 et particulièrement avec le PCP6.

Nous proposons d'évaluer l'évolution de la consistance en fonction de la fraction volumique solide. Dans ce but, nous utilisons un modèle de type Krieger-Dougherty [114] exprimé par l'équation (5-3) :

$$\frac{\eta_{HB}(\phi)}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[n]\phi_{max}} \quad (5-2)$$

Avec η_0 la consistance du fluide suspendant et $[n]=2,5$ la viscosité intrinsèque.

Nous ajustons ce modèle à partir de la fraction volumique solide de percolation. Nous avons considéré par ailleurs que la valeur de viscosité intrinsèque de 2,5 proposée par Krieger-Dougherty n'est pas adaptée dans le cas des particules polydisperses non sphériques et potentiellement tapissés de PCP. L'équation (5-2) peut donc être réécrite en fonction de paramètres adaptatifs :

$$\frac{\eta_{HB}(\phi)}{\eta_{HB}(\phi_p)} = \eta_p \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[n]\phi_{max}} \quad (5-3)$$

Les paramètres adaptatifs η_p et $[n]$ sont calculés en ajustant le modèle sur les enregistrements (passage imposé à la fraction volumique de percolation et au point suivant). L'ajustement du modèle sur les courbes expérimentales exploite la valeur de la fraction volumique solide maximale déterminée pour chaque dosage et chaque PCP (voir section 5.1.3).

La signification physique des paramètres adaptatifs de l'équation (5-3) mérite d'être discutée. Le paramètre η_p est représentatif de l'état de percolation. Le paramètre de puissance $[n]$ peut être assimilé à une viscosité intrinsèque. Ce paramètre rend alors compte de la forme et de la rugosité de grains et des conditions de lubrification en écoulement. Plus le paramètre $[n]$ est élevé, plus cette rugosité de grains en écoulement est forte. L'hypothèse de couche adsorbée du PCP reste alors valable. La modification structurelle de cette couche déformable en fonction de l'ajout de grains solides est représentée par ce paramètre $[n]$.

L'ajustement du modèle correspondant à l'équation (5-3) est présenté sur la figure 5-14 pour l'ensemble des suspensions concentrées adjuvantées. Nous discutons par la suite de l'évolution des paramètres adaptatifs, en fonction des formulations, et de la pertinence du modèle établi dans la section (5.2.5.3). L'objectif est d'établir une corrélation entre ces paramètres adaptatifs et la structure des adjuvants PCP.

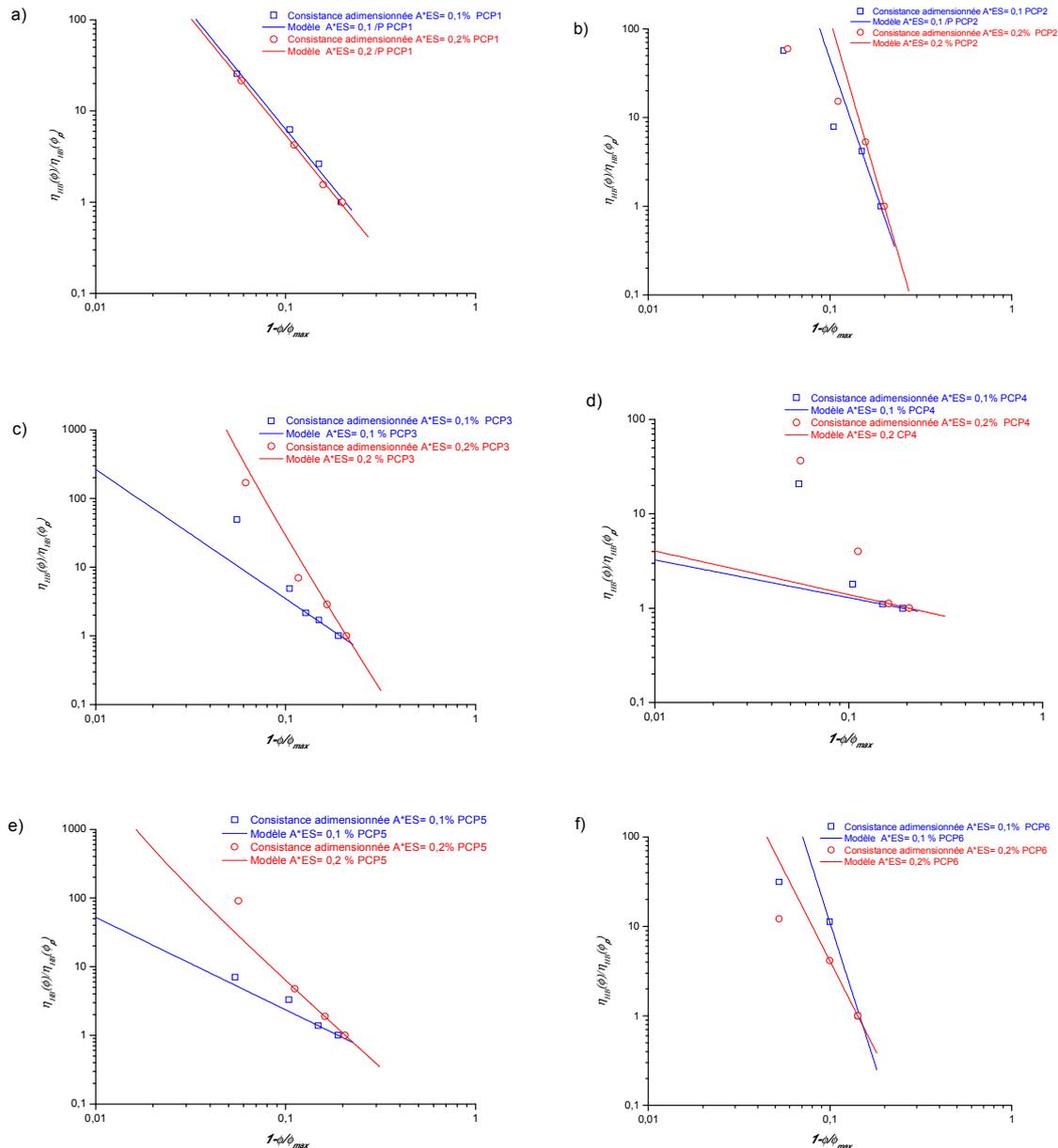


Figure 5-14. Consistance adimensionnée en fonction de $1-\phi/\phi_{max}$. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.

Les résultats reflètent la disparité des comportements. Nous commentons dans la section suivante les résultats obtenus en fonction de l'adjuvant utilisé.

Tout d'abord, la modélisation est bien adaptée sur toute la gamme de formulation pour les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP1. Une suspension concentrée adjuvantée en PCP1 présente une même loi d'évolution de la consistance adimensionnée. Une prédiction du comportement rhéologique de l'adjuvant PCP1 est donc possible sur la base de la loi proposée (avec $A^*ES=0,1\%$ ou $A^*ES=0,2\%$). La forme et la rugosité des grains (paramètre

$[\eta]$) ne sont pas affectées par un changement des paramètres de formulations (dosage en eau, dosage en adjuvant).

Nous nous intéressons ensuite aux suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP2. La loi proposée permet de modéliser de façon satisfaisante le comportement des suspensions concentrées pour les valeurs basses de la fraction volumique solide. Des différences de courbures apparaissent ensuite pour des valeurs élevées de la fraction volumique solide. Les deux dosages en adjuvant fournissent la même évolution de la valeur de consistance adimensionnée.

Les fortes pentes des courbes à fractions volumiques solides basses traduisent une faible action dispersive. Le PCP2 présente un fort taux de greffage, une longueur de chaîne principale élevée, une forte masse moléculaire en poids et un indice de polymolécularité élevé. Il semble plus actif que le PCP1 lorsque la fraction volumique solide est importante (inflexion des points expérimentaux). Les caractéristiques intrinsèques du PCP2 permettent de mieux stabiliser l'écoulement aux limites supérieures de la gamme de formulation. Le changement de pente constaté des courbes caractéristiques pour des fractions volumiques élevées peut être caractéristique d'un changement de forme et de rugosité de grains (uniformisation).

Le modèle proposé encadre les réponses expérimentales dans le cas des suspensions concentrées adjuvantées en PCP3 (pour les deux dosages). Une suspension concentrée adjuvantée avec $A*ES=0,1\%$ en PCP3 a un comportement rhéologique qui s'éloigne du modèle proposé pour des fractions volumiques solides élevées. Dans le cas de suspensions concentrées avec $A*ES=0,2\%$, le modèle s'avère bien ajusté sur toute la gamme de fraction volumique solide.

L'évolution de la consistance adimensionnée des suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP4 est différente de celle des autres adjuvants PCP. Très actif pour des fractions volumiques basses (pente faible), l'efficacité de l'adjuvant est vite compromise pour des fractions volumiques élevées (pente forte). Cet effet peut être interprété comme une évolution de la forme et de la rugosité des grains convergeant vers un enchevêtrement croissant lorsque la fraction volumique solide croît. D'après Hirsch [21], une densité de charges anioniques élevée est une cause de forte dispersion à faible dosage. L'effet sur la rhéologie est donc efficace mais son évolution est difficilement prévisible comme le montrent les courbes obtenues. L'explication retenue repose sur la forte influence des chaînes courtes identifiées en

GPC à la section 4.1. L'adjuvant PCP4 possède une valeur de masse molaire en nombre, influencée par les chaînes courtes, plus élevée (15 350 g/mol) que les autres adjuvants. Pour une application industrielle, cet adjuvant devra être couplé à un agent viscosant, par exemple de type éther de cellulose pour contrecarrer l'effet drastique constaté sur l'écoulement d'une suspension concentrée de sulfate de calcium lorsque la fraction volumique solide croît.

Concernant l'adjuvant PCP5, le modèle retraduit bien le comportement des suspensions concentrées. L'augmentation du dosage en adjuvant se traduit par une augmentation du paramètre de forme et de rugosité (pente des courbes).

L'adjuvant PCP6 se distingue des autres PCP par sa gamme de fraction volumique plus étroite. Nous observons une inflexion des points expérimentaux aux fortes fractions volumiques solides. L'adjuvant PCP6 a un fort indice de polymolécularité, évalué à 7 (figure 4-3). Cet indice de polymolécularité peut tendre à expliquer la forme des courbes qui présente une similitude avec celle observée sur le PCP2.

5.2.5.3 Discussion

Nous observons que l'évolution de consistance du modèle d'Herschel-Bulkley est propre à chaque PCP sur la totalité de la gamme de fraction volumique solide identifiée au préalable. Nous avons des résultats globalement différents et pas systématiquement ajustés au modèle proposé, hormis pour l'adjuvant PCP1 et PCP5 qui présente une bonne corrélation. Cette corrélation est interprétée par un taux de greffage de ces adjuvants relativement inférieur aux taux de greffage des autres PCP. L'écoulement d'une suspension concentrée en sulfate de calcium serait donc influencée et stabilisée (ajustée au modèle proposée) par le taux de greffage du PCP : moins il est important, plus le comportement d'une suspension adjuvantée est conforme au modèle. Un taux de greffage élevé additionné à une forte masse moléculaire en nombre (PCP4) montre par contre une évolution très forte de l'écoulement en fonction de la fraction volumique solide, ce qui est préjudiciable à la prédiction du comportement rhéologique. Les adjuvants PCP2 et PCP6 semblent les plus adaptés pour atténuer l'effet de l'augmentation de la fraction volumique solide.

Nous retenons qu'il est difficile de généraliser la modélisation. Nous pouvons néanmoins dégager une sensibilité des suspensions en fonction de l'adjuvant utilisé et proposer les paramètres de structure les plus influents sur l'écoulement. Nous présentons sur la figure 5-15 l'évolution du paramètre adaptatif $[n]$ en fonction des PCP et de leur dosage :

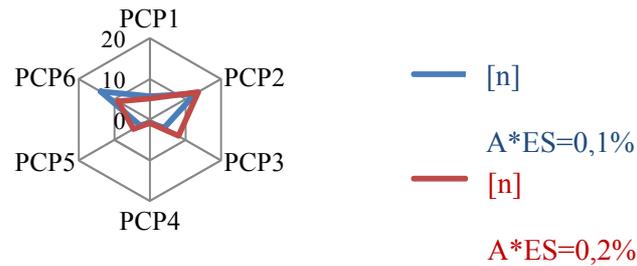


Figure 5-15. Paramètre adaptatif de puissance $[n]$ estimé à la fraction volumique solide de percolation en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.

Comme nous l'indiquions précédemment, nous pouvons déduire de cette figure la sensibilité des suspensions concentrées au paramètre forme et rugosité des grains. Une puissance élevée $[n]$ est synonyme d'une couche adsorbée irrégulière générant une sensibilité élevée de la consistance à l'ajout de grains solides.

L'adjuvant PCP4 montre une faible influence sur la consistance à faibles valeurs de fraction volumique solide mais une très forte influence à forte valeur de fraction volumique indépendamment du dosage. Nous observons également que les adjuvants PCP5 et PCP3 présentent une sensibilité plus marquée que les autres adjuvants PCP au dosage. Enfin, le PCP2 et le PCP6 sont peu sensibles au dosage et limitent leur influence sur la consistance aux fortes valeurs de fraction volumique solide. Il est nécessaire de croiser ces résultats avec les gammes de formulation présentées précédemment (figure 5-4 et figure 5-5). Alors, nous établissons des paramètres discriminant dans le tableau 5-1 :

Paramètre du PCP	Action sur l'écoulement
M_n élevé	Effets importants sur l'évolution de la consistance pour des valeurs basses de fraction volumique solide
M_w élevé	Effets sur l'évolution de la consistance pour des valeurs hautes de fraction volumique solide
Taux de greffage bas	Modèle de comportement adapté pour retraduire l'évolution de la consistance sur toute la gamme de formulation

Tableau 5-1. Paramètre moléculaire du PCP et influence sur l'écoulement d'une suspension concentrée adjuvantée.

Nous retiendrons dans l'objectif de formuler des produits appliqués au génie civil les actions décrites dans le tableau 5-2 sur l'écoulement :

Adjuvant	Action sur l'écoulement des suspensions concentrées
PCP1; PCP5	Comportement conforme au modèle pour les deux dosages avec (PCP5) ou sans effet (PCP1) du dosage
PCP2; PCP3	Comportement affecté par la fraction volumique solide avec « fluidification »
PCP4	Comportement sensible à fortement sensible à l'augmentation de fraction volumique solide avec « enchevêtrement »

Tableau 5-2. Influence des adjuvants PCP sur l'écoulement d'une suspension concentrée.

5.2.6 Seuil de mise en écoulement

Nous complétons l'étude de l'interaction formulation-rhéologie en se focalisant sur le seuil de mise en écoulement des suspensions concentrées, noté τ_c . Il est possible de déterminer de plusieurs manières la contrainte seuil de mise en écoulement. La plus classique est de partir d'une courbe contrainte-taux de cisaillement en modélisant la réponse du matériau ou en prenant la valeur maximale de contrainte au démarrage dans le cas d'essai avec un rhéomètre équipée d'une géométrie vane. D'autres techniques peuvent être utilisées tel que des expériences de fluage, des relaxations de contrainte... Nguyen [115] propose une étude complète des mesures de seuil sur des suspensions de TiO_2 qui a été effectuée via une collaboration entre six laboratoires différents. Plusieurs auteurs ont par ailleurs listé les difficultés d'évaluer une valeur de contrainte seuil de mise en écoulement [48], [116], [117].

5.2.6.1 Évolution du seuil en fonction des paramètres de formulation

Comme précédemment vu dans le cas du paramètre consistance, nous étudions l'évolution du seuil de mise en écoulement obtenu par ajustement du modèle d'Herschel-Bulkley sur différentes gammes de taux de cisaillement (figure 5-16).

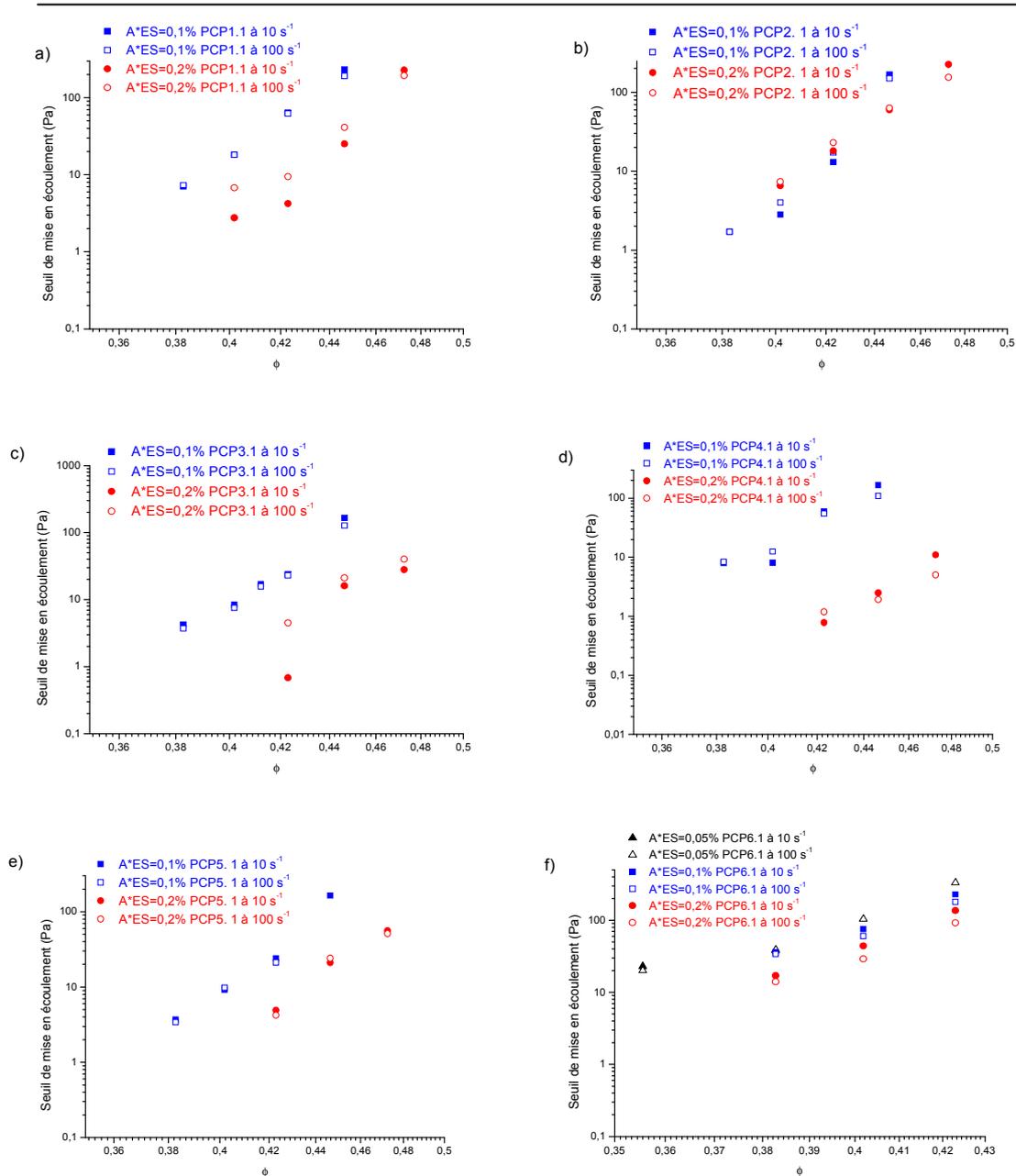


Figure 5-16. Seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique solide ϕ . Suspensions concentrées adjuvantées avec a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.

L'évaluation du seuil de mise en écoulement s'avère peu influencée par la gamme de taux de cisaillement différente ($1 \text{ à } 10 \text{ s}^{-1}$ ou $1 \text{ à } 100 \text{ s}^{-1}$). Les courbes ne présentent pas de distinctions notables. Nous évaluons donc le seuil de mise en écoulement en venant adapter le modèle d'Herschel-Bulkley sur le plus grand domaine de taux de cisaillement. L'intérêt de suivre l'évolution de l'effort normal en parallèle des rhéogrammes prend ici toute son importance. Dans le cas particulier où l'effort normal présente une évolution peu cohérente à

forts taux de cisaillement, nous ajustons la borne supérieure du taux de cisaillement comme discuté dans la section 5.2.2.2.

5.2.6.2 Loi rhéologique appliquée au seuil de mise en écoulement

Nous nous intéressons à l'évolution du seuil de mise en écoulement en fonction des paramètres de formulation des suspensions concentrées. En référence au modèle de Krieger-Dougherty [114], l'évolution du seuil de mise en écoulement en fonction de la concentration en particules s'écrit :

$$\frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(0)} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[n]\phi_{max}} \quad (5-4)$$

Avec $\tau_c(0)$ la contrainte seuil de mise en écoulement du fluide interstitiel. Dans notre cas, le fluide interstitiel est composé d'eau et d'un adjuvant PCP. Ce fluide avec des concentrations raisonnables de PCP a un comportement newtonien, d'une viscosité généralement trois fois plus importante que celle de l'eau. Afin de s'affranchir d'une référence à un fluide sans seuil, nous considérons la réponse rhéologique à la fraction volumique de percolation comme référence. Ainsi la relation (5-4) peut se réécrire sous une forme différente et devient :

$$\frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(\phi_p)} = \eta_p \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[n]\phi_{max}} \quad (5-5)$$

Nous présentons alors les seuils de mise en écoulement évalués à la fraction volumique de percolation sur la figure 5-17:

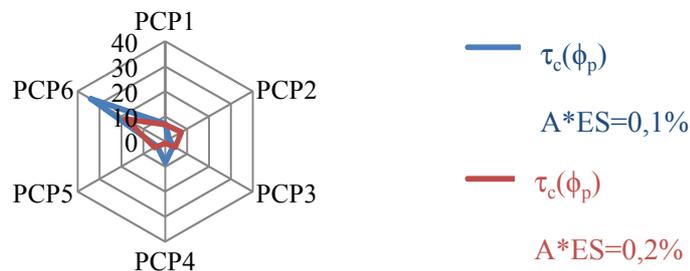
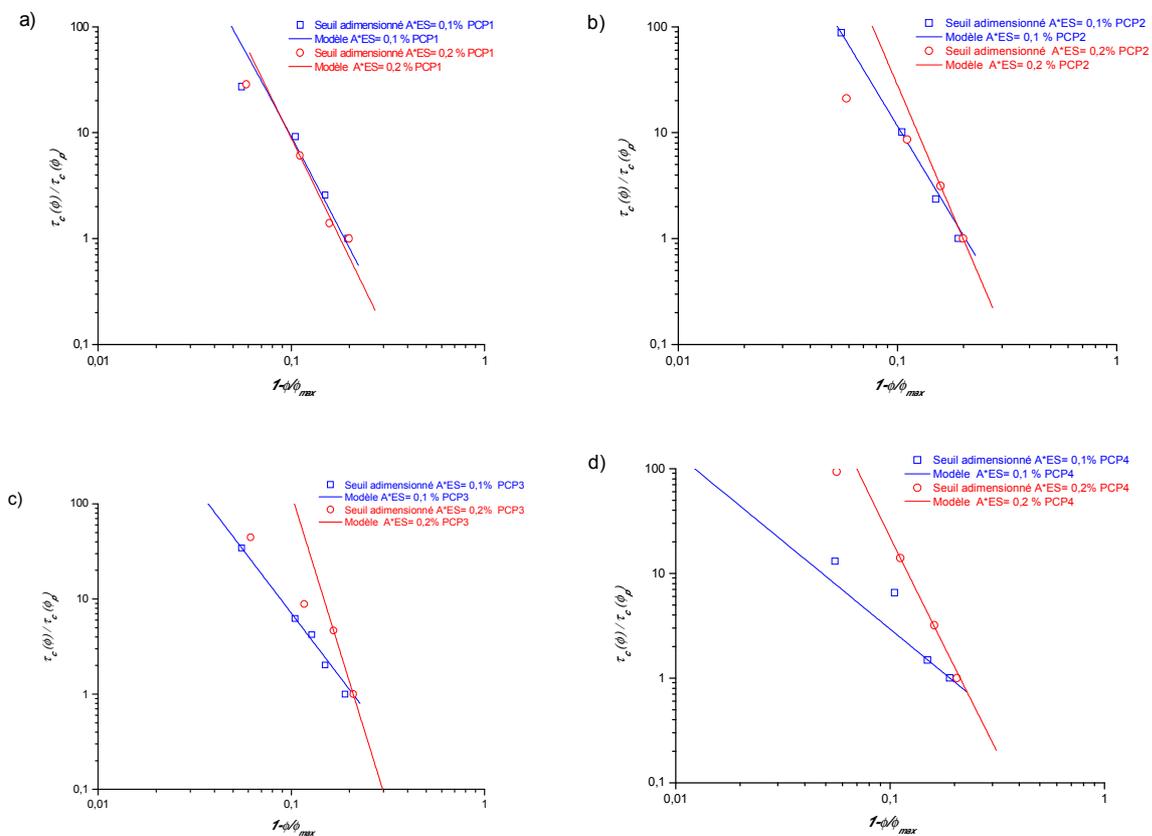


Figure 5-17. Seuil à la fraction volumique solide de percolation ϕ_p .

Les valeurs de seuil de mise en écoulement à la percolation sont différentes pour chaque formulation. Nous observons que les valeurs obtenues adjuvantées avec PCP6 sont élevées.

Chapitre 5 : Influence des adjuvants PCP sur les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées

L'ajustement des paramètres de l'équation (5-5) est réalisé sur toute la gamme de fraction volumique solide si le comportement des suspensions concentrées le permet. L'objectif est de pouvoir retraduire la modification de la réponse du PCP utilisé à l'ajout de grains vis-à-vis de la mise en écoulement d'une suspension. Comme dans le cas de l'étude sur la consistance, l'ajustement du modèle (relation (5-5)) est réalisé sur les résultats correspondants aux valeurs de fractions volumiques solides de percolation et aux fractions volumiques suivantes. Nous représentons sur la figure 5-18 le seuil de mise en écoulement adimensionné ($\tau_c(\phi)/\tau_c(\phi_p)$) en fonction de $1 - \phi/\phi_{max}$ pour les suspensions concentrées adjuvantées :



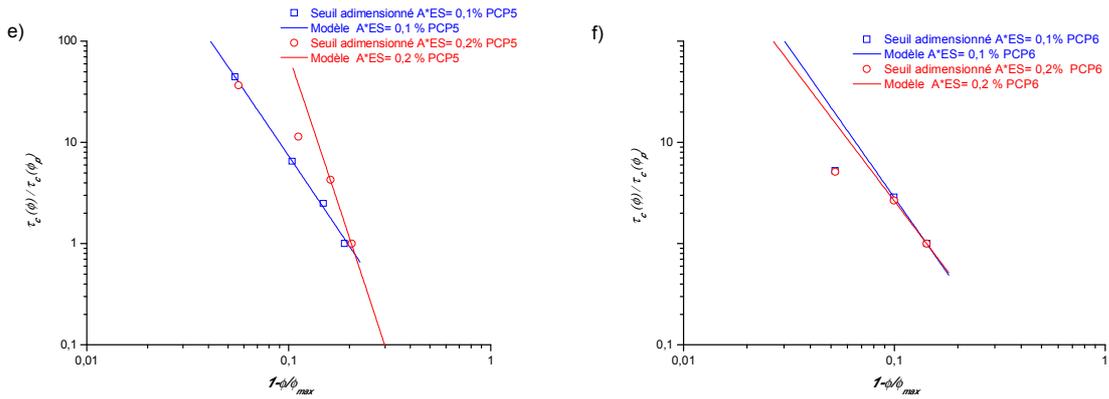


Figure 5-18. Seuil adimensionné en fonction de $1-\phi/\phi_{max}$. a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6.

Les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP1 ont un comportement conforme au modèle sur toute la gamme de fraction volumique solide indépendamment du dosage en adjuvant ($A*ES=0,1\%$ et $0,2\%$).

Le comportement de suspensions concentrées formulées avec le PCP2 est différent en fonction du dosage utilisé. La réponse est globalement linéaire pour $A*ES=0,1\%$. Pour un dosage $A*ES=0,2\%$, nous notons une courbure lorsque la fraction volumique solide s'approche de sa limite haute. Cette courbure est assez analogue à celle observée sur la consistance, pour les suspensions concentrées formulées avec $A*ES=0,2\%$ de PCP2.

Le comportement de suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP3 est assez similaire à celui des suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP2. L'évolution de la contrainte seuil de mise en écoulement à $A*ES=0,1\%$ est bien ajustée. Le comportement rhéologique d'une suspension concentrée adjuvantée à $A*ES=0,2\%$ présente une courbure caractéristique d'un changement des conditions de mise en écoulement des suspensions pour des fractions volumiques solides voisines de la limite haute.

Les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP4 présentent une réponse globalement linéaire. La pente de la droite dépend du dosage en adjuvant. Les points expérimentaux sont toutefois un peu dispersés autour de cette tendance linéaire. Rappelons que l'étude de la consistance indiquait une courbure positive très prononcée (figure 5-14).

Les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP5 présentent des réponses assez voisines de celles adjuvantées avec le PCP3. Le comportement est conforme au modèle pour le dosage à $A*ES=0,1\%$. La courbure négative est assez marquée pour un dosage de

$A^*ES=0,2\%$. Rappelons que dans le cas de l'étude sur la consistance, la courbure était quasiment inexistante (figure 5-14).

Les réponses des suspensions concentrées adjuvantées avec PCP6 correspondent à une gamme de seuil adimensionné basse (comprise entre 1 et 10). Cette gamme rend compte de la limitation des performances de cet adjuvant. On note que les réponses présentent une courbure négative, assez semblable à celle constatée lors de l'analyse de la consistance (figure 5-14).

5.2.6.3 Discussion

Nous avons observé, comme dans le cas de l'étude de la consistance, des comportements conformes ou non-conformes au modèle. Nous pouvons noter que :

- Le modèle est adapté pour retraduire le comportement de PCP1 sans que le paramètre $[n]$ soit influencé par le dosage en adjuvant. Il n'y a donc pas d'effet du dosage en adjuvant sur le paramètre de forme et de rugosité des particules en suspension;

- Le modèle est adapté pour retraduire le comportement de PCP4 et pour les faibles dosages en adjuvant de PCP3 et PCP5. Par contre, la variation de dosage en adjuvant joue de façon importante sur le paramètre de forme et de rugosité. Pour PCP3 et PCP5, l'augmentation du dosage en adjuvant modifie la courbure de la réponse. Le paramètre de forme et rugosité est donc également perturbé par la fraction volumique solide. Le fait d'augmenter la fraction volumique solide se traduit par une régularisation de la forme et de la rugosité;

- Le cas de PCP2 se distingue. Les courbes de réponse sont assez superposées, le dosage en adjuvant n'influençant que peu les phénomènes. Par contre, la courbure négative traduit un effet de la fraction volumique solide sur le paramètre adaptatif $[n]$;

- Le PCP6 présente également des réponses superposées (non influence du dosage en adjuvant) mais influencées par la fraction volumique solide.

Nous notons qu'aucune courbure positive des réponses n'est constatée sur le seuil de mise en écoulement. Il n'en était pas de même vis-à-vis de l'étude de la consistance, en particulier pour PCP4.

Nous présentons sur la figure 5-19 le paramètre adaptatif $[n]$, retraduisant l'impact de l'ajout de grains solide sur la contrainte seuil adimensionnée, en fonction du PCP et du dosage utilisé :

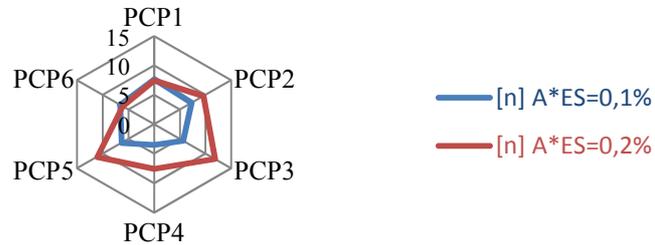


Figure 5-19. Paramètre adaptatif de puissance $[n]$ en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.

Seul le PCP1 permet un comportement uniforme en fonction de son dosage et de l'échelle de fractions volumiques solide des suspensions concentrées. Les adjuvants PCP2, PCP3, PCP4 et PCP5 induisent un comportement moins régulier, en particulier au voisinage de ϕ_{max} . En fonction des applications, il convient alors de travailler à dosages différents pour ces 4 adjuvants. L'adjuvant PCP6 s'inscrit également dans cette logique de comportement uniforme mais sur une échelle de seuil adimensionnée fortement réduite.

Nous présentons sur la figure 5-20 les valeurs du paramètre adaptatif η_p :

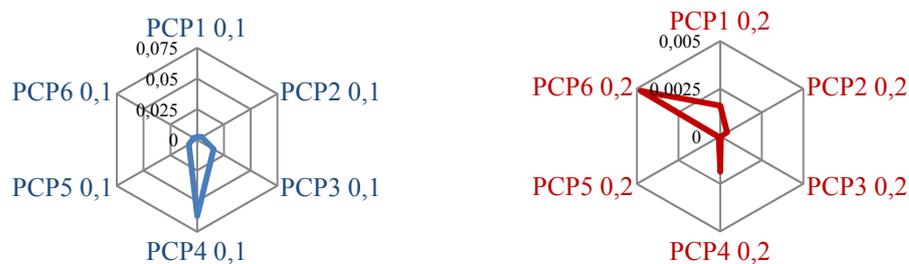


Figure 5-20. Paramètre adaptatif η_p du modèle rhéologique en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.

Le paramètre η_p est globalement similaire pour l'ensemble des PCP à un dosage de $A*ES=0,1\%$. Seul PCP4 se distingue par une valeur plus forte ($\eta_p = 0,06$), l'ajustement étant réalisé sur les deux premiers points (comme observé sur la figure 5-18). Les valeurs de η_p tendent vers une forte diminution à un dosage $A*ES=0,2\%$ pour tous les adjuvants considérés.

5.2.7 Relation consistance-seuil en fonction des paramètres de formulations

Il résulte des analyses une certaine similitude entre l'évolution de la consistance et du seuil de mise en écoulement en fonction des paramètres de formulation. Sur la base d'un modèle de Krieger-Dougherty justifié dans le cas de suspension de particules sphériques [85], la consistance relative $\eta_{HB}(\phi)/\eta_{HB}(\phi_p)$ peut être relié au seuil d'écoulement $\tau_c(\phi)/\tau_c(\phi_p)$ via une fonction de la fraction volumique solide. Nous représentons sur la figure 5-20 ces deux paramètres afin d'évaluer une telle corrélation :

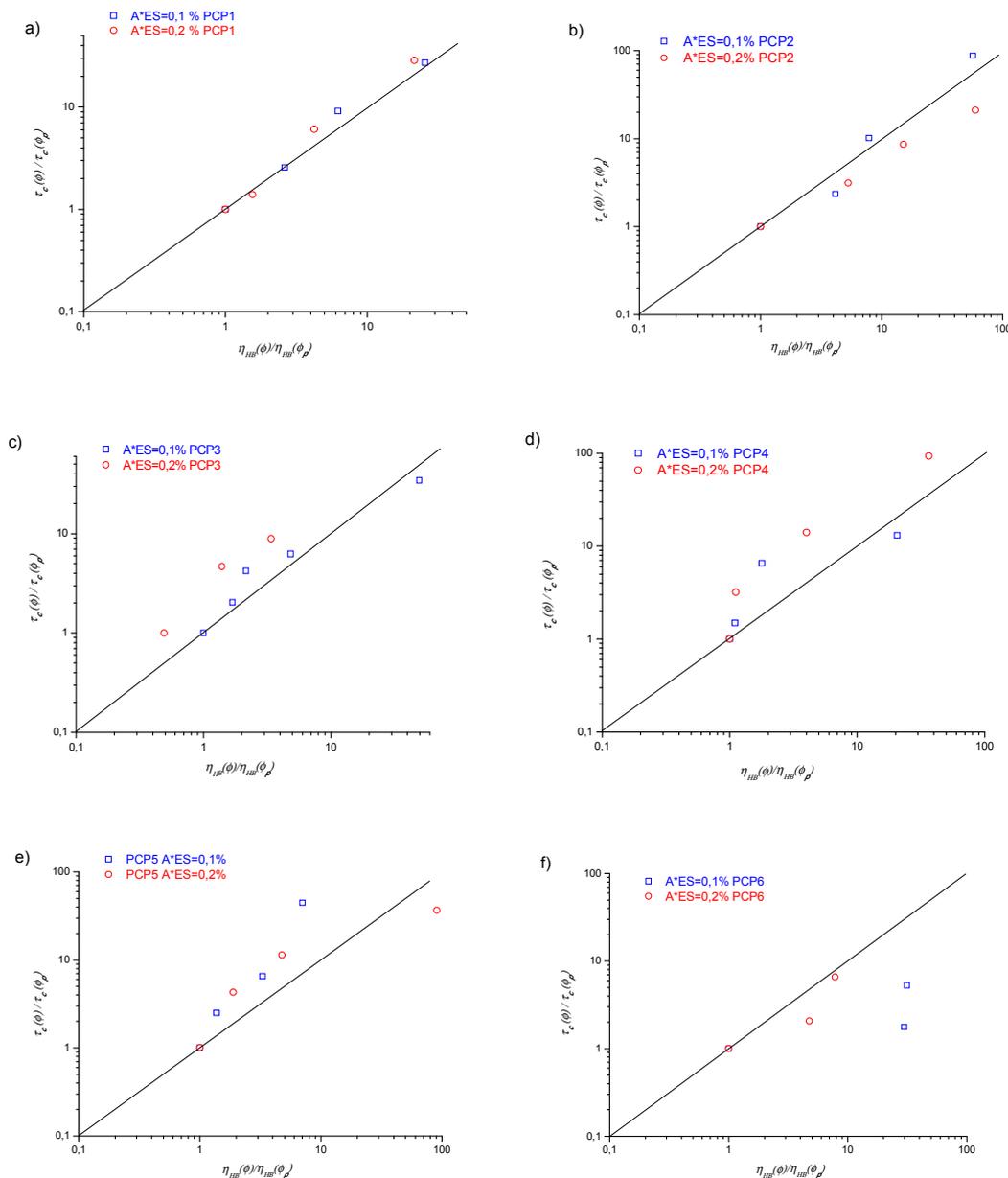


Figure 5-21. Seuil adimensionné en fonction de la consistance adimensionnée. a)PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e)PCP5 f) PCP6.

Concernant les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP1, la consistance est bien corrélée au seuil selon une relation en loi de puissance pour les deux dosages. Nous retrouvons donc les résultats présentés précédemment. Il est alors possible d'évaluer la consistance en fonction du seuil pour l'adjuvant PCP1.

Les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP2 présentent une bonne corrélation à $A*ES=0,1\%$. A dosage doublé en PCP2, la modification de fraction volumique solide affecte plus la consistance que le seuil de mise en écoulement.

Le dosage en adjuvant PCP3 influe sur le seuil et la consistance d'une suspension concentrée. A $A*ES=0,2\%$, la consistance est moins influencée par la fraction volumique solide que le seuil.

La réponse obtenue avec le PCP4 n'est pas aussi linéaire que pour les autres adjuvants. L'explication repose sur la forte masse molaire en nombre du PCP4. Les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP4 sont très sensibles à une variation de la fraction volumique solide en fonction du seuil et moins avec la consistance.

Pour les suspensions concentrées formulées avec le PCP5, le seuil adimensionné est plus élevé que la consistance adimensionnée.

Enfin concernant les suspensions concentrées avec l'adjuvant PCP6, la consistance adimensionnée est plus forte que le seuil de mise en écoulement.

Les relations sont variables en fonction du PCP et de sa structure moléculaire. Nous notons que les adjuvants PCP4 PCP3 et PCP5 semblent agir plus fortement sur le seuil de mise en écoulement que sur la consistance. A l'inverse, le PCP6 agit moins sensiblement sur le seuil et plus sur la consistance. Enfin, les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP1 possèdent une bonne corrélation entre les deux. L'adjuvant PCP2 est également aussi actif sur la mise en écoulement que sur la consistance de suspensions concentrées.

5.3 Conclusion

Caractériser l'influence d'adjuvants PCP sur le comportement rhéologique des suspensions concentrées est difficile à mettre en œuvre. Les résultats présentés montrent l'impossibilité de relier directement les informations obtenues au chapitre 4 sur les propriétés physico-chimiques des adjuvants PCP au comportement en écoulement de suspensions concentrées adjuvantées. Nous avons donc pu identifier des paramètres influents et évaluer une sensibilité des suspensions concentrées à une variation de la fraction volumique solide en fonction du PCP et du dosage utilisé.

En ajustant un modèle rhéologique de type Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulements des suspensions testées, nous avons vu que :

- l'index du modèle d'Herschel-Bulkley n'est pas fortement altéré par la nature de l'adjuvant et la fraction volumique solide;

- la consistance évolue de façon importante en fonction du dosage en adjuvant et de la fraction volumique solide. L'ajustement d'un modèle de type Krieger-Dougherty permet d'interpréter les effets physiques de l'adjuvant sur les conditions d'interaction intergranulaire durant l'écoulement (forme et rugosité du grain couvert par des molécules de PCP adsorbées). Certains adjuvants conduisent à une uniformisation lorsque la fraction volumique solide croît alors que d'autres favorisent un blocage (assimilable à un effet de dilatance);

- le seuil de mise en écoulement évolue également de façon importante en fonction du dosage en adjuvant et de la fraction volumique solide. L'ajustement d'un modèle de type Krieger-Dougherty permet d'interpréter les effets physiques de l'adjuvant sur les conditions d'interaction intergranulaire à la mise en écoulement (forme et rugosité du grain couvert par des molécules de PCP adsorbées). Les adjuvants qui conduisent à modifier ce paramètre lorsque la fraction volumique solide croît tendent tous vers une uniformisation.

Constatant une certaine corrélation entre seuil de mise en écoulement et consistance, une étude rhéologique peut être simplifiée en n'abordant que l'étude du seuil de mise en écoulement. Nous proposons dans le chapitre suivant d'évaluer de la manière la plus simple possible ce seuil avec un essai d'étalement. Cet essai rustique est en effet le plus simple à utiliser et permet une mesure même en présence d'un comportement régulier, conforme aux modèles proposés.

Chapitre 6 Exploitation du test d'étalement et du test de vidange

L'objectif de la première partie de ce chapitre est de développer un modèle analytique permettant une évaluation appropriée du seuil de mise en écoulement d'une suspension lors de l'étalement sur une surface plane d'un volume fini de cette suspension. Sur la base d'essais de visualisation, un régime intermédiaire entre l'étalement et l'affaissement est ainsi mis en évidence. Ceci permet de proposer une typologie d'écoulement sur laquelle est basé le développement du modèle qui est par la suite décrit. Ce modèle est ensuite testé et validé sur des dispersions de Carbopol[®]. Pour cela, les valeurs de seuil estimées seront comparées aux résultats obtenus en rhéométrie conventionnelle en modélisant les courbes contraintes-taux de cisaillement avec le modèle d'Herschel-Bulkley. Le modèle est également comparé aux solutions issues de la littérature permettant ainsi de définir son domaine d'application. Il sera finalement exploité pour évaluer le seuil de mise en écoulement de suspensions concentrées de sulfate de calcium.

Dans une deuxième partie, nous analysons la corrélation viscosité-seuil de mise en écoulement de suspensions concentrées de sulfate de calcium en s'intéressant à l'effet de superplastifiant PCP. Pour ce faire, la viscosité apparente des suspensions concentrées est évaluée par une analyse simplifiée d'un écoulement au cône de Marsh, qui est préalablement développée et validée.

Sommaire

6.1	Résultats des tests d'étalement : visualisation de l'écoulement.....	169
6.1.1	Constat expérimental sur suspensions concentrées.....	169
6.1.2	Hauteur et rayon mesurés.....	172
6.1.3	Courbes contrainte-taux de cisaillement.....	173
6.2	Théorie d'écoulement.....	174
6.2.1	Généralités.....	174
6.2.2	Affaissement : écoulement élongationnel.....	175
6.2.3	Étalement : écoulement de cisaillement pur.....	176
6.3	Modèles analytiques développés.....	179
6.3.1	Modèle d'évaluation de seuil.....	179
6.3.1.1	Equation.....	179
6.3.1.2	Résultats.....	180
6.3.1.3	Influence de la mesure du rayon de la zone centrale.....	180
6.3.2	Hauteur mesurée et hauteur calculée.....	181
6.3.3	Modèle retenu.....	183
6.4	Application aux suspensions de sulfate de calcium.....	185
6.4.1	Masse volumique.....	185
6.4.2	Hauteurs au centre de l'échantillon.....	185
6.4.3	Seuil calculé avec le modèle développé.....	186
6.4.4	Viscosité et écoulement au cône de Marsh.....	187
6.4.4.1	Temps d'écoulement.....	188
6.4.4.2	Viscosité apparente en géométrie plan-plan.....	189
6.4.4.3	Interprétation de la mesure au cône de Marsh.....	189
6.4.4.3.a	Rappel bibliographique.....	189
6.4.4.3.b	Calcul de viscosité proposé.....	190
6.4.4.4	Comparaison des valeurs de viscosité.....	192
6.4.4.5	Relation viscosité-seuil.....	193
6.5	Conclusion.....	195

6.1 Résultats des tests d'étalement : visualisation de l'écoulement

6.1.1 Constat expérimental sur suspensions concentrées

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.6.1.3.a, un moyen simple et facile à mettre en œuvre pour évaluer le seuil de mise en écoulement d'une suspension consiste à suivre l'affaissement ou l'étalement d'un volume fini de cette suspension sur une surface horizontale sous l'action de la gravité. Les principaux travaux liés à l'étude de cet écoulement ont aussi été rappelés dans cette section 1.6.1.3.a.

Des essais préliminaires ont été réalisés avec des dispersions de Carbopol[®] afin d'évaluer la typologie d'un tel écoulement en fonction du seuil de mise en écoulement des dispersions. Ces essais ont été réalisés suivant le protocole décrit dans la partie 2.2.5.1, avec un anneau dont les dimensions sont de 97 mm de hauteur et de 56,5 mm de diamètre. Le choix du Carbopol[®] est essentiellement justifié par le fait que nous pouvons modifier plus aisément la rhéologie de dispersions de ce matériau, et donc son seuil de mise en écoulement, que celles de suspensions concentrées de sulfate de calcium. L'aspect visuel des formes à l'arrêt de l'étalement est par ailleurs plus facilement identifiable grâce à l'aspect translucide des dispersions de Carbopol[®].

Nous observons sur la figure 6-1 les formes à l'arrêt de l'écoulement de dispersions de Carbopol[®] dont les seuils de mise en écoulement varient entre 21 et 100 Pa :

a)



b)



c)



d)



Figure 6-1. Photographies des galettes de dispersions de Carbopol® suite aux essais d'étalement. Seuils évalués en rhéométrie plan-plan rugueuse avec le modèle d'Herschel-Bulkley : a) 21 Pa; b) 28 Pa; c) 62 Pa; d) 100 Pa.

Nous constatons sur la figure 6-1 que la typologie de l'écoulement est fortement dépendante du seuil de mise en écoulement des dispersions de Carbopol®. Ainsi, pour un seuil faible, la dispersion à l'arrêt de l'écoulement se présente sous la forme d'une « galette » dont le rayon d'étalement est grand devant la hauteur de volume étalé (cas a). Cette configuration correspond à la définition d'un étalement auquel est associé un régime d'écoulement de cisaillement pur selon Roussel et Coussot [60]. En augmentant le seuil de mise en écoulement, le rapport entre hauteur et diamètre du volume étalé se réduit jusqu'à s'inverser pour un seuil de mise en écoulement de 100 Pa (cas d). Cette dernière configuration correspond à un affaissement dont le régime d'écoulement est purement élongationnel [60]. La figure 6-1 montre également la présence d'une partie centrale en partie supérieure de l'échantillon, que l'on nommera « chapeau », qui conserve une forme cylindrique dont la hauteur varie selon le seuil de mise en écoulement de la dispersion.

Nous constatons qu'un écoulement correspondant à une configuration intermédiaire entre l'affaissement et l'étalement peut se produire selon le seuil de mise en écoulement de la suspension. Se pose alors la question suivante : dans cette configuration, à quel régime d'écoulement est soumise la suspension ?

Afin d'avoir des éléments de réponse, nous avons réalisé un essai d'étalement avec une suspension de sulfate de calcium adjuvantée. Au préalable, la partie inférieure du volume de suspension a été colorée avec des pigments de couleur noire. Ceci doit nous permettre de

distinguer la typologie de l'écoulement à prendre en compte dans le développement d'un modèle approprié d'évaluation du seuil de mise en écoulement.

A partir de la figure 6-2 a), nous observons une zone au centre de l'échantillon de forme circulaire d'un diamètre proche du diamètre initial du cylindre utilisé. Autour de cette zone, les pigments sont uniformément répartis. Il serait possible de définir une seconde zone, toujours sous la forme de cercle, délimitant la zone de fort cisaillement du matériau. Une dernière zone sans pigment est indicatrice de l'effet tensio-actif de l'adjuvant, celui-ci va faire s'étaler la suspension alors que la contrainte au sein du matériau est inférieure à la contrainte maximale, seul l'effet du mouillage influe sur la condition de continuité de l'écoulement. Nous pouvons citer les travaux du laboratoire proposant une approche basée sur les essais d'étalement schématisée sur la figure 6-2 b) pour évaluer l'effet de tension de surface [118]. Cet effet a également été étudié par Roussel et al. [119] dans le cas d'une pâte de ciment. Dans la suite, nous négligerons cependant les effets de tension de surface. Ceci sera d'autant plus vrai que le seuil de mise en écoulement des suspensions est important.

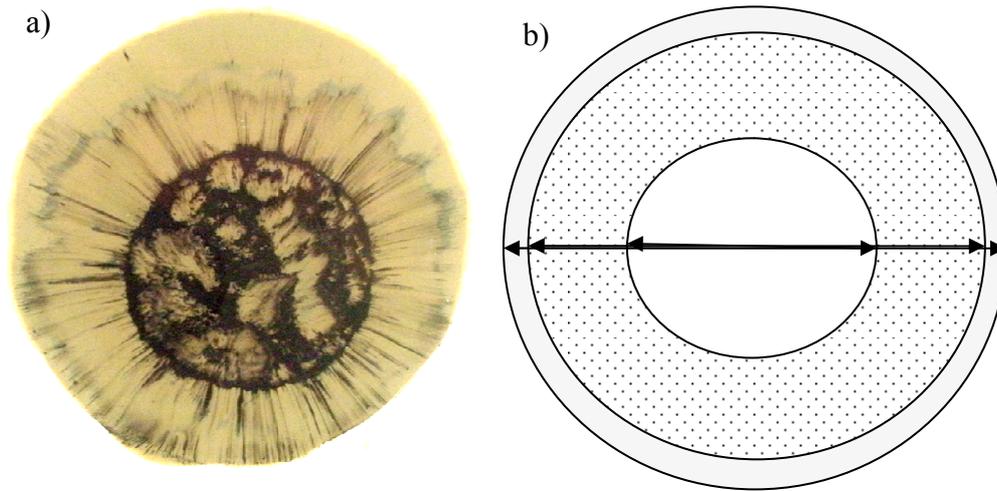


Figure 6-2. a) Photographie de la vue de dessous et schématisation (b) de la vue de dessous d'une suspension concentrée de sulfate de calcium suite à un essai d'étalement.

Sur la base des précédents constats expérimentaux, nous proposons sur la figure 6-3 une représentation schématique du matériau à l'arrêt de l'étalement. Nous choisissons de représenter une partie centrale caractéristique d'une hauteur maximale de l'échantillon. Cette partie centrale est sur ce schéma caractérisée par un rayon R_0 et une hauteur $h = h_0 + h(R_0)$. Nous considérons que la partie périphérique est caractérisée par un rayon R et une hauteur maximale $h(R_0)$. L'objectif de la suite de ce chapitre est de proposer un modèle d'évaluation

du seuil de mise en écoulement de suspension à partir d'un essai d'étalement selon la typologie de l'écoulement décrite par la figure 6-3 :

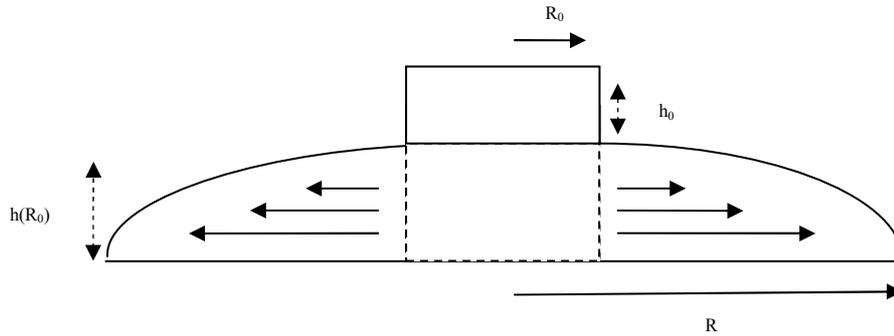


Figure 6-3. Représentation schématique du profil de forme obtenu en fin d'étalement et retenu pour le développement d'un modèle analytique.

6.1.2 Hauteur et rayon mesurés

Nous nous intéressons en premier lieu aux paramètres géométriques des échantillons suite aux essais d'étalements réalisés sur différentes dispersions de Carbopol[®] de concentrations différentes. L'évolution de la hauteur mesurée au centre de l'échantillon est comparée aux rayons mesurés à l'arrêt de l'étalement sur la figure 6-4. Les rayons représentés correspondent respectivement aux rayons mesurés de la zone centrale R_0 et du rayon total de la galette R .

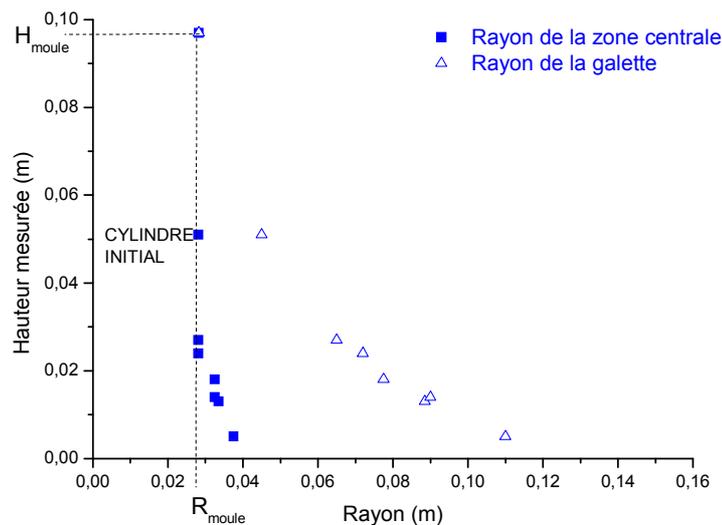


Figure 6-4. Hauteurs mesurées à l'arrêt de l'étalement et au centre en fonction des rayons de la zone centrale (□) et des rayons de la galette (Δ) mesurés. Dispersion de Carbopol[®].

Les rayons de la zone centrale augmentent au maximum d'1 cm pour des hauteurs mesurées de moins de 2 cm. Nous observons globalement que R_0 reste voisin de la valeur du rayon du moule cylindrique utilisé, même si les valeurs de R diffèrent. Nous verrons par la suite (section 6.3.1.3), si affecter à R_0 la valeur du rayon du moule cylindrique pour calculer le seuil de mise en écoulement est une hypothèse suffisante.

Au vue des résultats présentés sur la figure 6-4, nous constatons que l'évolution du rayon de la zone centrale est peu dépendante du rayon de la zone périphérique.

6.1.3 Courbes contrainte-taux de cisaillement

En parallèle des essais d'étalement, nous avons évalué le comportement rhéologique des dispersions de Carbopol® à partir de la courbe d'écoulement des dispersions générées avec une géométrie plan-plan équipée d'une rugosité et selon le protocole finalisé au paragraphe 3.2.1. L'objectif est d'évaluer le seuil de mise en écoulement des dispersions selon un protocole différent, et de considérer cette valeur comme référence. Nous présentons sur la figure 6-5 un exemple de courbe d'écoulement pour une dispersion de Carbopol® :

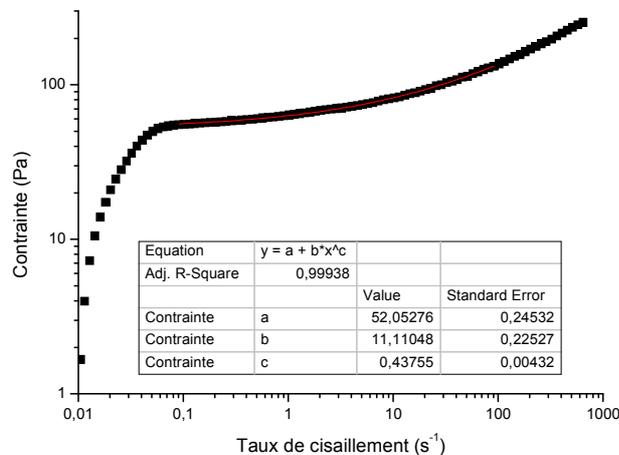


Figure 6-5. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Dispersion de Carbopol®. Rhéomètre Kinexus®. Géométrie plan/plan rugueuse.

La courbe de la figure 6-5 montre que la dispersion de Carbopol® se comporte comme un fluide à seuil rhéofluidifiant au-delà d'un domaine élastique. Dans ce régime « liquide » qui se situe au-delà de $0,1 \text{ s}^{-1}$, le modèle d'Herschel-Bulkley peut être utilisé pour évaluer le comportement rhéologique. Sa valeur est de l'ordre de 52 Pa sur cet exemple.

6.2 Théorie d'écoulement

6.2.1 Généralités

Nous rappelons dans cette partie les lois de comportement mécanique d'un matériau s'écoulant librement sur une surface plane. Nous décrivons l'écoulement en coordonnées cylindriques $(0,r,\theta,z)$. Le cylindre utilisé pour l'essai d'étalement est représenté dans ce repère sur la figure 6-6 :

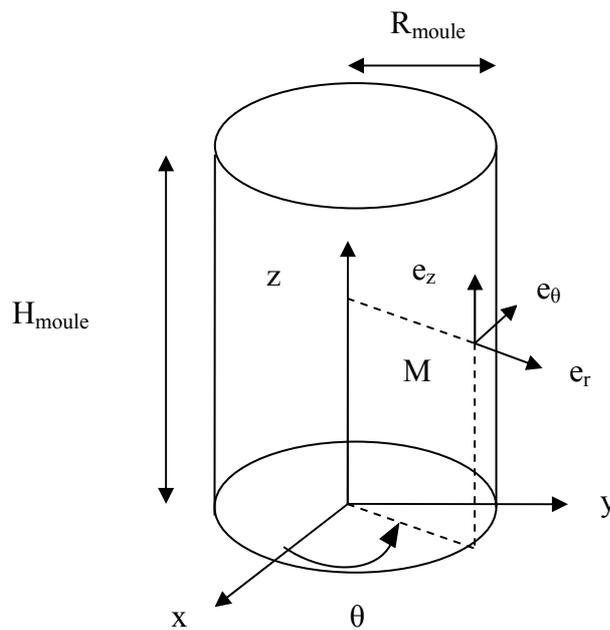


Figure 6-6. Forme initiale du cylindre contenant le matériau avant l'essai et représentation du repère en coordonnées cylindriques.

Si nous considérons un essai d'étalement-affaissement, la symétrie du problème implique qu'il n'y a pas de composante tangentielle suivant le vecteur vitesse V_θ , et que les variables ne dépendent pas de θ .

Ainsi, le tenseur des taux de déformations s'écrit :

$$\underline{\underline{D}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial V_r}{\partial r} & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right) \\ 0 & \frac{V_r}{r} & 0 \\ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right) & 0 & \frac{\partial V_z}{\partial z} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} e_{rr} & e_{r\theta} & e_{rz} \\ e_{\theta r} & e_{\theta\theta} & e_{\theta z} \\ e_{zr} & e_{z\theta} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (6-1)$$

Le critère de Von Mises est utilisé afin de considérer le problème en trois dimensions :

$$\underline{\underline{D}} = 0 \Leftrightarrow \sqrt{-\sigma_{II}} < \tau_c \quad (6-2)$$

Avec σ_{II} le deuxième invariant du tenseur des contraintes. Au-delà du seuil de mise en écoulement, l'équation constitutive s'écrit sous la forme :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} = -p\underline{\underline{I}} + \frac{\tau_c}{\sqrt{-D_{II}}} \underline{\underline{D}} \quad (6-3)$$

Avec D_{II} le deuxième invariant du tenseur des déformations ; $\underline{\underline{\tau}}$ correspond à la partie déviatorique du tenseur des contraintes ; $\underline{\underline{I}}$ est le tenseur identité et p la pression hydrostatique.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les travaux de la littérature montrent que les cas limites d'affaissement et d'étalement correspondent respectivement à un régime d'écoulement élongationnel et de cisaillement pur [60]. Nous proposons dans un premier temps de rappeler ces solutions. Notons qu'elles ont été établies en négligeant les effets d'inertie et de viscosité des suspensions, en plus des effets de tension de surface.

6.2.2 Affaissement : écoulement élongationnel

Un écoulement élongationnel est caractérisé par une variation de la contrainte dans la direction radiale négligeable, comparé aux variations verticales. La contrainte résultante provient du poids du matériau au-dessus et est égale à $-\rho g(H - z)e_z$, à une hauteur z dans le matériau. Nous souhaitons exprimer le tenseur des contraintes en considérant en première hypothèse une hauteur de l'échantillon prise égale à $h_0 + h(R_0)$.

La pression p , pour $z = 0$, s'écrit :

$$p = -\frac{\text{tr } \underline{\underline{\sigma}}}{3} = -\frac{\rho g(h_0 + h(R_0))}{3} \quad (6-4)$$

Avec :

$$\underline{\underline{\tau}} = \text{dev } \underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{\sigma}} - \frac{1}{3}\text{tr}(\underline{\underline{\sigma}}) \quad (6-5)$$

Donc :

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3}\rho g(h_0 + h(R_0)) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}\rho g(h_0 + h(R_0)) & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3}\rho g(h_0 + h(R_0)) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} e_{rr} & e_{r\theta} & e_{rz} \\ e_{\theta r} & e_{\theta\theta} & e_{\theta z} \\ e_{zr} & e_{z\theta} & e_{zz} \end{pmatrix} \quad (6-6)$$

Dans les directions tangentielles et radiales, la contrainte est nulle et avec l'équation (6-3), nous pouvons écrire :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\frac{\rho g(h_0 + h(R_0))}{3} \underline{\underline{I}} + \frac{\rho g(h_0 + h(R_0))}{3} (e_{rr} + e_{\theta\theta} - 2e_{zz}) \quad (6-7)$$

Le premier terme correspond au tenseur identité et le second correspond au deuxième invariant du tenseur des contraintes qui peut également s'écrire :

$$\sigma_{II} = -\frac{1}{3}(\rho g(h_0 + h(R_0)))^2 \quad (6-8)$$

Si l'échantillon est soumis à un écoulement élongationnel, selon le critère de Von Mises de l'équation (6-2), l'équation permettant d'évaluer le seuil de mise en écoulement est :

$$\tau_c = \frac{\rho g(h_0 + h(R_0))}{\sqrt{3}} \quad (6-9)$$

Avec ρ la masse volumique, g la constante de gravité et $h = h_0 + h(R_0)$ la hauteur finale de la zone au centre de la galette formée à l'arrêt de l'étalement. Cette solution a été établie par Roussel et al. [60] et est reprise dans [48]. Nous discuterons par la suite si la hauteur caractéristique de la zone centrale, conforme à la solution d'un écoulement élongationnel, est h_0 ou $h_0 + h(R_0)$.

6.2.3 Étalement : écoulement de cisaillement pur

Dans le cas où l'échantillon est soumis à un écoulement cisaillement pur, la vitesse radiale est beaucoup plus importante que la vitesse verticale ($v_z \ll v_r$), les variations de l'écoulement selon la direction verticale sont beaucoup plus rapide que radialement ($\partial/\partial r \ll \partial/\partial z$). Cela correspond à une approche de lubrification [60], et dans ce cas, l'expression du tenseur des déformations s'écrit :

$$\underline{D} = \frac{1}{2} \frac{\partial V_r}{\partial z} (e_{rz} + e_{zr}) \quad (6-10)$$

Aussi, seule la composante des contraintes τ_{rz} est non nulle en $z=0$, et suivant les équations (6-3) et (6-10), les équations de conservation du mouvement s'écrivent alors :

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} ; 0 = -\rho g - \frac{\partial p}{\partial z} \quad (6-11)$$

Nous présentons sur la figure 6-7 l'équilibre de tranches en considérant le matériau à l'arrêt de l'écoulement :

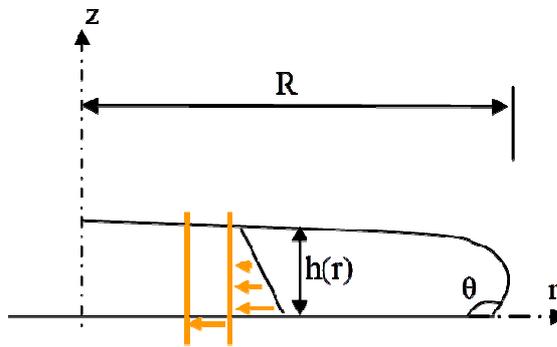


Figure 6-7. Schéma de l'équilibre de tranches à l'arrêt de l'écoulement.

La composante des contraintes est égale à la contrainte de mise en écoulement τ_c ($\tau_{rz}(0) \rightarrow \tau_c$) et à partir des équations du mouvement, nous pouvons écrire :

$$\tau_c = \rho g h \frac{dh}{dr} \quad (6-12)$$

En considérant la condition limite $h(R) = 0$ et en intégrant l'équation (6-12), $h(r)$ s'exprime :

$$h(r) = \left(\frac{2\tau_c(R-r)}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (6-13)$$

Le volume de matériau s'écoulant $V_{cisailé}$ peut être calculé selon l'intégrale :

$$V_{cisailé} = \int_{R_0}^R 2\pi r h(r) dr \quad (6-14)$$

Avec R_0 le rayon de la zone centrale. En insérant l'expression de $h(r)$ dans l'intégrale, l'expression du volume étalé s'écrit :

$$V_{\text{cisailé}} = 2\pi \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} \frac{4}{15} (R - R_0)^{5/2} + 2\pi \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} \frac{2}{3} R_0 (R - R_0)^{3/2} \quad (6-15)$$

Dans le cas où tout le volume d'échantillon subit un écoulement de cisaillement pur, alors $R_0 \rightarrow 0$, et :

$$V_{\text{cisailé}} = 2\pi \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} \frac{4}{15} R^{5/2} \quad (6-16)$$

Et le seuil s'écrit selon l'équation suivante (6-17) :

$$\tau_c = \frac{225 \rho g}{128 \pi^2 R^5} V_{\text{cisailé}}^2 \quad (6-17)$$

Cette relation est celle obtenue par Roussel et al. [60]. Le seuil de mise en écoulement évalué avec l'équation (6-17) sera comparé aux modèles développés dans les sections suivantes.

6.3 Modèles analytiques développés

Les solutions des deux régimes limites d'écoulement permettant d'évaluer le seuil de mise en écoulement du fluide testé ont été rappelées dans la partie 6.2. Les limites d'utilisation de ces méthodes, en plus de s'affranchir des effets de tension de surface, d'inertie et de viscosité, sont traduites par des recommandations vis-à-vis des volumes d'échantillon à utiliser pour éviter une erreur trop importante sur l'estimation du seuil. Afin de généraliser le dépouillement de tels essais, nous souhaitons proposer un nouveau modèle intégrant le régime intermédiaire mis en évidence précédemment, et basé sur la typologie d'écoulement décrite par la figure 6-3. Celle-ci tient compte d'une zone centrale en élongation, et d'une zone périphérique où l'échantillon est soumis à du cisaillement.

6.3.1 Modèle d'évaluation de seuil

6.3.1.1 Equation

Le volume initial est la somme de la partie cisailée plus la zone centrale:

$$V_0 = V_{cisailée} + \pi R_0^2 (h_0 + h(R_0)) \quad (6-18)$$

Avec V_0 le volume initial de matériau équivalent au volume du moule utilisé. R_0 correspond au rayon caractéristique de la zone centrale. La valeur de R_0 peut être différente du rayon du moule, comme nous l'avons montré, et nécessite d'être mesurée. Nous discuterons dans la section 6.3.1.3 de l'influence de la valeur de R_0 .

En intégrant l'équation (6-15) dans l'équation (6-18), nous obtenons :

$$0 = \left[\frac{8\pi}{15} (R - R_0)^{\frac{5}{2}} + \frac{4\pi}{3} R_0 (R - R_0)^{\frac{3}{2}} \right] \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} + \pi R_0^2 (h(R_0) + h_0) - V_0 \quad (6-19)$$

Alors le seuil peut être calculé selon :

$$\left(\frac{V_0 - \pi R_0^2 (h(R_0) + h_0)}{\left[\frac{8\pi}{15} (R - R_0)^{\frac{5}{2}} + \frac{4\pi}{3} R_0 (R - R_0)^{\frac{3}{2}} \right]} \right)^2 \frac{\rho g}{2} = \tau_c \quad (6-20)$$

En mesurant R_0 , R et la hauteur au centre $h_0 + h(R_0)$, nous pouvons évaluer la contrainte seuil de mise en écoulement avec cette solution (6-20).

6.3.1.2 Résultats

Nous comparons sur la figure 6-8 les valeurs de seuil des dispersions de Carbopol[®] calculées selon les équations (6-20) et (6-17) aux valeurs de références obtenues par ajustement du modèle d'Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement de ces mêmes dispersions.

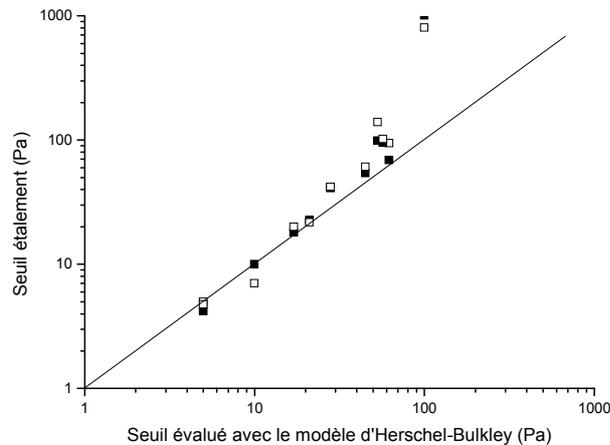


Figure 6-8. Seuil calculé avec le modèle de l'équation (6-20) ■ et le modèle de Roussel et al.[60] équation (6-17) □ en fonction du seuil calculé en adaptant le modèle d'Herschel-Bulkley à partir des courbes contraintes-taux de cisaillement. Dispersion de Carbopol[®].

Les deux solutions sont proches l'une de l'autre. Nous observons que le modèle proposé (équation (6-20)) sous-estime légèrement les valeurs de seuil en comparaison du modèle de Roussel et al. [60] (équation (6-17)).

Ce premier modèle est donc une alternative pour l'évaluation du seuil. Dans le but d'affiner cette première évaluation, il est nécessaire de mieux distinguer les différents régimes d'écoulement dans le but d'affiner cette première évaluation.

6.3.1.3 Influence de la mesure du rayon de la zone centrale

En utilisant le modèle proposé et aboutissant à l'équation (6-20), nous nous intéressons à la valeur du rayon de la zone centrale pour le calcul du seuil. Comme nous l'avons évoqué, deux cas sont possibles. Le premier nécessite la mesure du rayon de la zone centrale à l'arrêt de l'étalement (R_0 mesuré). Dans le deuxième cas, nous utilisons la valeur

du rayon du cylindre utilisé ($R_0 = R_{moule}$) qui permet de s'affranchir de cette mesure. Nous présentons sur la figure 6-9 les seuils calculés en considérant ces deux cas :

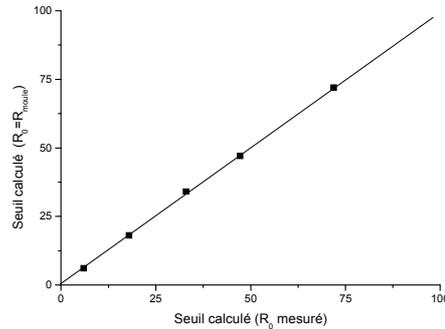


Figure 6-9. Comparaison des seuils de mise en écoulement évalués en considérant deux valeurs de rayon $R_0=R_{moule}$ et R_0 mesuré

Nous n'observons pas de différences significatives entre les seuils calculés avec les deux valeurs de R_0 . Par conséquent, il peut être suffisant de considérer seulement que $R_0 = R_{moule}$, la mesure de R_0 étant par ailleurs délicate. Cette valeur est également celle utilisée par Clayton et al. [62].

6.3.2 Hauteur mesurée et hauteur calculée

L'écoulement de la partie centrale peut être décomposé en deux parties (figure 6-3), alors en remplaçant r par R_0 dans l'équation (6-13) dans le cas des conditions limites, nous obtenons la valeur de $h(R_0)$:

$$h(R_0) = \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} (R - R_0)^{1/2} \quad (6-21)$$

En considérant par ailleurs que seul l'écoulement du « chapeau » est conforme à la solution d'un écoulement élongationnel, avec l'hypothèse de Coussot [29] :

$$h_0 = \frac{\sqrt{3} \tau_c}{\rho g} \quad (6-22)$$

Nous obtenons alors une expression de la hauteur centrale h :

$$h = (h_0 + h(R_0)) = \frac{\sqrt{3} \tau_c}{\rho g} + \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} (R - R_0)^{1/2} \quad (6-23)$$

Nous comparons sur la figure 6-10 la hauteur calculée selon l'équation (6-23) et selon l'équation (6-24) traduisant l'écoulement de toute la partie centrale conforme à la solution élongationnelle :

$$(h_0 + h(R_0)) = \tau_c \frac{\sqrt{3}}{\rho g} \quad (6-24)$$

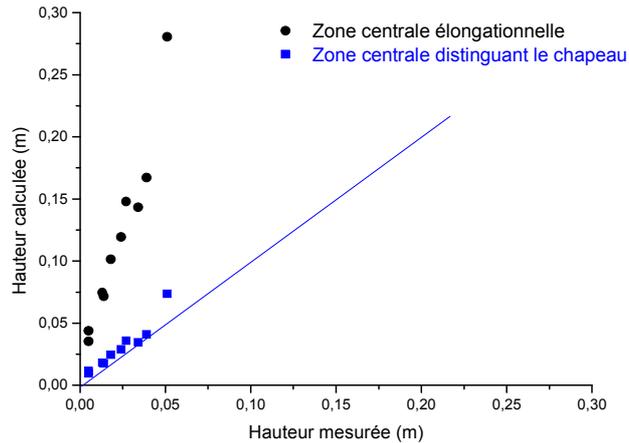


Figure 6-10. Hauteur calculée à l'arrêt de l'étalement selon deux hypothèses : partie centrale élongationnelle (●) : équation (6-24) ; distinction de la zone centrale : (■) : équation (6-23) en fonction de la hauteur mesurée au centre de la galette. Dispersions de Carbopol®.

Nous observons une hauteur calculée qui n'est pas en accord avec la hauteur mesurée (symboles pleins) dans le cas où toute la partie centrale est élongationnelle. En considérant une distinction au sein de la zone centrale, les résultats montrent la même tendance entre l'expérience et le modèle (symboles creux). L'écoulement de la zone centrale peut alors être considéré comme une combinaison d'une zone inférieure caractérisée par l'équilibre de tranches et une zone supérieure caractérisée par le chapeau dont le seuil est conforme à la solution d'un écoulement élongationnel. Il subsiste néanmoins un écart entre les valeurs mesurées et calculées. Ceci s'explique par la difficulté de mesurer précisément la hauteur de l'échantillon à l'arrêt de l'écoulement. La hauteur mesurée reste directement liée à la proportion de volume subissant un écoulement élongationnel. Le point de coordonnées (0,050 ; 0,73) ne donne pas la même corrélation, le seuil de cette dispersion est de 263 Pa lorsqu'il est évalué avec notre modèle. Cet écart s'explique vraisemblablement par le fait qu'ici l'échantillon n'a subi principalement qu'un affaissement.

6.3.3 Modèle retenu

Sur la base du résultat précédent, nous proposons une amélioration du premier modèle en portant une attention particulière au comportement de la partie centrale.

Le volume initial de matériau correspond à :

$$V_0 = V_{\text{cisailé}} + \pi R_0^2 (h_0 + h(R_0)) \quad (6-25)$$

Nous distinguons ensuite le comportement de la zone centrale. En dessous de la partie de matériau de hauteur h_0 , en forme de chapeau, nous considérons que le matériau répond à la condition limite de la zone périphérique en cisaillement et donc que $h(R_0)$ peut s'écrire suivant la condition d'équilibre de tranche:

$$h(R_0) = \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} (R - R_0)^{1/2} \quad (6-26)$$

Alors l'analyse amène à considérer l'hypothèse suivante : la zone centrale est une combinaison d'une zone inférieure caractérisée par l'équilibre de tranches et une zone supérieure caractérisée par un chapeau dont le seuil est conforme à la solution d'un écoulement élongationnel. En combinant les équations (6-26) (6-19) (6-22), nous avons :

$$0 = \left[\frac{8\pi}{15} (R - R_0)^{\frac{5}{2}} + \frac{4\pi}{3} R_0 (R - R_0)^{\frac{3}{2}} + \pi R_0^2 (R - R_0)^{\frac{1}{2}} \right] \sqrt{\frac{2\tau_c}{\rho g}} + \pi R_0^2 \sqrt{3} \frac{\tau_c}{\rho g} - V_0 \quad (6-27)$$

Nous exprimons l'équation (6-27) selon un polynôme du second degré :

$$0 = a\tau_c + b\tau_c^{1/2} + c \quad (6-28)$$

La contrainte seuil de mise en écoulement est la racine positive de l'équation (6-28) et s'écrit:

$$\tau_c = \left(\frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \right)^2 \quad (6-29)$$

Avec :

$$a = \frac{\pi R_0^2 \sqrt{3}}{\rho g} \quad (6-30)$$

$$b = \left[\frac{8\pi}{15} (R - R_0)^{\frac{5}{2}} + \frac{4\pi}{3} R_0 (R - R_0)^{\frac{3}{2}} + \pi R_0^2 (R - R_0)^{\frac{1}{2}} \right] \sqrt{\frac{2}{\rho g}} \quad (6-31)$$

$$c = -V_0 \quad (6-32)$$

Nous comparons les seuils calculés avec notre modèle et le modèle de Roussel (équation (6-17)) en fonction des seuils références évalués en ajustant le modèle d'Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement obtenues en rhéométrie plan/plan (figure 6-11) :

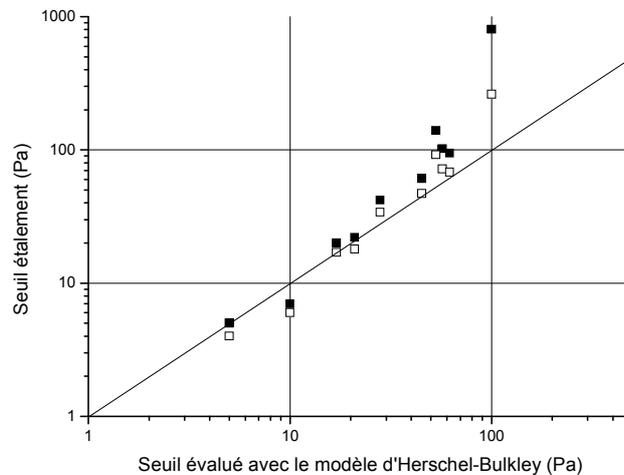


Figure 6-11. Seuil calculé selon la racine positive de l'équation (6-27) (□) et seuil calculé avec le modèle de Roussel (équation (6-17)) (■) en fonction du seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley. Dispersions de Carbopol®.

Nous observons une évaluation plus basse du seuil avec notre modèle en comparaison à la solution de Roussel et al. [60]. Les valeurs ainsi obtenues sont en bonne corrélation avec les valeurs de référence, en particulier pour les dispersions de Carbopol® présentant des seuils compris entre 18 et 80 Pa, ce qui correspond à des formes intermédiaires à l'arrêt de l'écoulement. Ainsi, dans le régime intermédiaire entre l'étalement et l'affaissement, le modèle proposé, qui tient compte de la typologie réelle de l'écoulement fournit une évaluation plus précise du seuil de mise en écoulement. En dessous de 18 Pa, le matériau est étalé et la hauteur du chapeau est faible : la solution de Roussel et al. [60] semble la mieux adaptée. Au-delà de 100 Pa, on tend vraisemblablement vers une solution associée à un affaissement.

Dans la suite de ce chapitre, le modèle développé est testé sur des suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium.

6.4 Application aux suspensions de sulfate de calcium

6.4.1 Masse volumique

Une suspension concentrée adjuvantée est caractérisée en sortie de malaxage par une masse volumique apparente. Nous présentons sur la figure 6-12 un exemple d'évolution de la masse volumique apparente en fonction du dosage pour les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP9 et le PCP10 :

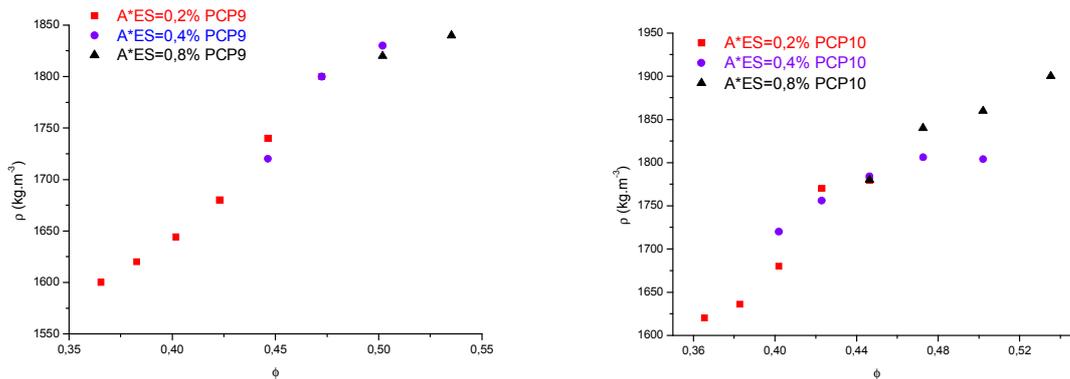


Figure 6-12. Masse volumique en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP9 et le PCP10.

L'augmentation de la masse volumique apparaît proportionnelle à la fraction volumique solide. Nous montrons ainsi que l'emploi des PCP permet de formuler des suspensions de masses volumiques importantes.

6.4.2 Hauteurs au centre de l'échantillon

Nous nous intéressons dans un premier temps aux hauteurs au centre des « galettes » suite aux essais d'étalement réalisés sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. Nous présentons sur la figure 6-13 les hauteurs mesurées expérimentalement en fonction des hauteurs calculées selon l'équation (6-23) :

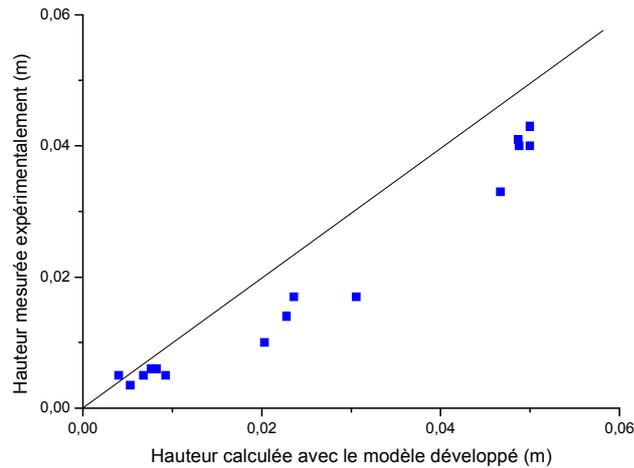


Figure 6-13. Hauteur mesurée au centre de la galette en fonction de la hauteur calculée de suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées.

Nous observons une hauteur mesurée expérimentalement inférieure à la hauteur calculée. La corrélation est moins bonne que pour les dispersions de Carbopol[®] (figure 6-10). Nous attribuons cette erreur à l'incertitude relative de mesure expérimentale ainsi qu'à la nature granulaire des suspensions concentrées. De plus, l'effet tensio-actif de l'adjuvant perturbe sans doute l'équilibre en bord de galette et affecte donc potentiellement la hauteur au centre.

6.4.3 Seuil calculé avec le modèle développé

Nous comparons les valeurs de seuil estimées avec notre modèle issue de la résolution de l'équation (6-29) avec le seuil calculé suivant l'équation (6-17) du modèle de Roussel et al. [60] :

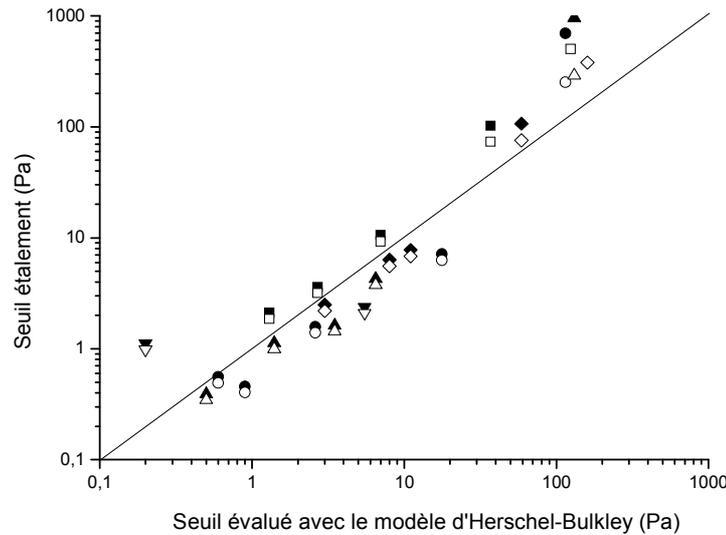


Figure 6-14. Seuil calculé selon notre modèle (équation (6-27) (\square) et seuil calculé avec le modèle de Roussel (équation (6-17) (\blacksquare)) en fonction du seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley adapté sur les courbes contrainte-taux de cisaillement. Suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium.

Nous observons une bonne corrélation entre les valeurs évaluées par notre modèle et les valeurs de référence. Les écarts notés s'expliquent par les difficultés de mesurer précisément les différentes dimensions du volume étalé. On note également une valeur de seuil plus basse pour notre modèle en comparaison au modèle de Roussel et al [60]. Cette valeur plus basse tend vers une meilleure corrélation pour des seuils supérieurs à 20 Pa, domaine dans lequel le modèle semble le plus adapté. Il est alors possible d'évaluer distinctement l'effet de l'adjuvant sur le seuil de mise en écoulement rapidement et via ce test simple en utilisant notre modèle.

6.4.4 Viscosité et écoulement au cône de Marsh

Les analyses de l'évolution des paramètres rhéologiques des suspensions concentrées étudiées dans la partie 5.2.7, en fonction de la nature de l'adjuvant et de son dosage nous a permis de constater qu'un lien semble exister entre le seuil et la consistance.

Nous cherchons donc à évaluer le lien entre la composante plastique du comportement rhéologique des suspensions et la composante visqueuse en ayant recours à une rhéométrie rustique.

L'essai d'étalement est adapté à la mesure du seuil de mise en écoulement. Nous avons choisi, dans ce chapitre, d'évaluer la viscosité des suspensions concentrées adjuvantées à l'aide du cône de Marsh, essai qui comme le test d'étalement, est simple de mise en œuvre. Les valeurs de viscosité ainsi évaluées sont comparées à celles obtenues par une courbe d'écoulement pour une vitesse de cisaillement équivalente. Rappelons que le principe de cet essai consiste à mesurer le temps de vidange d'un volume de suspension à travers un ajutage. La géométrie du cône utilisé est décrite dans la section 2.2.5.2.

6.4.4.1 Temps d'écoulement

Nous présentons sur la figure 6-15 les temps de vidange en fonction des fractions volumiques solides pour des suspensions adjuvantées avec le PCP4, le PCP10 et le PCP9 :

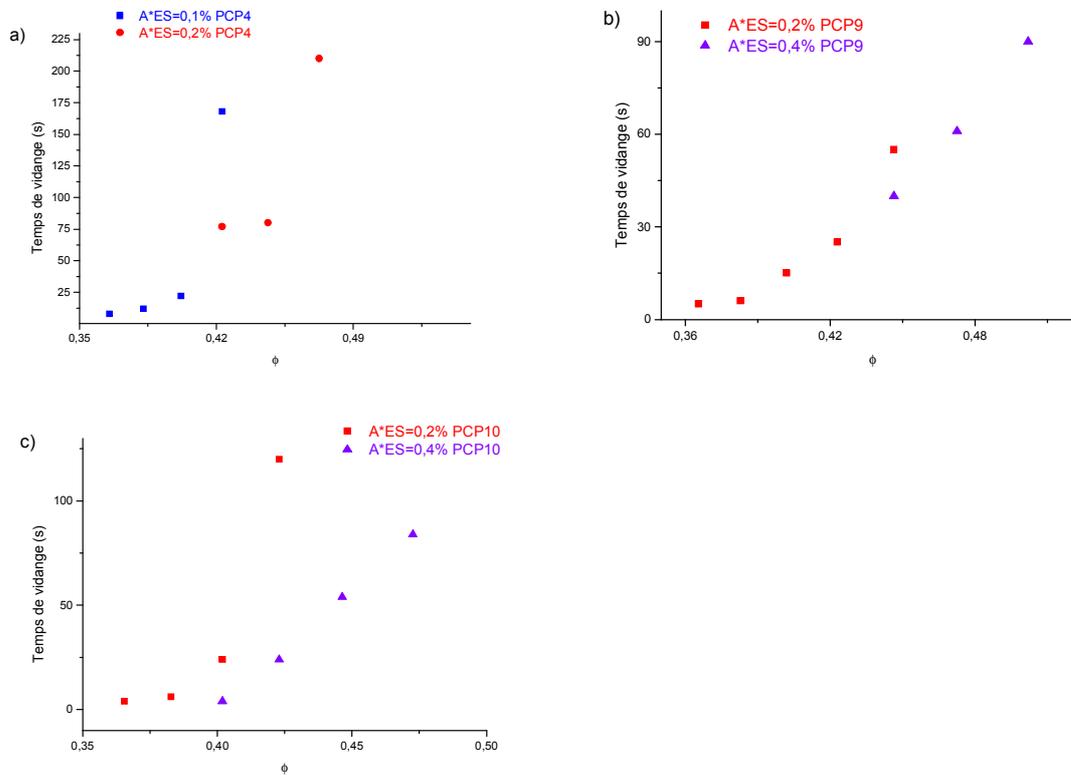


Figure 6-15. Temps de vidange en fonction de la fraction volumique solide ϕ . Suspensions de sulfate de calcium adjuvantées. a) PCP4; b) PCP10; c) PCP9. A*ES = 0,1%; 0,2%; 0,4%.

Nous observons une augmentation du temps de vidange en fonction de la fraction volumique solide. Cette augmentation est globalement linéaire avec l'augmentation de la fraction volumique solide jusqu'à une valeur limite où l'écoulement diminue brutalement ou n'est plus possible.

6.4.4.2 Viscosité apparente en géométrie plan-plan

Nous avons étudié l'évolution de la viscosité sous sollicitation en écoulement selon la procédure décrite au paragraphe 3.2.1. Les résultats présentés sur la figure 6-16 sont ceux obtenus lors de la rampe en taux de cisaillement croissant.

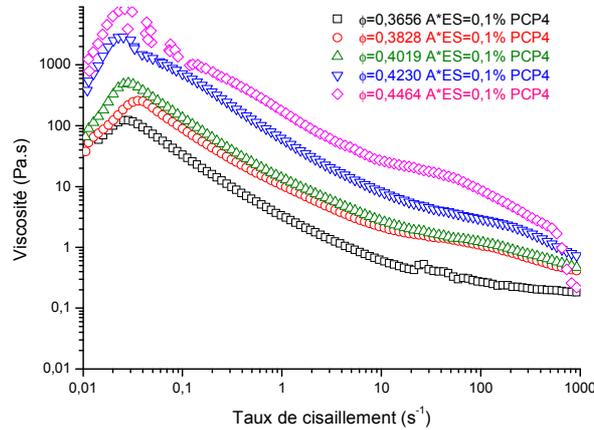


Figure 6-16. Étude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. PCP4.

Nous observons tout d'abord une augmentation de la viscosité correspondant sans doute à la mise en adhérence plateaux/suspension à de faibles taux de cisaillement. Dans cette zone la viscosité apparente augmente jusqu'à un taux de cisaillement de $0,05 \text{ s}^{-1}$ puis l'écoulement commence et nous observons une décroissance linéaire de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement. L'augmentation de la fraction volumique solide tend à décaler les courbes vers des valeurs croissantes de viscosité apparente.

6.4.4.3 Interprétation de la mesure au cône de Marsh

6.4.4.3.a Rappel bibliographique

Dans le cas d'un fluide d'Herschel-Bulkley à l'index d'écoulement unitaire, le calcul de la viscosité plastique en exploitant l'essai au cône de Marsh est possible selon les équations proposées par Roussel et al. [74]. Le temps de vidange, noté t_v , est relié aux paramètres suivants : μ_p est la viscosité plastique, ρ la masse volumique, τ_c la contrainte seuil de mise en écoulement défini par une loi de type Bingham (fluide d'Herschel-Bulkley avec un index d'écoulement unitaire), et à deux coefficients a_v et b_v dépendant de la géométrie du cône suivant la relation :

$$t_v = \frac{a_v \mu_p}{\rho - b_v \tau_c} \quad (6-33)$$

Les coefficients a_v et b_v sont calculés suivant la géométrie du cône utilisé (équations (6-34) et (6-35)):

$$a_v = \frac{8V \tan(\alpha)(3h(H_0 \tan(\alpha) + r^3) + H_0 r(H_0^2 \tan^2(\alpha) + 3H_0 r \tan(\alpha) + 3r^2))}{(3\pi r^3 \tan(\alpha) gr(h + H_0))(H_0 \tan(\alpha) + r)^3} \quad (6-34)$$

$$b_v = \frac{\pi r^3 (8r \ln(H_0 \tan \alpha + r) - 8r \ln(r) + 8h \tan \alpha)}{3\pi r^3 \tan \alpha gr(h + H_0)} \quad (6-35)$$

Roussel et al. [74] notent qu'il est difficile d'utiliser ce test dans le cas de suspensions au seuil supérieur à 50 Pa. L'analyse de la vidange du cône de Marsh en présence de fluide d'Herschel-Bulkley a été proposée par Nguyen et al. [72]. Cette étude se base principalement sur l'estimation de la vitesse moyenne du fluide en sortie d'ajutage. Les travaux de Nguyen et al.[72] conduisent à un système d'équations relativement complexes qui sont difficilement exploitables en condition d'essai in situ. Dans un souci pratique, nous proposons par la suite une approche simplifiée pour évaluer la viscosité d'une suspension concentrée avec l'essai au cône de Marsh.

6.4.4.3.b Calcul de viscosité proposé

Cette approche s'appuie principalement sur les travaux de Frunz et al. [120] et sur le fait que l'écoulement du fluide dans l'ajutage est conforme à un écoulement de Poiseuille.

Le débit mesuré Q est calculé selon la relation (6-36) :

$$Q = \frac{V}{t_v} \quad (6-36)$$

Nous évaluons donc un débit moyen à partir de l'équation (6-36). En réalité, le débit est variable au cours de l'écoulement, mais le temps de vidange mesuré est caractéristique du temps total d'écoulement de la suspension concentrée. La différence de pression est également variable à chaque instant. L'hypothèse retenue est que la différence de pression est évaluée à la moitié de la hauteur initiale du fluide dans le réservoir, notée H_0 . Alors, la différence de pression « moyenne », notée ΔP , entre le début et la fin de l'écoulement s'écrit :

$$\Delta P = \frac{\rho g H_0}{2} \quad (6-37)$$

La contrainte de cisaillement dans l'ajutage, notée σ_r , est alors exprimée par [120] :

$$\sigma_r = \frac{\Delta P}{2h} r \quad (6-38)$$

Sachant que le taux de cisaillement dans l'ajutage, noté $\dot{\gamma}_r$, est calculé en fonction du débit suivant l'équation (6-39), en assumant un comportement newtonien :

$$\dot{\gamma}_r = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (6-39)$$

Nous pouvons alors évaluer une viscosité apparente de la suspension en combinant les équations (6-38) et (6-39) :

$$\eta = \frac{\sigma_r}{\dot{\gamma}_r} \quad (6-40)$$

Les résultats proposés sur la figure 6-15 des temps de vidanges sont donc transposés en viscosité apparente en utilisant l'équation (6-40). Nous présentons sur la figure 6-17 l'évolution de la viscosité apparente en fonction des fractions volumiques solides :

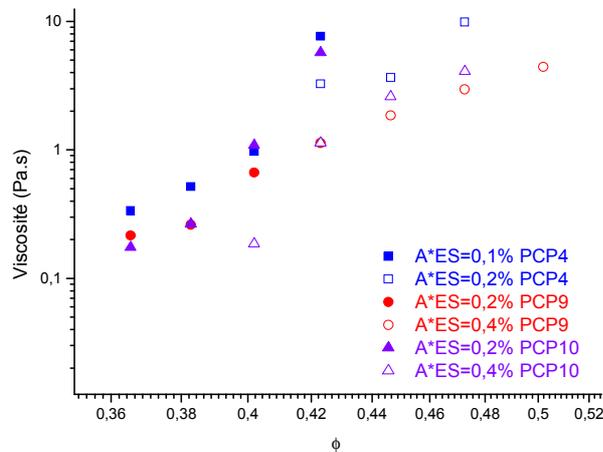


Figure 6-17. Viscosité apparente en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées avec les PCP4, PCP9 et PCP10.

Les valeurs de viscosité montrent une croissance en fonction de l'augmentation de la fraction volumique solide. Nous allons comparer ces valeurs de viscosité apparente à celles évaluées en rhéométrie plan-plan.

6.4.4.4 Comparaison des valeurs de viscosité

Nous comparons dans cette section les valeurs de viscosité apparentes calculées avec les essais au cône de Marsh selon notre solution et la solution de Roussel et al. [74] et la viscosité apparente évaluée au rhéomètre plan-plan à la valeur de taux de cisaillement calculé selon l'équation (6-39). La comparaison des valeurs de viscosité pour les suspensions concentrées adjuvantées avec les trois adjuvants PCP4 PCP9 et PCP10 est présentée sur la figure 6-18. Notons que les valeurs de vitesses de cisaillement obtenues au cône de Marsh varient entre 30 et 500 s⁻¹ selon les suspensions étudiées.

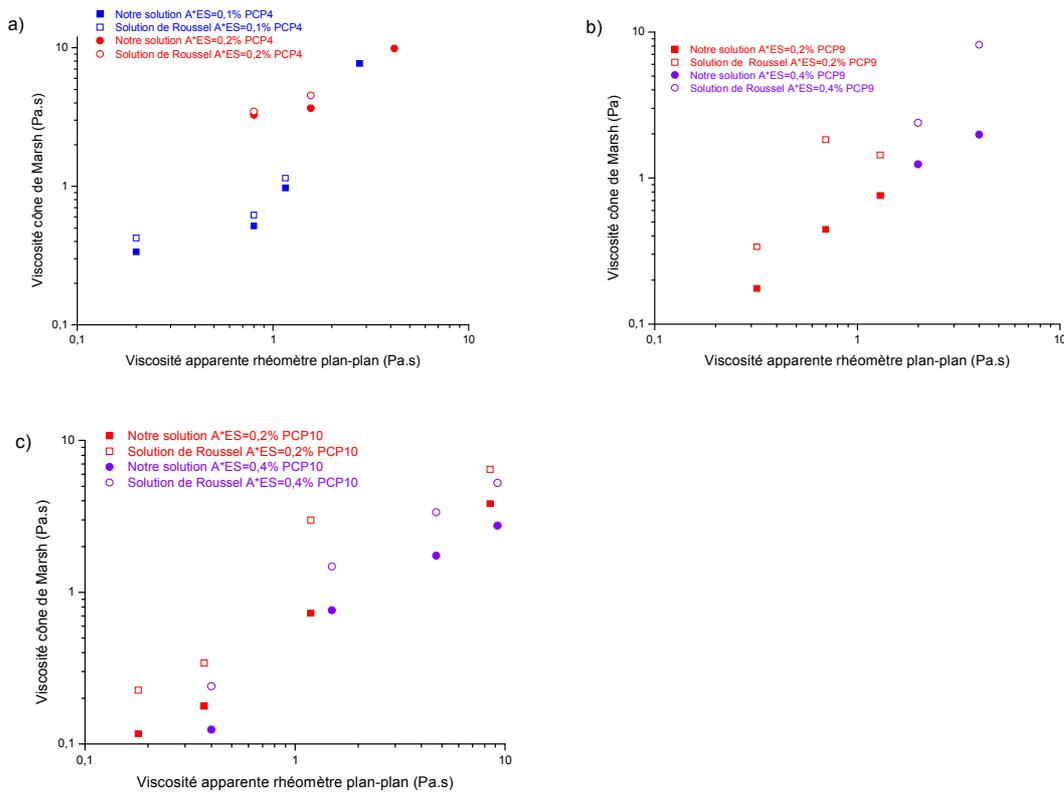


Figure 6-18. Viscosité apparente évaluée au cône de Marsh (symboles pleins : notre solution; symboles creux : solution de Roussel et al. [74]) en fonction de la viscosité apparente évaluée au rhéomètre plan-plan. a) PCP4; b) PCP9; c) PCP10.

La validité de l'évaluation de la viscosité apparente avec le cône de Marsh proposée dans la section 6.4.4.3.b est ici relativement bien validée malgré l'utilisation d'hypothèses simplificatrices. Nous observons une bonne corrélation entre les viscosités calculées et les viscosités apparentes évaluées au rhéomètre plan-plan. Le cône de Marsh permet donc de retraduire le comportement visqueux des suspensions concentrées étudiées.

6.4.4.5 Relation viscosité-seuil

Pour clore ce chapitre, nous cherchons à caractériser la relation entre la viscosité de la suspension en écoulement et le seuil de mise en écoulement. Nous étudions la relation de ces deux paramètres rhéologiques car lors de la formulation de liants du génie civil (enduit, béton ciré), il est parfois nécessaire de présenter un faible seuil de mise en écoulement avec une viscosité variable afin d'appliquer le liant sur le support.

Nous nous focalisons sur l'étude de l'influence des trois adjuvants précédemment utilisés sur cette relation viscosité-seuil. Nous avons choisi ces trois adjuvants car l'adjuvant PCP4 est la molécule mère ayant servi à la fabrication des adjuvants PCP9 et PCP10. Par ailleurs, nous avons observé empiriquement une très forte sensibilité des suspensions concentrées aux adjuvants PCP9 et PCP10 lors d'essais préliminaires. Nous présentons sur la figure 6-19 l'évolution de la viscosité apparente en fonction du seuil de mise en écoulement des suspensions concentrées testées :

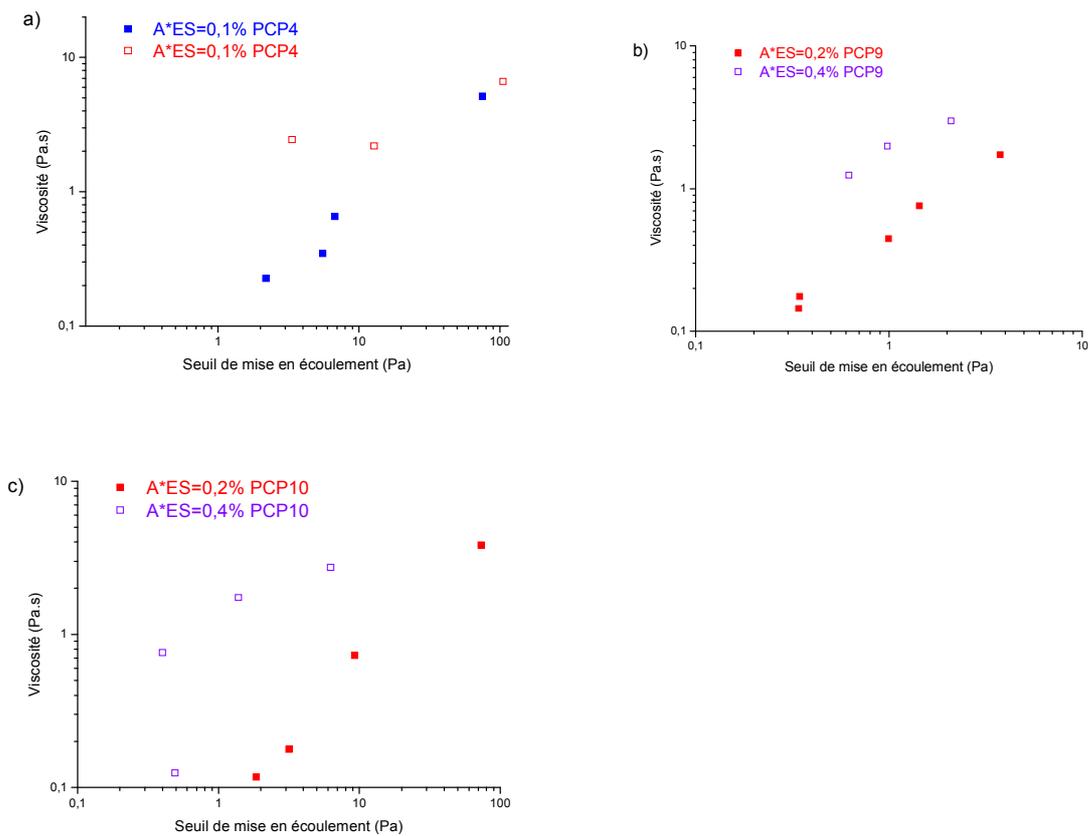


Figure 6-19. Viscosité évaluée au cône de Marsh en fonction du seuil de mise en écoulement. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. a) PCP4; b) PCP9; c) PCP10.

La viscosité d'une suspension concentrée adjuvantée à $A*ES=0,1\%$ en PCP4 est corrélée au seuil selon une loi de puissance. Pour $A*ES=0,2\%$, le seuil est le paramètre le plus sensible. L'adjuvant PCP4 permet donc de formuler des suspensions pour lesquelles la viscosité est dépendante du seuil à faible adjuvantation.

Nous nous intéressons ensuite à la sensibilité des suspensions concentrées avec PCP10 et PCP9. Pour une adjuvantation de $A*ES= 0,1\%$ en PCP9, la corrélation est discutable. En effet, les valeurs de seuil calculées sont très faibles (inférieures à 2 Pa). Dans ce cas, l'adjuvant PCP9 a une forte action sur le seuil et donc sur la viscosité. Nous n'avons pu obtenir des essais cohérents avec des valeurs de seuil plus grandes. Ce résultat confirme bien l'effet drastique du PCP9 sur le seuil et la viscosité des suspensions concentrées de sulfate de calcium. L'action du PCP10 sur le seuil est moins forte. Vu les résultats, la sensibilité des suspensions concentrées est moins forte avec le PCP10 que le PCP9.

La relation viscosité-seuil de mise en écoulement est différente pour chaque adjuvant et chaque dosage d'une suspension concentrée. Nous pouvons donc dire qu'à partir d'un essai d'étalement, il est possible de prédire la viscosité de la suspension dans le cas de suspension concentrée adjuvantées dans certaines limites. Ces limites sont définies par une faible valeur de contrainte seuil, typiquement entre quelques Pa et 50 Pa, dont l'évaluation a été développée dans ce chapitre.

6.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence au début de ce chapitre que l'écoulement sur une surface plane d'un volume fini de fluide à seuil ne conduit pas nécessairement aux cas limites d'étalement et d'affaissement. Il existe un régime intermédiaire pour lequel nous avons développé un modèle analytique qui permet une meilleure estimation du seuil de mise en écoulement, en particulier pour des suspensions présentant un seuil compris entre 10 et 100 Pa. En dehors de cette gamme, les solutions issues de la bibliographie restent pertinentes. Ce modèle a été testé et validé sur des dispersions de Carbopol[®] ainsi que sur des suspensions de sulfate de calcium.

L'exploitation de cette méthode s'avère pertinente sur une plus grande gamme de seuil. La mesure reste donc exploitable quels que soient le type et le dosage en adjuvants et quelle que soit la fraction volumique solide. L'étude du comportement des adjuvants réducteurs de seuils dans le cas des suspensions minérales et granulaires du génie civil est ainsi facilitée. Ce modèle peut être utilisé pour évaluer les effets de superplastifiants PCP sur pâtes de ciment, coulis et suspensions.

Des travaux complémentaires pourront être envisagés à terme afin d'étudier les effets de tension de surface qui conditionnent en partie l'arrêt de l'écoulement.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de la viscosité apparente de suspensions par une analyse simplifiée de l'essai au cône de Marsh. Cette analyse a été validée par la comparaison des résultats à la solution de la littérature [74] et à ceux obtenus par une courbe d'écoulement pour une vitesse de cisaillement équivalente. Ceci nous a permis d'étudier la corrélation entre seuil et viscosité pour des suspensions de sulfate de calcium adjuvantées, en s'intéressant à l'influence de trois superplastifiants PCP. Ainsi, la viscosité de ces suspensions est directement reliée au seuil de mise en écoulement dans les formulations de sulfate de calcium avec des polycarboxylates si elles sont caractérisées par un faible seuil.

Cette contrainte seuil est conditionnée par le pouvoir dispersant des adjuvants et de leur action sur la modification des distances interparticulaires. Nous proposons au chapitre suivant de s'intéresser à l'estimation des distances interparticulaires et à leur modification en fonction des paramètres de formulation (fraction volumique solide, type et quantité d'adjuvant).

Chapitre 7 Modèle d'homogénéisation de comportement rhéologique

Nous avons vu que la nature de l'adjuvant peut conditionner la réponse rhéologique des suspensions concentrées de Kerysten[®] en régime d'écoulement. Des informations complémentaires peuvent être potentiellement obtenues à partir des réponses correspondant au régime visco-élastique linéaire de ces suspensions. Cette approche est abordée dans ce chapitre. Les caractéristiques rhéologiques identifiées par rhéométrie oscillante sur les suspensions concentrées adjuvantées sont exploitées pour construire un modèle reposant sur un principe de grains enrobés par une couche de fluide déformable adsorbée sur leur surface. Ce modèle d'enrobage associé à un principe d'homogénéisation, permet d'évaluer des paramètres géométriques représentatifs du système étudié, tels que la distance interparticulaire et la raideur de la couche adsorbée.

Sommaire

7.1	Étude des propriétés viscoélastiques	199
7.1.1	Définition du domaine linéaire des suspensions concentrées	199
7.1.2	Comparaison des deux géométries	200
7.1.3	Influence de la fraction volumique solide	201
7.1.4	Modélisation des modules élastiques	202
7.1.4.1	Comportement de la couche adsorbée.....	204
7.1.4.2	Paramètre k.....	207
7.2	Modèle d'homogénéisation.....	209
7.2.1	Notion d'enrobage de grains	209
7.2.2	Détermination des distances interparticulaires.....	210
7.2.2.1	Modèle de Flatt.....	210
7.2.2.2	Modèle de Kapur	211
7.2.3	Développement de l'approche du modèle d'homogénéisation	214
7.2.3.1	Développement du modèle.....	214
7.2.3.2	Équations d'homogénéisation	215
7.3	Conclusion.....	220

7.1 Étude des propriétés viscoélastiques

Nous avons présenté au chapitre 5 l'évolution des paramètres rhéologiques des suspensions concentrées adjuvantées caractéristiques du régime d'écoulement. Les paramètres de formulation s'avèrent fortement influents et le lien entre les paramètres caractéristiques de l'adjuvant et les réponses rhéologiques a pu être discuté. Pour compléter ces résultats, nous envisageons ici d'étudier la phase pré-écoulement, en particulier en se focalisant sur le régime visco-élastique linéaire des suspensions concentrées de Kerysten[®]. Les mesures sont réalisées suivant les protocoles expérimentaux développés dans le paragraphe 3.3.

7.1.1 Définition du domaine linéaire des suspensions concentrées

L'exemple d'une suspension concentrée de fraction volumique solide 0,42 pour un dosage en adjuvant PCP4 de $A^*ES=0,1\%$ illustre bien le type de résultats obtenus pour deux géométries d'essais (plan-plan et vane) sur la figure 7-1 :

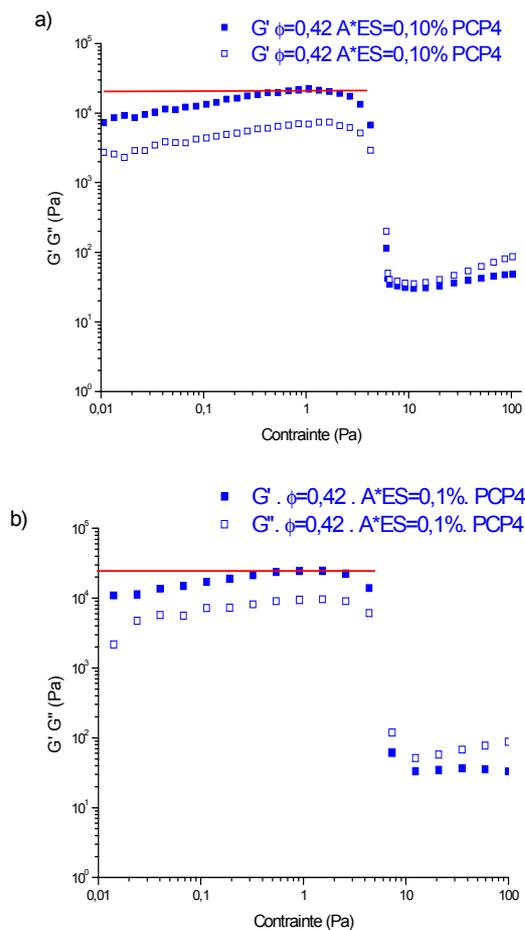


Figure 7-1. G' et G'' d'une suspension concentrée en fonction de la contrainte imposée croissante à fréquence fixe a) géométrie plan-plan rugueuse b) géométrie vane. $\phi=0,42$.

$A*ES=0,1\%$ PCP4.

Nous observons qu'à faibles contraintes, la suspension concentrée se comporte essentiellement comme un matériau élastique ($G' > G''$). Lorsque la contrainte augmente, G' et G'' croissent tout en restant globalement dans les mêmes proportions. Le point de croisement ($G'=G''$) est obtenu à une contrainte donnée que nous identifions ici comme la contrainte seuil. Au-delà, nous observons des valeurs de G'' supérieures à G' , ce qui correspond au régime d'écoulement (comportement de « liquide »). La variation des modules dans ce domaine est difficile à interpréter (régime non linéaire).

Ce type de résultats est typique d'un balayage en contrainte. Nous observons que le même type de réponse est obtenu pour les deux géométries d'essai.

L'exploitation de ces résultats sera conduite de la façon suivante ;

- le seuil de mise en écoulement sera estimé au point de croisement $G' = G''$.
- les valeurs de module exploitées pour la suite du travail correspondent à la valeur caractéristique de la tangente horizontale maximale (figure 7-1) lorsque le plateau de valeurs n'est pas étendu tel qu'observé également à la section 3.3.

7.1.2 Comparaison des deux géométries

Les modules élastiques de suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP4 pour différentes fractions volumiques solides sont évalués dans le domaine linéaire avec une géométrie plan-plan rugueuse et une géométrie vane. Les essais sont réalisés en parallèle afin de pouvoir comparer les résultats. Nous présentons sur la figure 7-2 les modules élastiques en fonction de la fraction volumique solide ϕ suivant la géométrie utilisée :

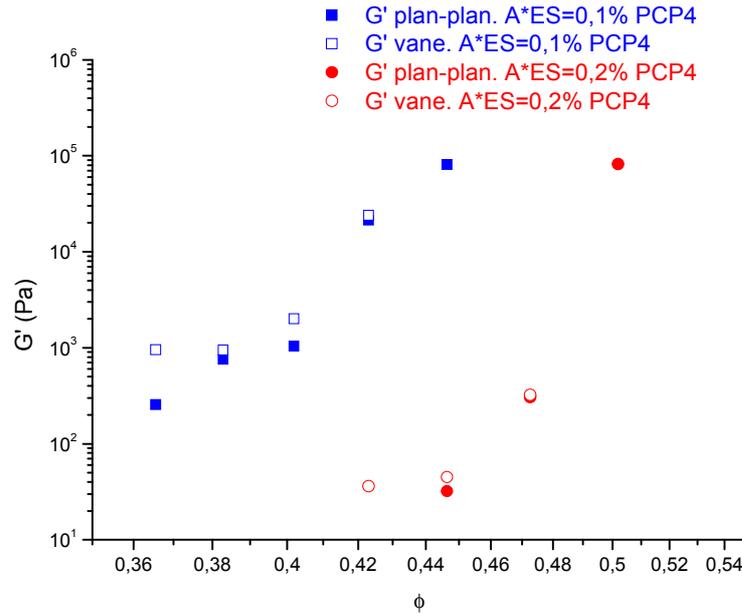


Figure 7-2. G' évalués dans le domaine linéaire en fonction de la fraction volumique solide. Comparaison des géométries utilisées (plan-plan rugueuse et vane). Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. PCP4.

Les valeurs de modules élastiques mesurées parallèlement avec les deux géométries donnent les mêmes tendances (croissance modérée puis forte) en fonction de la fraction volumique solide. Cependant, il est difficile d'assurer la mise en place de l'échantillon pour des fractions volumiques proches de la fraction volumique solide maximale dans le godet du rhéomètre Gemini[®] (géométrie vane). Nous notons également à faible fraction volumique une moins bonne sensibilité du rhéomètre Gemini[®] : les modules élastiques apparaissent similaires avec l'outil vane pour les fractions volumiques de 0,36 et 0,38 alors que nous observons une évolution de ces valeurs avec la géométrie plan-plan.

Sur la base de ces constats, les résultats exploités dans la suite de ce chapitre correspondent donc uniquement à ceux obtenus avec la géométrie plan-plan. Nous rappelons également que l'évaluation des modules est précisée à la section 3.3.1.2.

7.1.3 Influence de la fraction volumique solide

Nous présentons sur la figure 7-3 les modules élastiques de cinq suspensions concentrées adjuvantées à A*ES=0,1% en PCP4 :

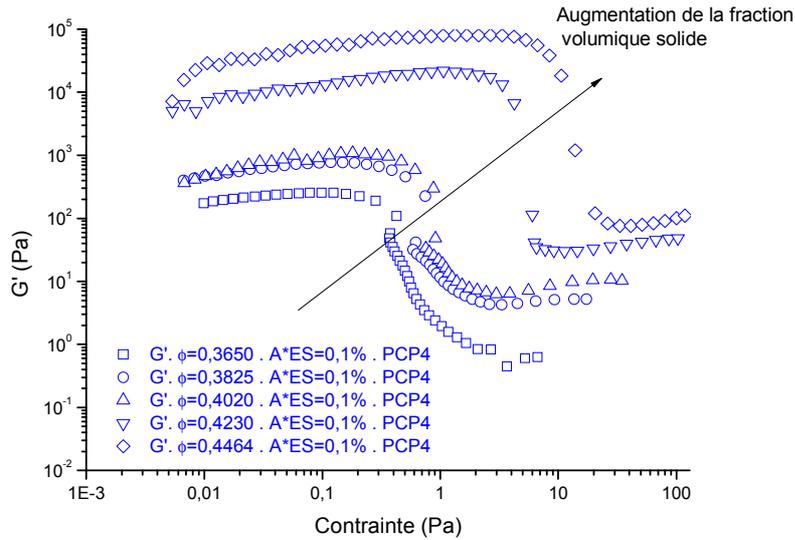


Figure 7-3. G' en fonction de la contrainte oscillatoire croissante. Géométrie plan-plan rugueuse. Suspensions concentrées adjuvantées. $A^*ES=0,1\%$ PCP4.

Nous observons une dépendance des modules élastiques en fonction de la fraction volumique solide. Les contraintes auxquelles sont identifiés les modules élastiques selon leur tangente horizontale sont croissantes avec la fraction volumique solide.

7.1.4 Modélisation des modules élastiques

Nous étudions l'influence des paramètres de formulation sur l'évolution des modules élastiques. Nous modélisons l'évolution des modules élastiques selon l'équation suivante :

$$\frac{G'}{G'_c} = \left(\frac{\phi}{\phi_c}\right)^{[1/k]} \quad (7-1)$$

Nous choisissons d'adimensionner les valeurs de modules élastiques par les valeurs de modules élastiques correspondant à la fraction volumique solide critique. En effet, nous réalisons une analogie consistant à assimiler le comportement des chaînes de PCP à l'effet de ressorts de comportement élastique. À la fraction volumique critique, la compression de ces ressorts est importante. L'évolution du rapport G'/G'_c sera donc caractéristique de la capacité d'assouplissement des ressorts. Nous souhaitons retrouver une constante de raideur du ressort caractéristique de la flexibilité et de l'élasticité des chaînes latérales des PCP.

Il faut préciser que cette analogie n'est cohérente que si la concentration de la suspension est suffisante, ce qui correspond aux domaines (2) et (3) détaillés sur la figure 7-4 et issus des travaux de Napper [121] :

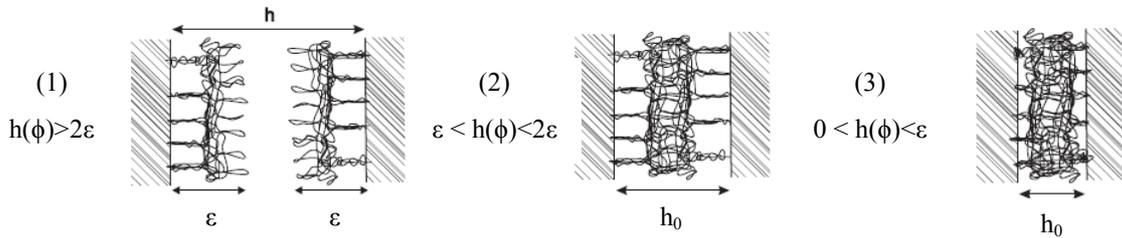


Figure 7-4. Schéma des trois régimes d'interaction dans le cas de deux plans stabilisés de façon stérique : régimes (1) (2) et (3) d'après Napper [121].

Ainsi, on distingue trois régimes qui dépendent de la distance entre les particules et la longueur des segments de polymères :

1) Régime de non interpénétration $2\varepsilon < h(\phi)$: les particules sont éloignées et la distribution de segment du polymère n'est pas affectée.

2) Régime d'interpénétration $\varepsilon < h(\phi) < 2\varepsilon$: les segments de polymère adsorbés pénètrent l'un dans l'autre. En bon solvant, l'énergie libre augmente, donc les particules sont répulsives. En mauvais solvant, l'énergie libre diminue, les particules s'attirent.

(3) Le régime d'interpénétration-compression $0 < h(\phi) < \varepsilon$: les particules sont tellement proches les unes des autres que les couches de polymères sont comprimées, produisant une énergie de répulsion élastique.

Suivant l'équation (7-1), le comportement idéal d'un phénomène de compression-décompression des chaînes en fonction du nombre de grains solides est schématisé sur la figure 7-5 :

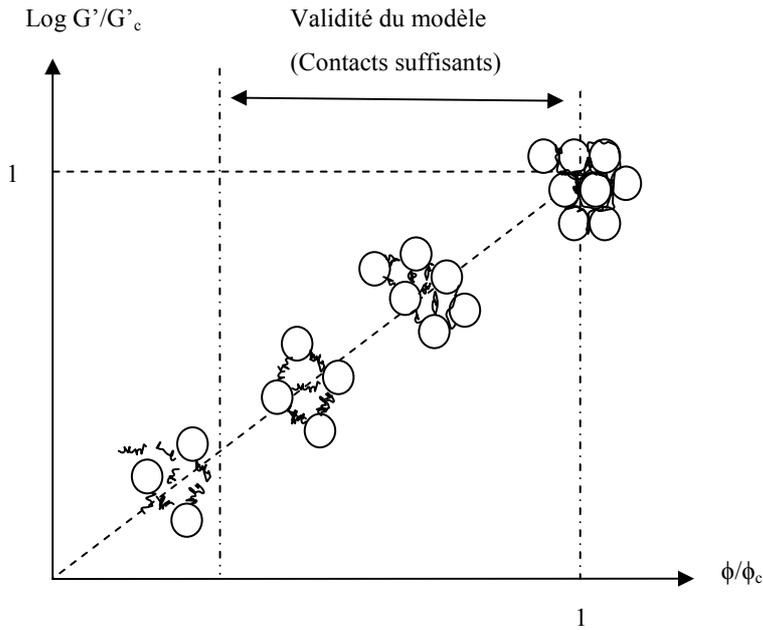


Figure 7-5. Représentation de l'évolution de la rigidité relative de la couche adsorbée en fonction de la fraction volumique relative.

A la fraction volumique solide critique, les chaînes PCP sont fortement comprimées et/ou imbriquées. Ces chaînes se détendent ensuite en fonction d'une diminution de la fraction volumique solide. Le modèle proposé introduit une puissance $[1/k]$, qui est un indicateur de la sensibilité de la variation de module à la variation de fraction volumique solide. La gamme de fractions volumiques, sur laquelle le modèle serait applicable, correspond aux valeurs élevées de fractions volumiques solides, en particulier au-dessus de la fraction volumique de percolation.

7.1.4.1 Comportement de la couche adsorbée

Le modèle proposé est ajusté sur les résultats des mesures de modules élastiques afin d'évaluer le paramètre k de l'équation (7-1) et cerner l'influence du type d'adjuvant sur ce paramètre. L'ensemble des résultats est présenté sur la figure 7-6 :

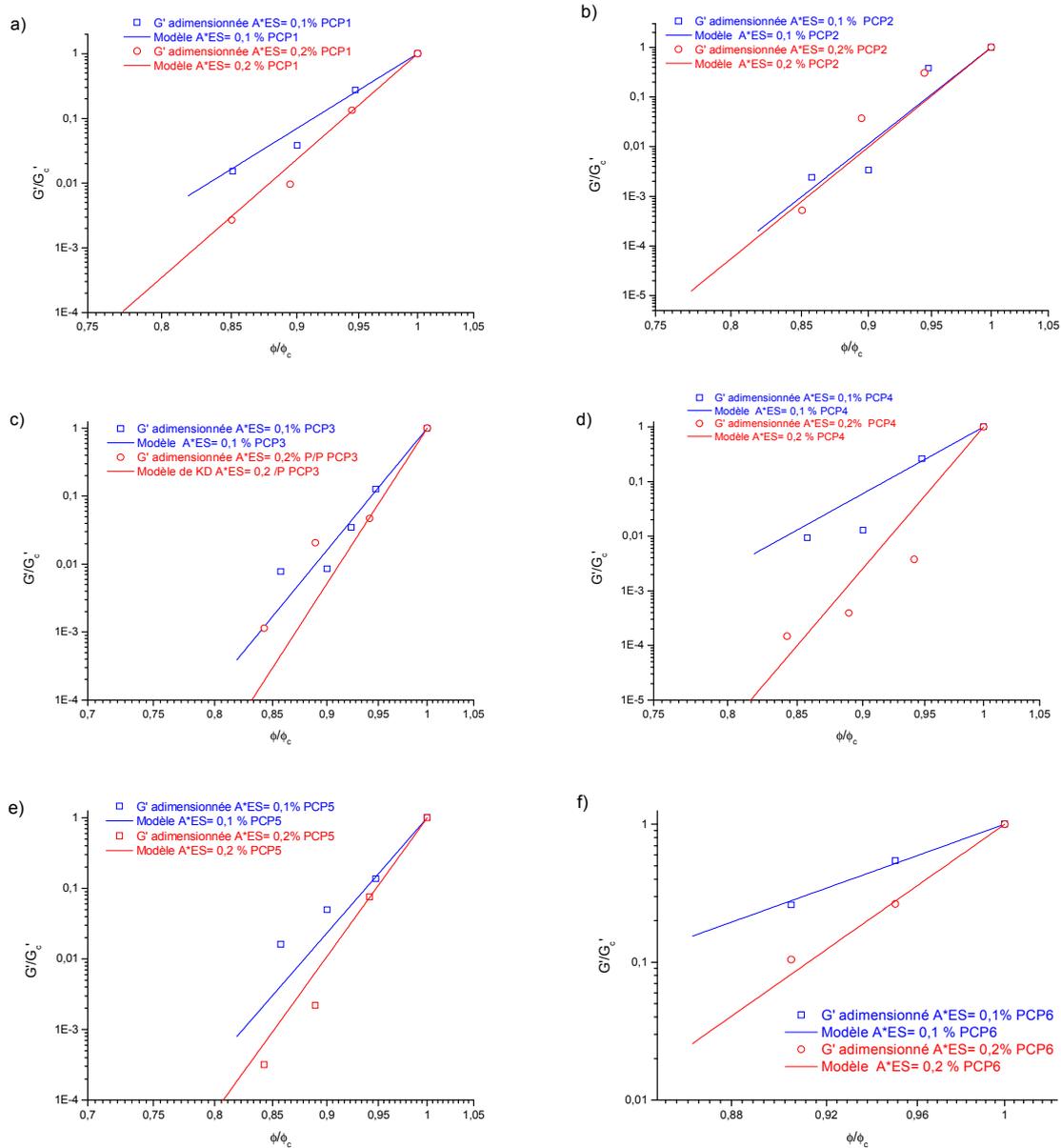


Figure 7-6. G'/G'_c en fonction de ϕ/ϕ_c . Suspensions concentrées adjuvantées. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.

Dans le cas du PCP1, les résultats expérimentaux s'ajustent correctement au modèle. Le paramètre $1/k$ (pente de la droite) est sensible au dosage en adjuvant, l'augmentation du dosage se traduisant par une augmentation du paramètre $[1/k]$. Nous avons constaté dans le chapitre 5, lors de l'analyse du comportement rhéologique en écoulement, que cet adjuvant présentait une même réponse adimensionnée, conforme au modèle proposée (seuil de cisaillement et consistance).

Dans le cas de PCP2, la modélisation proposée ne s'ajuste pas exactement avec les points expérimentaux. Nous remarquons que les résultats obtenus pour deux dosages en adjuvants se superposent assez bien, la courbe de tendance des résultats expérimentaux présentant une courbure négative. Le paramètre $[1/k]$ serait ainsi une fonction décroissante de ϕ/ϕ_c . Le fort indice de polymolécularité peut être à l'origine de cette réponse.

L'évolution des modules élastiques adimensionnés de suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP3 n'est pas trop affectée par une modification du dosage en adjuvant. Le modèle proposé s'ajuste assez bien sur la réponse expérimentale. Nous notons cependant une courbure négative des tendances expérimentales.

Nous observons des résultats assez similaires pour les suspensions formulées avec le PCP4. Cependant, le dosage en adjuvant affecte notablement la réponse.

Les résultats obtenus avec le PCP5 présentent les mêmes caractéristiques que celles obtenues avec le PCP1. Le modèle s'ajuste bien sur les points expérimentaux et un effet notable du dosage en adjuvant sur k est constaté.

La modélisation proposée est également bien corrélée avec les résultats expérimentaux obtenus sur les suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP6 aux deux dosages.

Dans l'objectif de synthétiser les résultats et pour une meilleure lisibilité en fonction des applications visées, nous pouvons établir le tableau 7-1 de synthèse :

Comportement des suspensions concentrées	Adjuvant
Conforme au modèle proposé	PCP1 PCP5 PCP6
Divergence avec le modèle proposé :	
$[1/k]$ croissant en fonction de ϕ	PCP3 PCP4
$[1/k]$ décroissant en fonction de ϕ	PCP2

Tableau 7-1. Comportement des chaînes adsorbées des PCP.

Pour PCP3 et PCP4, la croissance de module élastique induite par un incrément de fraction volumique solide est plus importante lorsque la fraction volumique est importante. Nous supposons un effet d'interaction-enchevêtrement des couches adsorbées de polymères important.

Dans le cas de PCP2, la croissance de module élastique induite par un incrément de fraction volumique solide est réduite lorsque la fraction volumique solide est importante. Nous présageons un effet de désenchevêtrement des couches adsorbées de polymères.

Ces résultats ne sont pas incohérents avec ceux obtenus en écoulement, en particulier dans le cas de l'analyse de la consistance. L'adjuvant PCP2 contribuait à régulariser la forme de grains enrobés en suspension pour des hautes fractions volumiques solides alors que PCP3 et plus efficacement PCP4 contribuaient à augmenter la rugosité des grains à haute fraction volumique solide.

Le parallèle entre les résultats obtenus sur le module élastique en régime élastique linéaire et le seuil de mise en écoulement déduit de l'étude du régime d'écoulement est plus difficile à établir.

7.1.4.2 Paramètre k

Nous avons modélisé l'évolution des modules élastiques en introduisant une constante $1/k$, potentiellement différente pour chaque adjuvant et chaque dosage.

La figure 7-7 permet de comparer la valeur moyenne de $[1/k]$ qui relie la variation relative de module élastique G' à la variation relative de la fraction volumique solide ϕ . Rappelons que la longueur des greffons est sensiblement similaire pour les adjuvants PCP1, PCP2, PCP3 PCP4 et PCP5 (section 2.1.1.4.b). Cette donnée n'est pas connue pour PCP6.

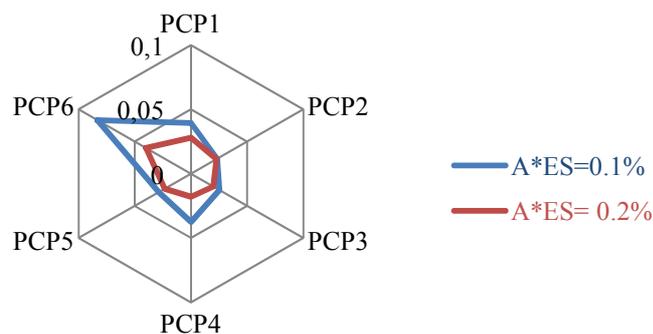


Figure 7-7. Paramètre k de la modélisation du module élastique en fonction de la fraction volumique solide.

Les résultats sont assez discriminants à un dosage de 0,1%. Les suspensions concentrées formulées à un dosage de 0,2% tendent vers une valeur de constante de 0,02.

Une valeur de k plus forte traduit une difficulté des PCP à enchevêtrer leurs peignes lorsque la fraction volumique solide croît. Nous observons ainsi que l'adjuvant PCP6, dont la faible action sur le seuil et sur la consistance était par ailleurs observée au chapitre 5, présente une valeur de k plus élevée que les autres PCP.

Nous nous focalisons sur le dosage en adjuvant à $A*ES=0,1\%$ afin de pouvoir comparer l'action des PCP. Le taux de greffage par ordre croissant proposé par le fabricant était : $PCP2 > PCP3 > PCP4 > PCP1 > PCP5$. Si le taux de greffage est relié aux conditions d'enchevêtrements traduites par le paramètre k , nous retrouvons un classement raisonnable : $PCP2 = PCP3 < PCP1 = PCP4$.

À un dosage de $A*ES=0,2\%$, le paramètre k diminue, sauf pour l'adjuvant PCP2 et le PCP3 qui sont stables en fonction du dosage. Rappelons que ces adjuvants sont les seuls adjuvants insensibles à la température. Le lien entre ces deux propriétés reste difficile à légitimer.

La diminution globale de k traduit une augmentation de l'interaction et de l'enchevêtrement des couches adsorbées. Tant que la limite d'adsorption n'est pas atteinte (ce qui est à priori le cas dans notre étude pour chaque adjuvant), l'augmentation du dosage en adjuvant va développer des points d'accroche supplémentaire à la surface des grains.

7.2 Modèle d'homogénéisation

A la vue des résultats expérimentaux, plusieurs indicateurs de rhéologie peuvent être retenus pour proposer une modélisation morphologique du comportement des suspensions concentrées étudiées. Nous pouvons ainsi exploiter la contrainte seuil de mise en écoulement et le module élastique. Chacune de ces grandeurs rhéologiques est conditionnée par les interactions entre les grains et la géométrie du système (distance entre particules, fraction volumique solide...). Dans la suite de ce chapitre, nous cherchons à aborder la modélisation du comportement des suspensions adjuvantées via une approche d'homogénéisation.

7.2.1 Notion d'enrobage de grains

La réponse rhéologique de systèmes complexes tels que les suspensions minérales concentrées peut être abordée par les conditions de distance entre les particules [26]. Nous proposons l'analogie de comportement de la couche de polymère adsorbée qui est schématisée sur la figure 7-8 :

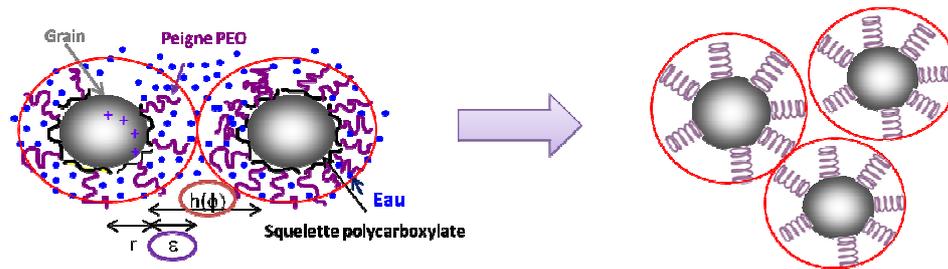


Figure 7-8. Analogie du comportement de la couche de polymère adsorbée avec une couche élastique enrobant le grain.

La distance interparticulaire, notée $h(\phi)$, est conditionnée par les propriétés de l'adjuvant adsorbé à la surface du grain participant à la formation d'une couche fluide autour du grain. Cette couche présente des propriétés rhéologiques spécifiques et potentiellement différentes de celles du reste du fluide suspendant. Nous reprenons dans cette partie une notion d'enrobage de grains par une telle couche. Les propriétés de cette couche vont évoluer en fonction des paramètres de formulation suivants : quantité d'adjuvant, type d'adjuvant et fraction volumique solide. Afin de prendre en compte l'adsorption du PCP à la surface des grains de sulfate de calcium, nous supposons qu'un PCP génère une couche de polymère d'épaisseur ε si bien que la distance interparticulaire est de 2ε , soit : $h(\phi)_{adjuvanté} = 2\varepsilon$.

7.2.2 Détermination des distances interparticulaires

7.2.2.1 Modèle de Flatt

Une approche d'estimation des distances interparticulaires au sein de suspensions colloïdales a été proposée par Flatt et Bowen [26]. Il est possible d'évaluer une distance interparticulaire $h(\phi)$ selon l'équation (7-2)

$$h(\phi) = \left(\frac{0,15 u_{k,k} H_a}{\pi^4} \frac{f_{\sigma,\Delta}}{R_{v,50}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\tau_c(\phi)} \frac{\phi^2(\phi_{max} - \phi_p)}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \right)^{1/2} \quad (7-2)$$

Rappelons que les paramètres pris en compte dans l'établissement de ce modèle sont définies à la section 1.7.2. Nous présentons sur la figure 7-9 les ordres de grandeur des distances interparticulaires estimés par l'équation (7-2) dans le cas des suspensions concentrées étudiées. Notons que l'évolution de la distance interparticulaire en fonction de la fraction volumique solide estimée par l'équation (7-2) reste très faible.

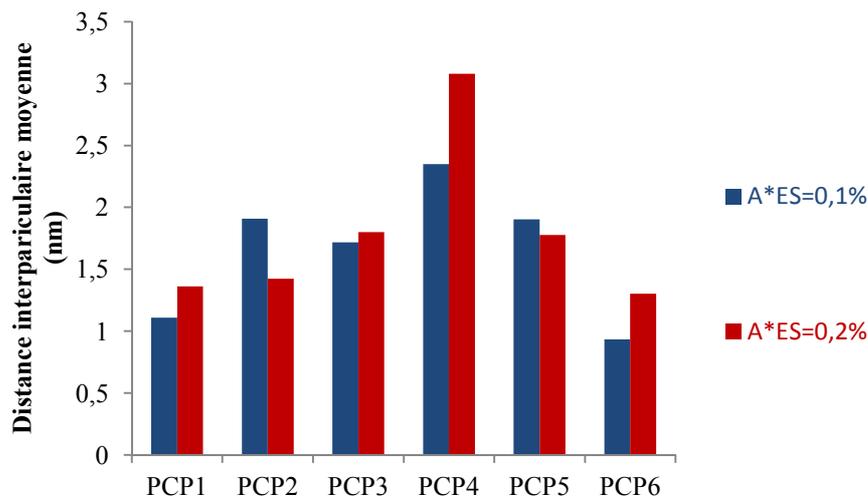


Figure 7-9. Distances interparticulaires calculées avec le modèle de Flatt et Bowen [26] pour les différents adjuvants. Suspensions concentrées adjuvantées. $A^*ES=0,1\%$; $A^*ES=0,2\%$.

Les distances interparticulaires dans les gammes de fractions volumiques solides utilisées varient entre 0 et 3 nm. Nous notons une nette augmentation des distances interparticulaires pour l'adjuvant PCP4 en fonction du dosage. Les adjuvants PCP1, PCP3 et PCP6 présentent une très légère augmentation de $h(\phi)$ en fonction du dosage. PCP5 et PCP2 présentent eux, une diminution des distances interparticulaires en doublant le dosage en adjuvant.

D'après Perrot et al. [25], un taux de recouvrement (rapport Γ/Γ_∞ selon les notations définies à la section 1.4.1) total d'un grain par un adjuvant PCP permet d'affecter une distance interparticulaire de 5nm. En utilisant cette approche, selon les résultats d'adsorption obtenus à la section 4.4, les dosages en adjuvant à $A^*ES=0,1\%$ et $0,2\%$ correspondent à des taux de recouvrement de respectivement 40% et 60% en PCP4 et PCP6. Les distances interparticulaires proposées sur la figure 7-9 paraissent acceptables au regard des estimations proposées par [25].

Nous envisageons qu'une modification de la fraction volumique solide puisse affecter la géométrie et les propriétés de la couche adsorbée sur la surface du grain, caractérisée par le paramètre ε . Les évolutions de la distance interparticulaire moyenne en fonction de la fraction volumique solide ne sont pas très sensibles lorsqu'on utilise le modèle de Flatt et Bowen [26]. Pour appréhender une telle évolution, il est nécessaire d'utiliser une autre approche pour évaluer les distances interparticulaires.

7.2.2.2 Modèle de Kapur

Il est possible de relier le seuil de mise en écoulement à la distance interparticulaire en exploitant le modèle de Kapur [77], explicité à la section 1.7.1. La distribution surfacique du Kerysten[®], obtenue par granulométrie laser à la section 2.1.1.1, est utilisée pour le calcul du seuil de mise en écoulement par ce modèle correspondant à l'équation (7-3) :

$$h(\phi) = \sqrt{\frac{0.011}{\pi} \phi K(\phi) \frac{H_a}{\tau_c} \sum_j \frac{S_j}{X_i} \sum_i S_i \left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_i X_j}} \right]} \quad (7-3)$$

A partir de la distribution granulaire du Kerysten[®], nous calculons à l'aide d'un programme exécuté avec le logiciel Scilab la valeur de la double somme de l'équation (7-3).

L'objectif est de pouvoir évaluer la distance interparticulaire moyenne en exploitant les résultats des mesures du seuil de mise en écoulement en fonction de la fraction volumique solide. L'évaluation est réalisée par ajustement du modèle sur les résultats expérimentaux.

La figure 7-10 illustre le cas des suspensions concentrées étudiées :

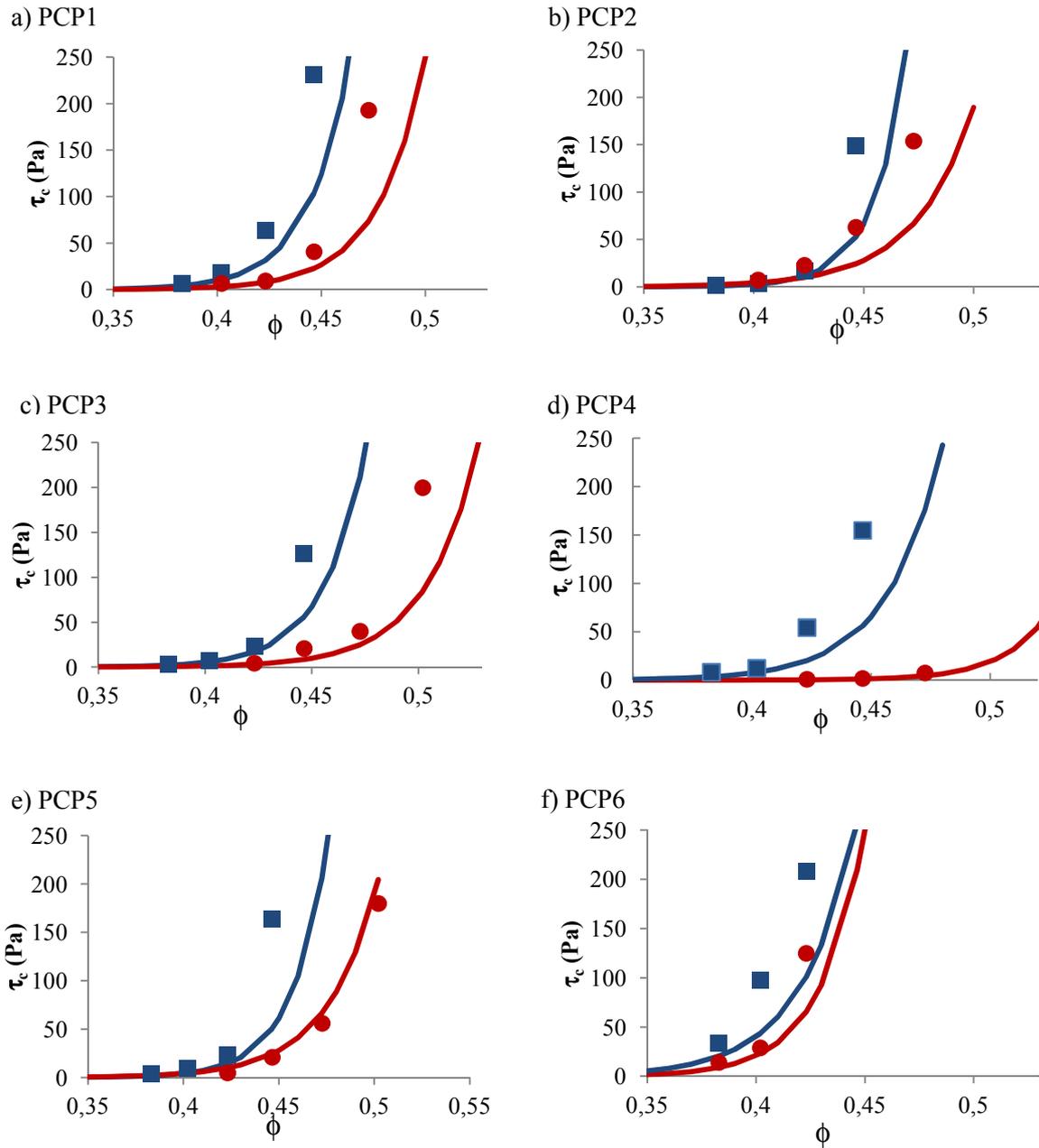


Figure 7-10. Contrainte de mise en écoulement mesurée et théorique en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de Kerysten[®] adjuvantées. a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. $A*ES=0,1\%$: ■ ; $A*ES=0,2\%$: ●

En fixant $h_0=1\text{nm}$ la plus proche distance entre particules, nous observons le bon ajustement sur les résultats expérimentaux avec des expressions différentes de $\chi(\phi)$ en fonction de l'adjuvant utilisé et de son dosage. Nous notons une divergence pour le PCP6 qui présente une évolution en loi de puissance. Nous présentons sur la figure 7-11 l'évolution de $h(\phi) = h_0 \chi(\phi)$ en fonction de la fraction volumique solide ϕ :

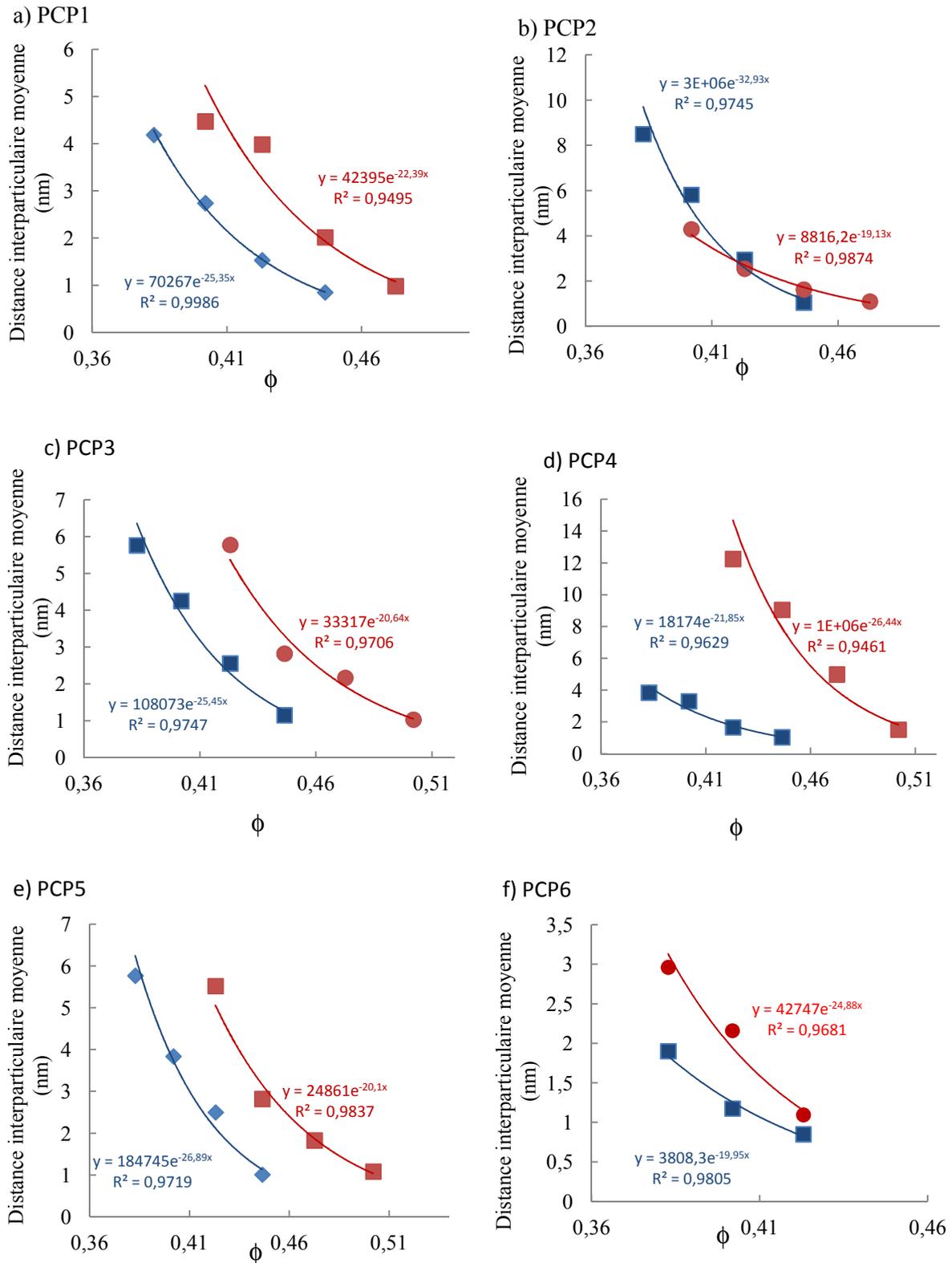


Figure 7-11. Distance interparticulaire moyenne calculée selon le modèle de Kapur en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de Kerysten[®] adjuvantées : a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. A*ES=0,1% : ■ ; A*ES=0,2% : ●

Les valeurs de $h(\phi)$ sont alors comprises entre la distance minimale de 1 nm et la distance maximale de 14 nm en fonction de la fraction volumique solide. Nous retrouvons des ordres de grandeurs de distances interparticulaires semblables avec le modèle de Kapur [77] et le modèle de Flatt et Bowen [26].

7.2.3 Développement de l'approche du modèle d'homogénéisation

7.2.3.1 Développement du modèle

L'hypothèse première pour établir le modèle est d'introduire un module élastique G'_e caractéristique de la raideur de la couche adsorbée à la surface d'un grain. La valeur de ce module élastique est uniquement dépendante de la nature de l'adjuvant et de son dosage.

La seconde hypothèse revient à considérer que le module élastique d'une suspension de grains enrobés est essentiellement conditionné par les propriétés de rigidité de l'assemblage de grains enrobés. Ainsi, le fluide interstitiel est considéré comme non contributeur à la rigidité de l'ensemble.

Afin de traduire l'évolution des modules d'élasticité en fonction des variations de fraction volumique solide, l'épaisseur de la couche d'enrobage de chaque grain peut être modulée. Cette modulation est identifiée à l'aide du modèle d'homogénéisation décrit ci-après.

Nous développons ce modèle d'homogénéisation en exprimant le rapport d'épaisseur d'enrobage identifié pour deux valeurs différentes de fractions volumiques solides en fonction des modules élastiques et du seuil de mise en écoulement mesurés par rhéométrie plan-plan pour différentes suspensions concentrées. Nous considérons que la valeur de module élastique $G'(0)$ relative à la contribution de la couche d'enrobage est inchangée quelle que soit la fraction volumique solide.

Nous considérons également que l'état de référence est la fraction volumique de percolation ϕ_p . Dans cet état de référence, l'épaisseur de fluide de module élastique $G'(0)$ adsorbé sur la surface du grain est ε_p .

Pour une fraction volumique solide ϕ_i , l'épaisseur de couches adsorbées est notée ε_i selon la schématisation proposée sur la figure 7-12 :

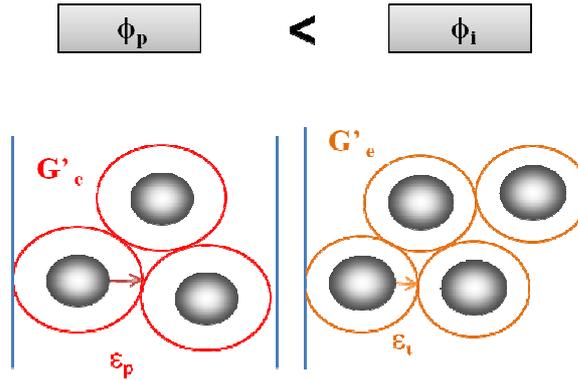


Figure 7-12. Schématisation des hypothèses premières intervenant dans l'établissement du modèle pour deux fractions volumiques solides.

7.2.3.2 Équations d'homogénéisation

La première étape consiste à étudier les relations géométriques à l'échelle du grain enrobé. Nous exprimons la fraction volumique solide de grain enrobé, notée φ , en fonction de l'épaisseur de l'enrobage. En considérant que le grain est sphérique (de rayon r) et qu'il forme la phase occlue :

$$\varphi_i = \frac{\frac{4\pi r^3}{3}}{\frac{4\pi(r + \varepsilon_i)^3}{3}} = \frac{r^3}{r^3 \left(1 + \frac{\varepsilon_i}{r}\right)^3} \approx \frac{1}{1 + \frac{3\varepsilon_i}{r}} = \frac{\frac{1}{3}}{\frac{1}{3} + \frac{\varepsilon_i}{r}} \quad (7-4)$$

Donc :

$$\frac{3\varepsilon_i}{r} = \frac{1 - \varphi_i}{\varphi_i} \quad (7-5)$$

Et :

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_p} = \frac{1 - \varphi_i}{1 - \varphi_p} \cdot \frac{\varphi_p}{\varphi_i} \quad (7-6)$$

A l'échelle du grain enrobé, pour une fraction volumique i , le module $G'_{g,i}$ peut être déduit du module caractéristique de l'enrobage G'_e en se référant aux modèles courants d'homogénéisation en présence de sphères dures [122], [123] :

$$G'_{g,i} = \frac{1 + \varphi_i}{1 - \varphi_i} \cdot G'_e \quad (7-7)$$

En postulant que G'_e est identique pour chaque concentration en particules dans la suspension concentrée, nous obtenons :

$$\frac{G'_{g_i}}{G'_{g_p}} = \frac{1 + \phi_i}{1 - \phi_i} \cdot \frac{1 - \phi_p}{1 + \phi_p} \quad (7-8)$$

Avec G'_{g_p} le module à l'échelle du grain enrobé pour la fraction volumique de percolation.

L'étape suivante consiste à analyser le changement d'échelle entre l'étude de l'assemblage de grains enrobés et l'étude de la suspension concentrée. Nous considérons que le seuil de mise en écoulement d'une suspension τ_c est à relier au seuil caractéristique de l'enrobage des grains, noté τ_{c_g} . Ces deux grandeurs sont alors directement reliées entre elles :

$$\tau_c(\phi) = \phi \tau_{c_g} \quad (7-9)$$

En conséquence, nous pouvons écrire à partir des seuils de mise en écoulement mesurés sur les suspensions :

$$\frac{\tau_{c_i}}{\tau_{c_p}} = \frac{\phi_i}{\phi_p} \cdot \frac{\tau_{c_{g,i}}}{\tau_{c_{g,p}}} \quad (7-10)$$

Par la suite, le modèle d'homogénéisation de Chateau et al. [85], basé sur les hypothèses de particules rigides non colloïdales, de distribution isotropique et sans interaction avec la pâte, est exploité pour relier le seuil de mise en écoulement et le module de cisaillement.

Le modèle de Chateau et al. [85] écrit à l'échelle de la suspension concentrée conduit pour des fluides à seuil contenant des particules à la relation (7-11) :

$$\frac{\tau_c(\phi_i)}{\tau_c(0)} = \sqrt{\frac{(1 - \phi_i) G'(\phi_i)}{G'(0)}} \quad (7-11)$$

Les grandeurs caractéristiques du fluide saturant $G'(0)$ et $\tau_c(0)$ ne peuvent être quantifiés expérimentalement, nous travaillons donc de manière relative en faisant référence à l'état de percolation pour éliminer ces termes :

$$\frac{\tau_{ci}}{\tau_{cp}} = \sqrt{\frac{(1 - \phi_i) G'_i}{(1 - \phi_p) G'_p}} \quad (7-12)$$

Nous pouvons, à partir des mesures de seuils de cisaillement et de modules élastiques, vérifier si ce modèle est pertinent. Les valeurs de ϕ et de G' sont utilisées pour calculer le seuil de cisaillement résultant du modèle. Pour ce calcul, la référence est faite à la fraction volumique critique et non à la fraction volumique de percolation (pour laquelle l'estimation d'un seuil de cisaillement est plus imprécise). Ce seuil est comparé sur la figure 7-13 au seuil de cisaillement mesuré.

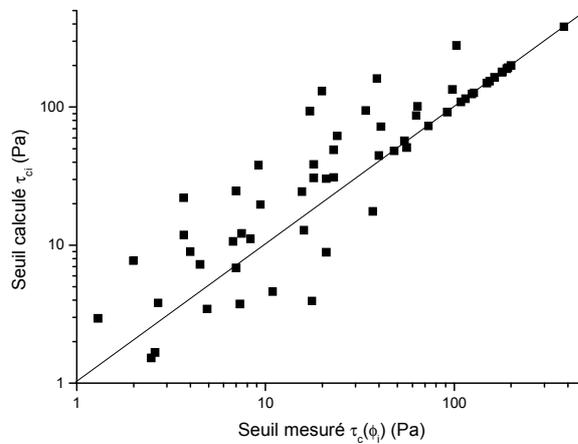


Figure 7-13. Seuil calculé avec l'équation (7-12) en fonction du seuil mesuré au rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan rugueuse.

Nous constatons que la corrélation est satisfaisante malgré une dispersion des valeurs à faibles seuils.

Le modèle de Chateau et al. [85] peut également être considéré à l'échelle du grain enrobé. Nous obtenons alors la relation (7-13) :

$$\frac{\tau_{cg,i}}{\tau_{cg,p}} = \sqrt{\frac{(1 - \phi_i) G'_{g_i}}{(1 - \phi_p) G'_{g_p}}} \quad (7-13)$$

Les équations (7-8) et (7-10) permettent donc d'écrire :

$$\frac{\phi_p}{\phi_i} \cdot \frac{\tau_{ci}}{\tau_{cp}} = \sqrt{\frac{(1 - \phi_i)}{(1 - \phi_p)}} \sqrt{\frac{1 + \phi_i}{1 - \phi_i} \frac{1 - \phi_p}{1 + \phi_p}} \quad (7-14)$$

$$\left(\frac{\phi_p}{\phi_i} \frac{\tau_{ci}}{\tau_{cp}}\right)^2 = \frac{(1 + \phi_i)}{(1 + \phi_p)} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_p} = \frac{1 - \phi_i}{1 - \phi_p} \frac{\phi_p}{\phi_i} \leq \frac{1 - \phi_i}{1 - \phi_p} \quad (7-15)$$

Et en posant :

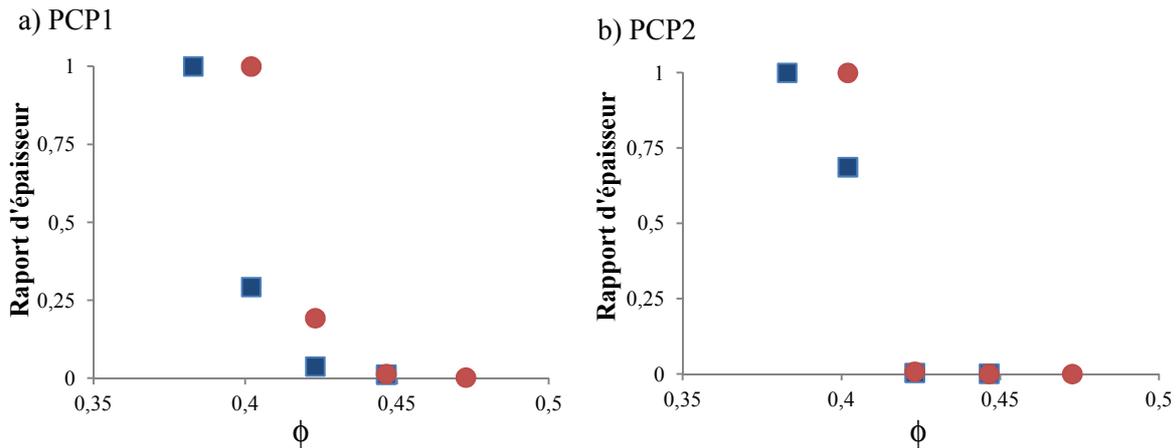
$$A = \left(\frac{\phi_p}{\phi_i} \frac{\tau_{ci}}{\tau_{cp}}\right)^2 \quad (7-16)$$

Nous obtenons la relation (7-17) :

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_p} \leq \frac{\phi_p}{A - 1 + A\phi_p} \leq \frac{1}{A - 1 + A\phi_p} \approx \frac{1}{2A - 1} \quad (7-17)$$

Le paramètre $1/(2A - 1)$ constitue donc une borne supérieure du rapport d'épaisseur d'enrobage $\varepsilon_i/\varepsilon_p$. Selon l'équation (7-17), nous pouvons calculer le rapport d'épaisseur d'enrobage en utilisant les mesures expérimentales. Les mesures de modules élastiques sont utilisées pour estimer le seuil de cisaillement (conformément au modèle de Chateau et al. [85] appliqué à l'échelle de la suspension) puis le paramètre A est déterminé pour chaque fraction volumique.

Dans l'objectif d'observer la sensibilité des suspensions concentrées au PCP utilisés, Nous représentons sur la figure 7-14 l'évolution des rapports d'épaisseur calculés selon l'équation (7-17) en fonction de la fraction volumique solide.



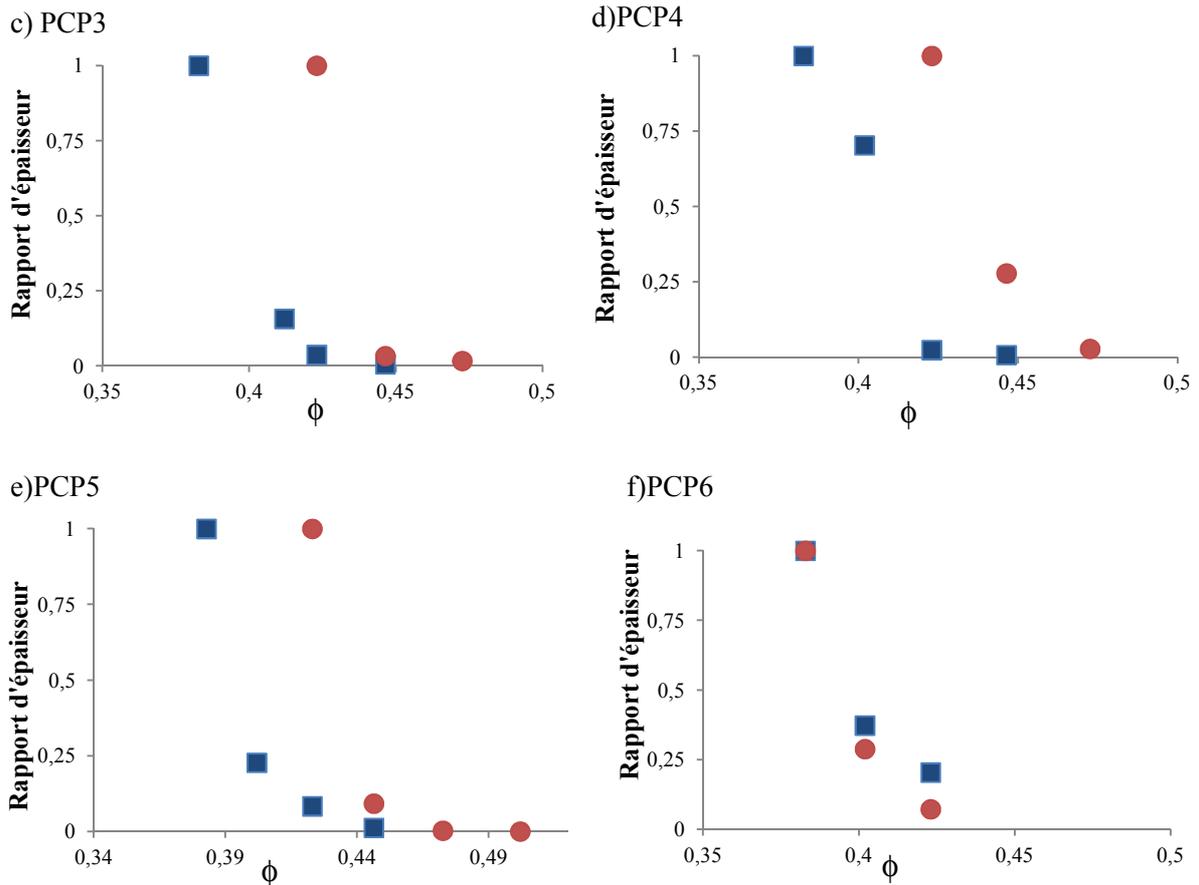


Figure 7-14. Rapport d'épaisseur en fonction de la fraction volumique solide : a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. $A*ES=0,1\%$: ■ ; $A*ES=0,2\%$: ●

La variation du rapport d'épaisseur évalué suivant le modèle d'homogénéisation proposé est une fonction décroissante de ϕ . Cette évolution est très rapide pour l'adjuvant PCP2 et PCP6. La sensibilité du modèle d'homogénéisation aux deux dosages en PCP se traduit globalement par une translation des courbes pour les adjuvants PCP1, PCP3, PCP4 et PCP5. Le PCP2, ayant un fort indice de polymolécularité, tend rapidement vers des contacts de type grain-grains (rapport d'épaisseur proche de zéro). Le comportement singulier du PCP6 est ici clairement observable, le dosage en adjuvant ne modifie pas le rapport d'épaisseur d'enrobage.

7.3 Conclusion

L'apport des mesures en mode oscillant permet de compléter l'étude de la rhéologie des suspensions concentrées de sulfate de calcium, préalablement axée sur le contenu des chapitres 5 et 6. L'analogie proposée sur le comportement des chaînes de polymère suivant un comportement élastique de type ressort a permis d'évaluer un indicateur de sensibilité (paramètre $[1/k]$). Nous supposons que les évolutions des modules élastiques à hautes fractions volumiques solides s'expliquent par des effets d'enchevêtrement ou de désenchevêtrement des chaînes de PCP. Le lien avec les structures moléculaires des adjuvants n'a pu être clairement observé, nous avons retenu comme paramètre influent un fort indice de polymolécularité (action du PCP2).

En posant comme postulat que les conditions de distances interparticulaires sont principalement responsables de la rhéologie des suspensions concentrées étudiées, l'utilisation de modèles de la littérature (Kapur [77]; Flatt et Bowen [26]) a permis d'évaluer un ordre de grandeur des distances interparticulaires. Nous avons ensuite proposé un modèle d'homogénéisation aux hypothèses de départ simplificatrices mais qui permet d'aboutir à l'estimation d'un rapport d'épaisseur d'enrobage reposant sur l'exploitation des mesures de modules élastiques. Notre modèle conduit à une décroissance de ce rapport en fonction de la fraction volumique solide et de l'adjuvant utilisé.

L'analyse des résultats obtenus en mode oscillant est généralement limitée à l'exploitation des modules élastiques et visqueux lorsque le matériau se trouve dans son régime viscoélastique linéaire. Nous proposons dans le chapitre suivant de suivre l'évolution temporelle, durant la prise, des modules élastiques en fonction du temps et de la composition des suspensions concentrées.

Chapitre 8 Approche phénoménologique de la prise en rhéométrie plan-plan

Nous cherchons dans ce chapitre à suivre l'évolution du comportement des suspensions concentrées de Kerysten[®], de la mise en eau jusqu'au durcissement lié au développement de la prise hydraulique. Les objectifs sont de proposer une méthode alternative de suivi de la prise hydraulique d'un liant minéral sur la base d'une mesure rhéologique. L'exploitation de la méthode est ensuite appliquée à l'analyse de l'influence de l'adjuvantation sur la transition de phase liquide-solide de suspensions concentrées de Kerysten[®]. Nous nous intéressons en particulier à l'effet du Retardan P[®], du type et du dosage en fluidifiant PCP.

Sommaire

8.1	Analyse de la prise en statique	223
8.1.1	Corrélation Vicat-rhéomètre	223
8.1.2	Temps de début et de fin de prise.....	224
8.1.3	Rappel du couplage rhéométrie- pression interstitielle	225
8.2	Analyse en dynamique	227
8.2.1	Influence du Retardan P [®]	227
8.2.1.1	Évolution de la force normale	227
8.2.1.2	Évolution des modules élastiques et visqueux	229
8.2.2	Influence de l'adjuvant PCP utilisé.....	231
8.2.2.1	Travaux existants.....	231
8.2.2.2	Résultats	231
8.2.3	Influence du dosage en adjuvant PCP	232
8.3	Conclusion.....	235

8.1 Analyse de la prise en statique

8.1.1 Corrélation Vicat-rhéomètre

A l'état frais, une suspension concentrée de Kerysten[®] peut s'apparenter à un milieu où coexistent un fluide interstitiel : de l'eau libre, des bulles d'air emprisonnées dans ce fluide et des grains de sulfate de calcium. Dans le cas d'une suspension concentrée adjuvantée, ces grains sont enrobés d'une couche de PCP (figure 7-8). La transition morphologique d'une suspension concentrée de Kerysten[®] de l'état frais vers l'état durci correspond à différents phénomènes liés aux réactions chimiques d'hydratation de l'anhydrite et de l'hémihydrate (voir section 1.1.4). Elle est donc affectée par les conditions de réaction (température, concentration, pression...).

Ces évolutions entraînent la connectivité et la croissance des cristaux de gypse caractéristiques de l'état durci qui lui conféreront des résistances mécaniques. Les techniques expérimentales de caractérisation de ces matériaux sont généralement complexes. Nous pouvons citer les techniques AFM, de relaxation par RMN du proton, de tomographie par rayons X, ATG (liste non exhaustive). Ces systèmes de caractérisation sont coûteux et notre laboratoire n'en est pas équipé. Nous cherchons alors à caractériser l'évolution liée à la prise par une analyse macroscopique à l'aide de la rhéologie.

Nous proposons pour cela une méthode alternative et nouvelle à notre connaissance. Un échantillon de suspension concentrée de Kerysten[®] est placé entre les disques d'une géométrie plan-plan. Nous mesurons et interprétons l'évolution temporelle de l'effort normal en statique (aucune sollicitation n'est appliquée à l'échantillon placé entre les disques) avec un entrefer constant et fixé à 1,5 mm, en utilisant une géométrie plan-plan équipée d'une rugosité P180, en parallèle du test de Vicat. A l'image de l'ensemble des essais, un exemple de résultat est présenté sur la figure 8-1.

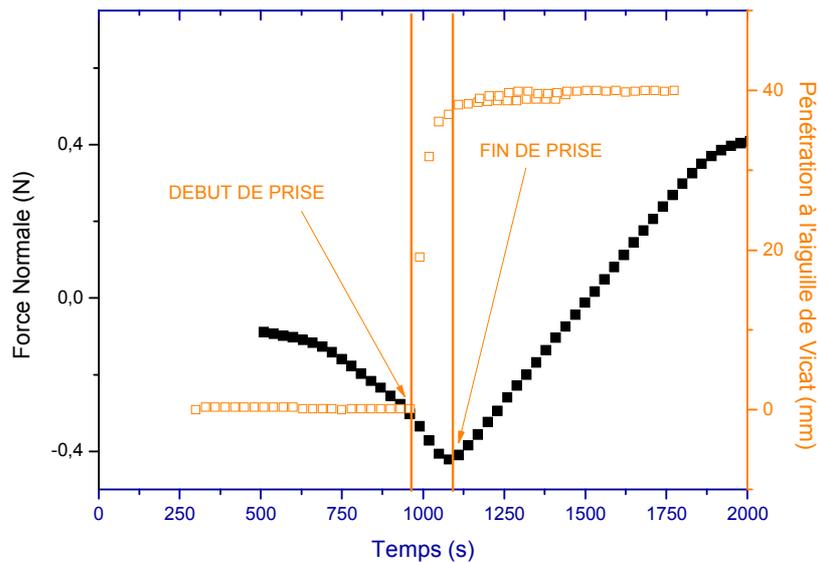


Figure 8-1. Correspondance de la force normale mesurée au rhéomètre et de la pénétration à l'aiguille de Vicat. Suspension concentrée. $A*ES=0,064\%$. PCP6.

Nous précisons qu'une décroissance de l'effort normal correspond à un effet de traction sur le plateau supérieur et qu'une croissance de l'effort normal correspond à une compression du plateau supérieur. En superposant les mesures réalisées avec le rhéomètre et le test de Vicat, la figure 8-1 montre que le début de prise observé à l'essai Vicat s'inscrit sur la décroissance de l'effort normal (avant 1000 s, au point de changement de courbure d'effort normal). La fin de prise observée à l'aiguille de Vicat correspond au minima de la force normale, ici -0,4 N. Après ce minima, une évolution croissante de la force normale est observée. Il est difficile d'observer précisément les phénomènes associés à la transition de phase qui se produisent entre le début de temps de prise et la fin de temps de prise en utilisant les résultats obtenus au test de Vicat.

8.1.2 Temps de début et de fin de prise

Nous présentons sur la figure 8-2 les mesures de temps de début et de fin de prise estimés à partir du suivi de l'effort normal pour différentes valeurs de dosage en PCP6 sur des suspensions de sulfate de calcium $\phi = 38,28\%$ et au dosage en $RP=0,020\%$. Le choix d'utiliser de nombreux dosages en PCP6 se justifie par sa plus faible influence du dosage sur la rhéologie des suspensions concentrées.

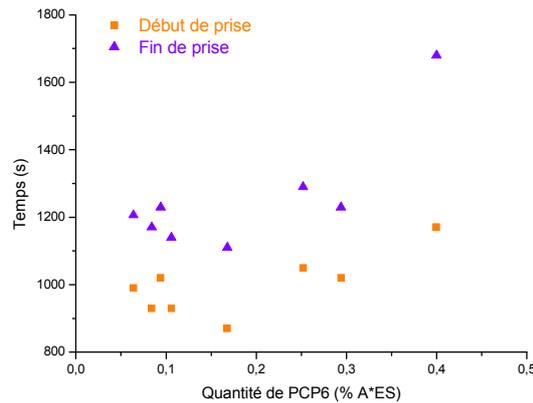


Figure 8-2. Temps de début de prise et de fin de prise évalués au rhéomètre en fonction du pourcentage de principe actif (A*ES) de PCP6. $RP=0,020\%$.

Nous observons que les temps de début et de fin de prise sont dépendants du dosage en PCP. A faible dosage, le PCP6 a un léger effet accélérateur puis, au plus fort dosage, le PCP6 retarde le début et la fin d'hydratation du Kerysten[®]. L'adsorption du PCP6 (bien que plus faible que l'adjuvant PCP4) affecte donc l'hydratation. Nous nous appuyons sur des travaux de la littérature pour l'expliquer. Guan [34] rapporte que les superplastifiants PCP ont un effet retard car le pic exothermique caractéristique de l'hydratation est atteint plus tard pour des suspensions adjuvantées. Le rhéomètre permet de mesurer l'évolution de la température d'un échantillon au cours du temps. Ainsi, nous n'avons pas observé de modification de la température des suspensions au cours des essais.

Nous nous intéressons principalement à la transition liquide-solide, il n'est donc pas opportun de présenter les décalages de temps de prise pour chaque PCP utilisé. Nous nous focalisons par la suite sur les évolutions de la force normale en fonction du temps.

8.1.3 Rappel du couplage rhéométrie- pression interstitielle

La mesure de la force normale correspond à une grandeur macroscopique. Nous ne pouvons ainsi directement mesurer les phénomènes se déclarant au niveau microscopique, mais nous pouvons cependant interpréter l'évolution de cette grandeur. Nous nous appuyons sur les résultats d'Amziane [75] pour argumenter l'interprétation de cette mesure. Ses travaux correspondent à l'étude de l'évolution de la pression du fluide interstitiel lors de la prise hydraulique d'une pâte de ciment [75]. Le phénomène est également suivi à l'aide du prisomètre de Vicat et d'une mesure de seuil de mise en écoulement. Nous présentons sur la

figure 8-3 les résultats obtenus par Amziane [75] avec les trois méthodes dans le cas de l'étude de pâtes de ciment :

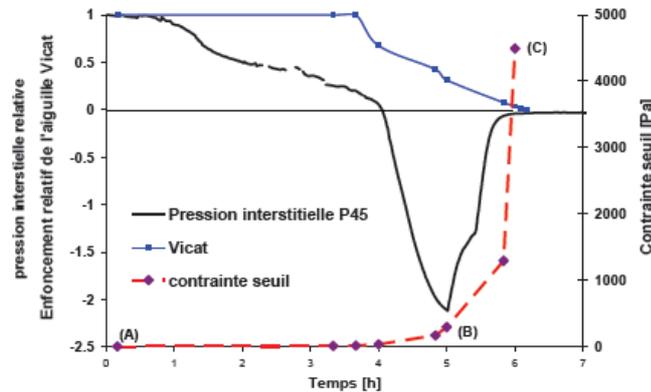


Figure 8-3. Évolutions relatives de la pression interstitielle, de la contrainte seuil et de l'enfoncement Vicat d'une pâte de ciment d'après les travaux d'Amziane [75] .

Les observations de la figure 8-3 conduisent à une annulation de la pression interstitielle au début de la prise. Ensuite la pression interstitielle augmente jusqu'à la fin de prise. La mesure de la pression interstitielle est donc un outil intéressant pour le suivi de la transition liquide-solide.

Pour notre étude, les réactions d'hydratation du sulfate de calcium se font successivement par conversion de l'anhydrite en semi-hydrate et l'hydratation du semi-hydrate en gypse. Ces réactions d'hydratation consomment une partie de l'eau de formulation et engendrent une modification de la fraction volumique solide. L'eau interstitielle voit donc sa pression locale évoluer ce qui induit l'effet de traction sur le plateau supérieur observé précédemment sur la figure 8-1. A l'image des travaux d'Amziane [75] et de Lecompte et al. [76], nous pouvons discuter de l'évolution de la pression interstitielle par l'intermédiaire de la mesure de l'effort normal.

L'hydratation du gypse génère morphologiquement un retrait (voir section 1.1.4.3 et figure 1-7). Le volume de l'eau d'hydratation et du sulfate de calcium servant la réaction est supérieur au volume du cristal de gypse. Tant que les cristaux ne sont pas trop gênés dans leur croissance, le volume de l'échantillon aura tendance à se réduire. Si cet échantillon est placé entre les deux plateaux immobiles, la réduction de volume se traduira par une mise en dépression du fluide interstitiel. En présence de bulles d'air dans l'échantillon, ces dernières peuvent jouer un rôle compensateur. Leurs expansions peuvent conduire à une limitation de la dépression interstitielle. Nous en discutons dans la section suivante.

8.2 Analyse en dynamique

Nous proposons de réaliser l'essai de prise avec la géométrie plan-plan en exploitant la mesure d'effort normal. Bien entendu, l'acquisition d'un rhéomètre est plus onéreuse qu'un appareil de Vicat mais l'analyse de la force normale au cours du temps peut être couplée à une mesure de module en régime oscillant. Pour réaliser ces essais, nous fixons la contrainte à 1 Pa et la fréquence à 5 Hz (paramètres fixés au paragraphe 3.3.1.1). L'essai permet d'observer également l'évolution des modules élastiques et visqueux lors de la transition liquide-solide.

8.2.1 Influence du Retardan P[®]

8.2.1.1 Évolution de la force normale

Nous souhaitons observer en premier lieu l'influence du dosage en Retardan P[®] sur la transition de phase des suspensions concentrées de sulfate de calcium. Lors des formulations sur chantier, le Retardan P[®] est couplé à d'autres adjuvants. Nous choisissons d'utiliser dans les formulations étudiées dans cette partie l'adjuvant PCP6 car il est peu adsorbant sur les grains de sulfate de calcium, comme vu à la section 4.4. Ainsi l'influence du Retardan P[®] sera peut être plus importante (ceci reste une hypothèse). Nous présentons sur la figure 8-4 l'évolution de l'effort normal en fonction du temps sur trois suspensions concentrées de sulfate de calcium à différents dosages en Retardan P[®] et adjuvantées en PCP6 à $A*ES=0,042\%$:

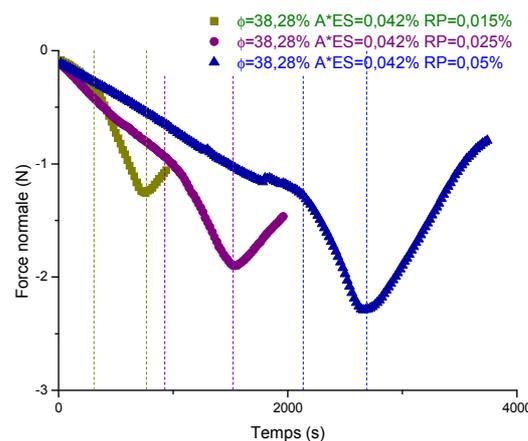


Figure 8-4. Évolution de la force normale en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P[®]. Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\Phi=38,28\%$. $A*ES=0,042\%$ PCP6. $RP=0,015\%$; $0,025\%$; $0,05\%$.

Nous observons une augmentation du temps de début et de fin de prise en fonction du dosage en Retardant P[®]. Nous notons également que les courbes produites présentent les mêmes allures, mais décalées en temps et amplifiées (minimas d'efforts normaux plus marqués).

Trois régimes peuvent être distingués sur les courbes de la figure 8-4. Le premier est un régime de structuration de la suspension concentrée (décroissance faible et linéaire de l'effort normal). C'est le mouillage initial du Kerysten[®] qui est plus lent pour une quantité de Retardant P[®] croissante. Lors de cette étape, nous pouvons penser qu'une dissolution du gypse, ralentie par le Retardant P[®] s'initie et conduit à une germination, d'après les travaux de Ridge [15]. En se basant sur les travaux de Galtier [10], Amathieu [11] et Espinosa [10]–[12], cette période de latence est l'étape nécessaire à la formation de gypse en quantité significative. Cette étape nous conduit ensuite à un deuxième régime, caractérisé par une décroissance plus marquée de l'effort normal correspondant au début de prise. Nous verrons (figure 8-7 et figure 8-9) que ce début de prise intervient sans doute plus tôt. Lors de cette deuxième phase, la germination est importante, ce qui conduit à la précipitation. Nous sommes alors dans une période d'accélération de l'hydratation et de consommation de l'eau interstitielle. Enfin la troisième étape de prise correspond à la croissance des cristaux de gypse et la rigidification du système.

Nous pouvons également commenter les résultats selon les trois étapes successives proposées, en 1887, par Le Chatelier [8] :

- une phase chimique d'hydratation : les constituants du Kerysten[®], au contact de l'eau, redonnent du sulfate de calcium dihydraté (décroissance faible de la force normale) ;
- une phase physique de cristallisation : c'est la prise au cours de laquelle les cristaux de dihydrate se forment en aiguilles parfaitement enchevêtrées (décroissance plus marquée de la force normale) ;
- une phase mécanique de durcissement : la dureté définitive dépend de la cohésion interne des cristaux et de leur adhérence mutuelle (croissance de la force normale).

Le Retardant P[®] permet donc de décaler le temps de prise sans modifier la cinétique d'hydratation. Nous confirmons grâce à cet essai les résultats de Jaffel [14] qui s'est référé à un rapport interne de Lafarge [124]. Cet auteur travaille sur l'évolution du degré d'avancement d'hydratation d'un plâtre de référence et d'un plâtre formulé avec du Retardant P[®] en utilisant la RMN du proton. Les résultats de Jaffel [14] sont repris sur la figure 8-5 :

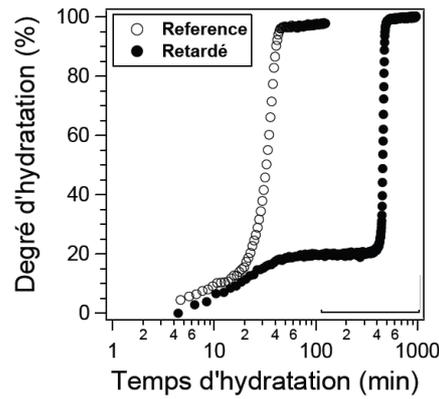


Figure 8-5. Évolution du degré d'avancement RMN avec ou sans Retardan P[®]. Suspension de plâtre : $E/L=0,8$.

Le Retardant P[®] bloque l'hydratation dans un état intermédiaire sans trop affecter la cinétique de durcissement lorsque la prise est amorcée. En comparant ces données à nos résultats, nous obtenons les mêmes informations en ayant utilisé un dispositif expérimental moins lourd qu'un spectroscope RMN.

8.2.1.2 Évolution des modules élastiques et visqueux

Nous travaillons à présent en rhéologie oscillante. Il est alors possible d'étudier l'évolution des modules élastiques et visqueux des suspensions concentrées adjuvantées en fonction du temps afin de discuter des évolutions de l'effort normal. Les résultats obtenus sur trois suspensions concentrées de sulfate de calcium formulées à un dosage en PCP6 constant et trois pourcentages de Retardan P[®] différents sont présentés sur la figure 8-6 :

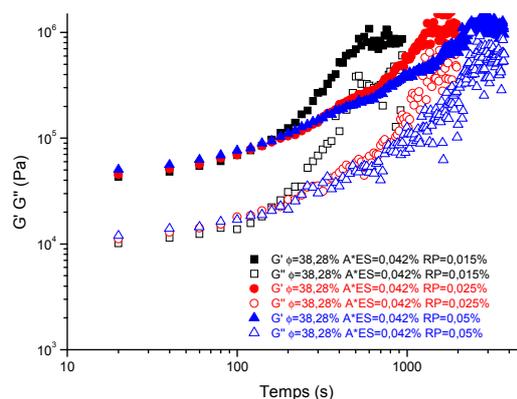


Figure 8-6. Modules élastiques et modules visqueux en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P[®]. Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=38,28\%$. $A*ES=0,042\%$ PCP6. $RP=0,015\%$; $0,025\%$; $0,05\%$.

La première étape correspond à une augmentation modérée des modules (jusqu'à 10^5 Pa pour G') de la suspension concentrée comprenant 0,015% de Retardan P[®]. Une deuxième étape est caractérisée par une augmentation plus importante des modules G' (G' augmente de 10^5 Pa à $8 \cdot 10^5$ Pa). Ensuite, la troisième étape est caractérisée par une stabilité des valeurs de G' et de G'' , la réponse est alors très fortement bruitée. Ces trois étapes sont liées à l'évolution de la force normale.

Il est nécessaire d'analyser conjointement l'évolution des deux paramètres : force normale et module élastique afin d'étudier l'influence des PCP. L'avantage de la mesure de la force normale est qu'elle est moins bruitée que celle des modules élastiques et visqueux. Nous prenons sur la figure 8-7, l'exemple de la suspension concentrée adjuvantée à $A*ES=0,042\%$ en PCP6 et dosée à 0,025% de Retardan P[®].

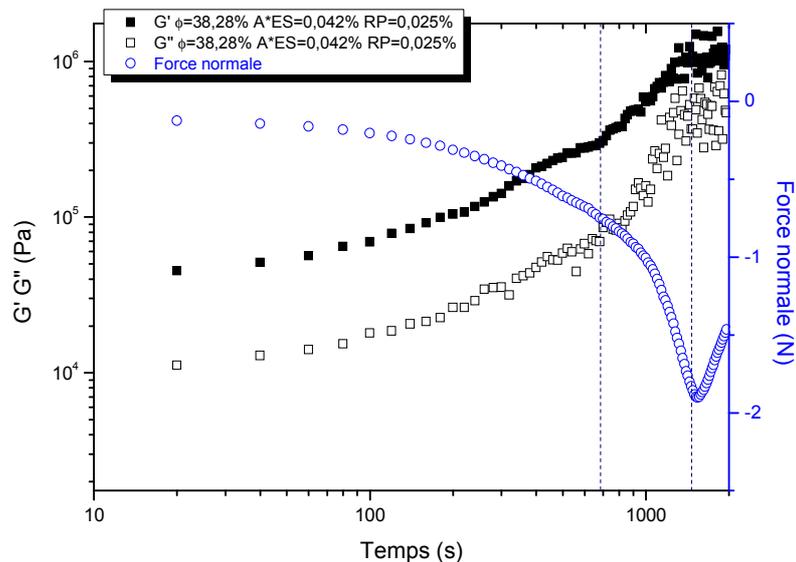


Figure 8-7. Modules élastiques et modules visqueux en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P[®]. Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=38,28\%$. $A*ES=0,042\%$ PCP6. $RP=00,025\%$.

L'analyse des résultats permet de positionner l'instant du début de prise lorsque le signal de l'effort normal accélère sa décroissance (autour de 1000 s).

8.2.2 Influence de l'adjuvant PCP utilisé

8.2.2.1 Travaux existants

Domenech a étudié l'influence de l'adjuvantation sur des suspensions de plâtres [13]. Cet auteur propose une interprétation du blocage de la germination du gypse par les molécules de PANa (un polyacrylate de sodium) dont la structure est présentée sur la figure 8-8 :

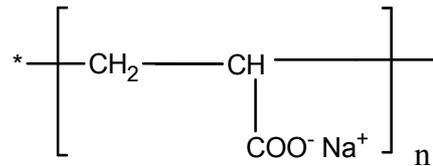


Figure 8-8. Motif de l'adjuvant PANa utilisé dans les travaux de Domenech [13].

8.2.2.2 Résultats

Nous comparons l'influence de l'adjuvant utilisé sur l'évolution structurelle des suspensions concentrées. Nous formulons trois suspensions concentrées de fraction volumique 0,4464 dosées avec 0,020% de Retardan P[®]. Nous utilisons le même pourcentage de principe actif afin d'observer la transition liquide–solide. Nous présentons l'évolution des modules élastiques et de la force normale en fonction du temps sur la figure 8-9.

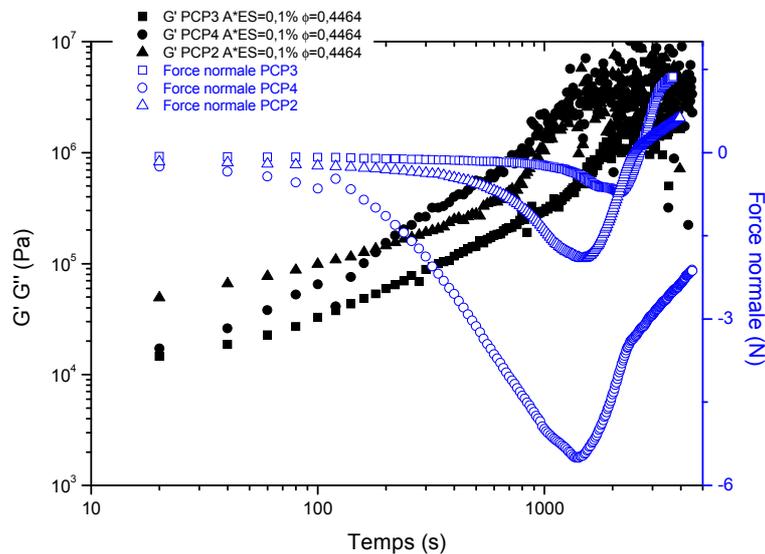


Figure 8-9. Modules élastiques et module visqueux en fonction de l'adjuvant utilisé PCP4 ou PCP3 PCP2. Suspensions concentrées $\phi=0,4464$. A*ES=0,10%. RP=00,020%. ■ : PCP3 ; ● : PCP4; ▲ :PCP2.

Nous observons toujours le découpage en trois étapes du signal de l'effort normal. Les pentes des courbes, les valeurs de modules élastiques et d'efforts normaux sont toutefois différentes.

Nous observons des évolutions de modules G' différentes en fonction de l'adjuvant utilisé. L'adjuvant PCP4 présente l'augmentation de G' en fonction du temps la plus rapide. Les adjuvants PCP1 et PCP2 ont une évolution presque similaire dans la première étape. La période de nucléation-germination est donc différente en fonction de l'adjuvant PCP utilisé.

Nous nous intéressons à l'évolution de la force normale. Nous pouvons conclure à un changement de pression interstitielle différent en fonction de l'adjuvant utilisé. Une décroissance de force normale plus importante correspond à une dépression du fluide interstitielle plus forte. Ainsi l'adjuvant PCP4 crée une dépression élevée. Les superplastifiants PCP étant connus pour leur fonctionnalité d'entraîneur d'air, il est possible d'analyser la différence d'intensité de la dépression interstitielle comme une différence d'air occlus. Ainsi, à dosage équivalent, PCP4 entraîne plus d'air occlus que PCP2 et PCP3 dans une même suspension concentrée.

Après les minimas de force normale atteints, la croissance des cristaux de gypse ne semble pas affectée par l'adjuvant utilisé. L'évolution de la force normale en fonction du temps est de même coefficient directeur pour tous les PCP utilisés.

8.2.3 Influence du dosage en adjuvant PCP

Nous étudions l'influence du dosage en adjuvant PCP dans une suspension concentrée à fraction volumique solide constante afin d'étudier son effet sur la transition liquide-solide. Nous proposons en premier lieu l'étude de deux suspensions concentrées adjuvantées à $A^*ES=0,1\%$ et $A^*ES=0,2\%$ de fraction volumique $\phi=0,4464$ (figure 8-10):

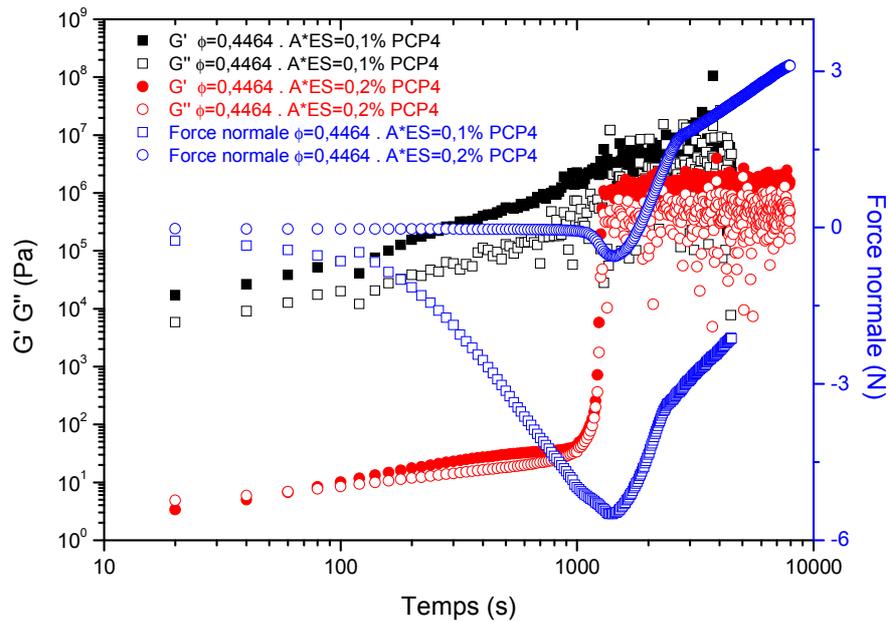


Figure 8-10. G' G'' et force normale en fonction du temps. Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=0,4464$. $A^*ES=0,1\%$; $A^*ES=0,2\%$. PCP4.

Nous observons des résultats différents pour les deux dosages en PCP4 considérés. Le minima de force normale est beaucoup moins marqué à $A^*ES=0,2\%$ qu'à $A^*ES=0,1\%$.

Pour $A^*ES=0,2\%$, la valeur de module élastique est comprise entre 10 et 100 Pa jusqu'à 1000 s. Les deux modules augmentent ensuite brusquement pour atteindre une valeur très bruitée comprise entre 10^6 et 10^7 Pa, valeurs caractéristiques de l'état durci. La suspension concentrée adjuvantée à $A^*ES=0,1\%$ présente une évolution très progressive de module sans présenter de transition brutale.

Pour le dosage en adjuvant le plus bas, l'échantillon est assez rigide dès le départ et les variations de volume du fluide interstitiel sont certainement contrariées par le squelette solide trop structuré. En augmentant le dosage en adjuvant, l'échantillon est beaucoup moins rigide au départ, et les phénomènes liés à la mise en dépression du fluide interstitiel sont bien marqués, même si potentiellement, le volume d'air occlus a été augmenté.

Notons que l'étape de rigidification est assez semblable pour les deux dosages en adjuvant.

Nous confirmons les résultats obtenus sur l'adjuvant PCP4 en présentant les résultats de la même étude réalisée sur des suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP3 (figure 8-11) :

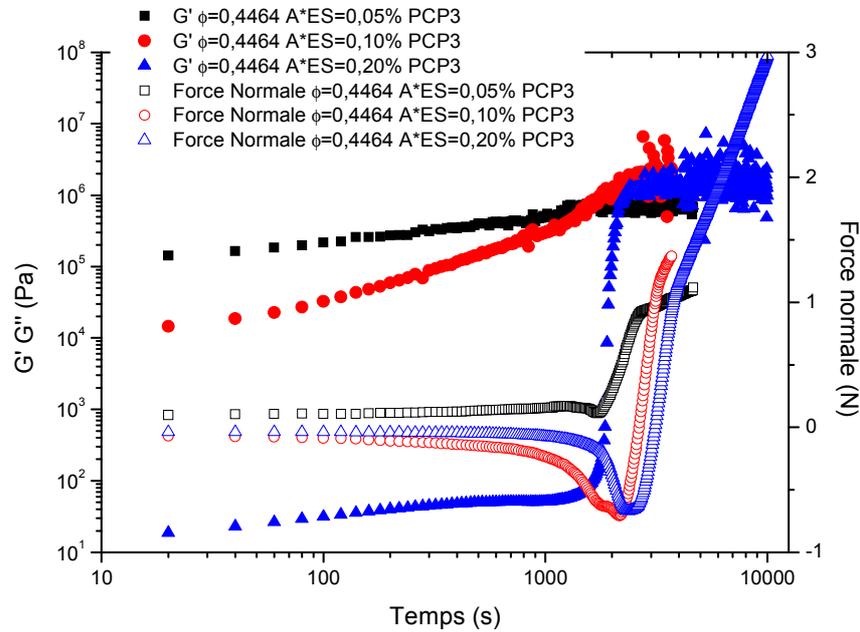


Figure 8-11. Évolution du G' et de la force normale en fonction du temps. Oscillation 5 Hz. Contrainte 1 Pa. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées au PCP3. $\phi=0,4464$. $A*ES=0,05\%$; $A*ES=0,1\%$; $A*ES=0,2\%$.

Nous observons une première étape où la décroissance de l'effort normal est très peu marquée, voir inexistante à très faible adjuvantation. Nous pouvons penser que nous avons affaire à une période de latence durant laquelle l'évolution des paramètres rhéologiques de la suspension reste mineure.

8.3 Conclusion

Les différentes études présentées (effet du retardant, effet du dosage en adjuvant...) permettent de mieux comprendre la simultanéité de l'évolution de différentes grandeurs tel que l'effort normal et les modules élastiques et visqueux. Le suivi de l'évolution temporelle de l'effort normal exercé sur le plateau supérieur d'un rhéomètre plan/plan nous permet de dégager des interprétations vis-à-vis des phénomènes de structuration et de prise en lien avec les conditions de contrainte au sein des suspensions concentrées. Un lien direct avec les phénomènes liés aux réactions chimiques d'hydratation a été discuté. Une synthèse peut être proposée sur la figure 8-12 et est détaillée ci-dessous :

- La phase 1 de l'évolution de l'effort normal correspond chimiquement à une migration des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Une faible partie de l'eau libre est également consommée, induisant une très légère décroissance de l'effort normal en début d'essai;

- La partie 2 correspond à la formation des nucléi de gypse, la migration des ions est toujours effective et la consommation d'eau libre devient plus importante, la décroissance de l'effort normal est alors plus marquée. Nous précisons que cette phase 2 est plus ou moins marquée en fonction de l'air occlus et de la rigidité de l'échantillon. L'air occlus entraîné potentiellement par l'adjuvant PCP va jouer un rôle de vase d'expansion en régulant la pression du fluide interstitiel;

- La phase 3 correspond à l'apparition et à la croissance des cristaux de gypse. L'eau de cristallisation est consommée rapidement. Les aiguilles de gypse commencent alors à s'enchevêtrer;

- La phase 4 correspond à la phase de gonflement de l'échantillon caractérisée par une mise en pression sur les plateaux. Lorsque les cristaux croissent, ils commencent à entrer en contact entre eux et à se gêner : le système se rigidifie.

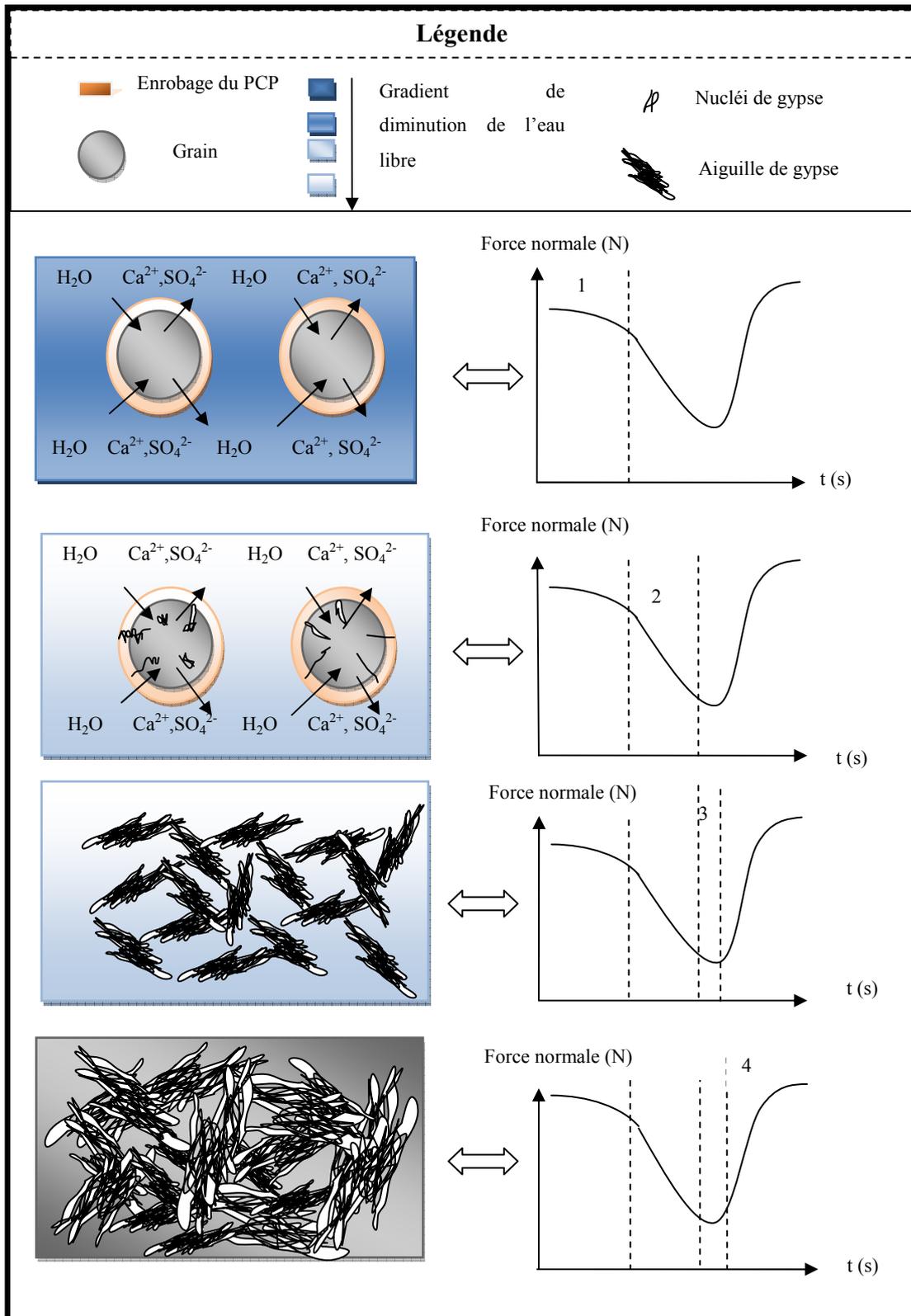


Figure 8-12. Schématisation des mécanismes de transition liquide-solide liés en lien avec l'évolution temporelle de la force normale

Conclusion générale et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire, issu d'une problématique industrielle, s'inscrit dans les thématiques de recherche de l'équipe MTRhéo du Laboratoire GCGM (EA3913). L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement rhéologique de suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium, de l'état frais à la prise. Cette étude, essentiellement expérimentale, reste centrée sur l'effet de l'introduction d'adjuvants de type polycarboxylate (PCP) sur les propriétés d'écoulement de suspensions concentrées d'anhydrite industrielle.

Pour atteindre cet objectif, nous avons dans un premier temps dressé une synthèse des études relatives aux systèmes à base de sulfate de calcium adjuvantés. Cette synthèse a montré que les travaux sur ce sujet restent encore peu développés, mettant ainsi en évidence l'originalité de ce travail. De ce fait, le travail bibliographique a été complété par l'étude des interactions entre superplastifiants et liant minéral classique (plâtre, ciment).

Dans une deuxième partie, les matériaux entrant dans la composition des suspensions de sulfate de calcium étudiées ont été présentés, ainsi que le protocole de préparation de ces suspensions. Ces suspensions se composent d'un mélange composé d'une matrice sèche (mélange de 95% de Kerysten[®] et de 5% de chaux), d'eau, de superplastifiant PCP et d'un retardateur de prise. Le fluide modèle utilisé a également été décrit. En outre, la description des matériels de caractérisation des adjuvants et des propriétés rhéologiques des suspensions, ainsi que leur principe de fonctionnement a été réalisée dans ce chapitre.

La troisième partie a donné lieu au développement de protocoles expérimentaux sur une fluide modèle qui a permis d'établir une procédure d'essai fiable et reproductible pour identifier la courbe d'écoulement avec un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan. Nous nous sommes intéressés en particulier à l'effet de la mise en œuvre de l'échantillon, à la taille de l'entrefer, à la rugosité des plateaux, au précisaillement, au type de sollicitation (contrainte ou vitesse imposée), et à la durée des sollicitations. Nous avons retenu le modèle d'Herschel-Bulkley pour exploiter les courbes d'écoulement obtenues. Nous avons également établi deux protocoles différents pour caractériser les propriétés viscoélastiques des suspensions concentrées étudiées en utilisant deux géométries différentes. Nous avons ainsi pu noter une utilisation plus simple d'une géométrie plan-plan. L'étude paramétrique des suspensions

concentrées dans le domaine viscoélastique linéaire a donc été produite dans la suite en utilisant essentiellement cette géométrie.

Dans une quatrième partie, afin d'affiner la connaissance des structures moléculaires des adjuvants, nous avons procédé à la caractérisation physico-chimique des adjuvants de type polycarboxylates. Cette étape a pu se faire grâce au soutien de laboratoires extérieurs. Nos résultats ont mis en évidence des différences de masses molaires en nombre et en poids. La stabilité des PCP à la température a également permis de les différencier en deux catégories. Cette stabilité est sans doute spécifique à la 2^{ème} ou 3^{ème} génération de PCP caractérisée par la présence de liaisons éthers et parfois de cycles aromatiques (styrol). Nous avons réalisé des mesures d'adsorption sur deux adjuvants présentant des propriétés d'adsorption très différentes (faible adsorption pour le PCP6 et forte adsorption pour le PCP4). L'ensemble des essais réalisés n'est pas suffisant pour identifier complètement la structure de la molécule de l'adjuvant et il est impossible de conclure sur la configuration de l'adjuvant à l'adsorption. Nous avons cependant constaté que la présence de Retardan P[®] n'influence pas l'adsorption du PCP. Au final, l'adsorption n'est pas uniquement conditionnée par un phénomène de complexation mais également par les propriétés du milieu. Une meilleure activité en présence de chaux en est l'illustration. Une simple modification du pH du milieu ne permet pas d'obtenir les mêmes résultats.

L'étude de la compétition lors de l'adsorption d'additifs sur un liant hydraulique de type sulfate de calcium constitue un domaine d'étude qui reste à explorer. Les couplages d'adjuvants sont nombreux et chaque cas peut présenter des spécificités. Ainsi, à titre d'exemple, nous pouvons citer le cas de formulation de béton ciré, où un agent viscosant de type éther de cellulose est généralement utilisé simultanément à un PCP. Sur le plan technique, afin de parfaire la caractérisation des adjuvants PCP, lyophiliser les polymères et les remettre en solution afin de réaliser des mesures de viscosité intrinsèque peut enrichir ce travail.

L'identification du comportement rhéologique des suspensions concentrées a été réalisée dans le chapitre 5. La gamme de concentration sur laquelle nous nous sommes focalisés est bornée par la fraction volumique de percolation et la fraction volumique maximale. Dans cette gamme de concentration de particules, le régime d'écoulement correspond à un milieu très concentré et les interactions entre particules deviennent sensibles. Dans ce chapitre, nous avons montré que de légères modifications des réponses rhéologiques peuvent apparaître en fonction de l'adjuvant utilisé dans la formulation. Nous avons retenu,

pour l'étude, les indicateurs rhéologiques pertinents que sont la contrainte seuil et la consistance du modèle d'Herschel-Bulkley. L'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration solide dans la suspension et en fonction du dosage en adjuvant est identifiée en multipliant les essais sur toute la gamme de formulation identifiée pour chaque PCP. Cette étude paramétrique nous a conduit à proposer l'ajustement d'un modèle de type Krieger-Dougherty qui permet d'interpréter les effets physiques de l'adjuvant sur les conditions d'interactions intergranulaires, à la mise en écoulement et durant l'écoulement. La discussion nous a mené à interpréter les résultats en reliant l'évolution du paramètre puissance du modèle à une modification de la forme et de la rugosité du grain couvert par des molécules de PCP adsorbées. Il apparaît que les paramètres de masse molaire affectent les paramètres caractéristiques de la consistance. Une forte masse molaire en nombre a un effet important sur l'évolution de la consistance pour des valeurs basses de fraction volumique solide. Une masse molaire en poids élevée a un effet sur l'évolution de la consistance pour des valeurs hautes de fraction volumique solide. L'interprétation des paramètres de seuil n'est pas aussi tranchée. Cependant, nous avons pu mettre en évidence un lien entre les deux paramètres caractéristiques de l'écoulement et de la mise en écoulement. Ce lien, existant dans le cas du fluide modèle, est présent sur les suspensions concentrées mais reste dépendant de la formulation.

Constatant une certaine corrélation entre seuil de mise en écoulement et la consistance, une étude rhéologique peut être simplifiée en abordant uniquement la mesure du seuil de mise en écoulement. A cette fin, une nouvelle méthode de dépouillement du test d'étalement a été construite dans le chapitre 6. Suite aux observations expérimentales et à une divergence des modèles existants dans la littérature au voisinage d'un régime de transition, entre étalement et affaissement, le modèle analytique proposé pour dépouiller le test d'étalement et obtenir une estimation fiable du seuil de la suspension concentrée testée a été validé. L'étude de l'effet des adjuvants PCP réducteurs de seuils sur le comportement des suspensions minérales appliquées au génie civil est ainsi facilitée. Nous précisons que cette analyse peut être adaptée à tous types de fluides complexes présentant un seuil de mise en écoulement inférieur à une centaine de Pa. En parallèle, l'évaluation de la viscosité des suspensions concentrées par l'intermédiaire d'un test de vidange est également proposée. Les résultats sont acceptables dans une certaine limite de formulation de suspensions concentrées et la relation entre seuil de mise en écoulement et viscosité reste identifiable en utilisant deux tests rustiques exploitables sur chantier.

En perspective à ces travaux, il conviendrait de compléter le modèle d'étalement en analysant l'influence de la zone centrale de l'écoulement sur la zone périphérique où des effets de tensions de surface seraient à prendre en compte.

Dans le chapitre 7, l'exploitation des mesures de rhéométrie en oscillation a été effectuée en envisageant l'analogie suivante : le comportement des chaînes de PCP est assimilé à l'effet de ressorts de comportement élastique. Nous évaluons alors, dans le cadre de cette analogie de comportement, une constante de raideur au contact interparticulaire liée à la flexibilité et à l'élasticité des chaînes latérales des PCP. Il apparaît que l'évolution de ce paramètre puisse être reliée au taux de greffage des PCP. Cependant, nous devons nuancer notre analyse, des divergences notables apparaissent entre le modèle proposé et le résultat des mesures pour une moitié des adjuvants étudiés. Par ailleurs, un parallèle entre les résultats obtenus sur le module élastique et le seuil de mise en écoulement est plus difficile à établir.

Dans ce même chapitre, nous avons ensuite couplé au modèle d'enrobage de grain par l'adjuvant de type polycarboxylate et un modèle d'homogénéisation de type mécanique, afin d'estimer l'évolution d'un rapport d'épaisseur d'enrobage par l'adjuvant PCP utilisé en fonction de la fraction volumique solide. En comparaison aux modèles de la littérature, ce modèle met ainsi en évidence l'effet de la fraction volumique solide sur la modification de l'enrobage des grains par les adjuvants PCP.

Enfin, l'étude de la transition liquide-solide des suspensions concentrées adjuvantées a fait l'objet du dernier chapitre de ce mémoire. Nous avons exploité ici une mesure simple et facilement utilisable : la variation de l'effort normal au cours du temps engendré par une suspension placée entre deux plans parallèles. Les essais en statique fournissent une évolution de l'effort normal dont l'enregistrement est correctement relié à l'essai de prise normalisé (test de Vicat). De plus, les différents essais réalisés en mode dynamique indiquent que la présence d'air occlus dans l'échantillon affecte fort logiquement l'amplitude de l'évolution de la pression interstitielle. Cette dernière technique s'avère plus riche que le test de l'aiguille de Vicat, notamment pour caractériser les évolutions structurelles en fonction de la formulation. Ainsi, nous avons montré que ces évolutions sont directement reliées au pouvoir entraîneur d'air du PCP, variable en fonction de son dosage. Par ailleurs, nous avons montré que le retardateur de prise utilisé permet de bloquer l'hydratation du Kerysten[®] dans un état intermédiaire, sans trop affecter la cinétique de durcissement lorsque la prise est amorcée.

En conclusion, nous avons montré que l'étude des réponses rhéologiques des suspensions concentrées bien que riche en informations sur la structuration au sein de la suspension s'avère insuffisante pour remonter aux structures moléculaires des adjuvants. Il convient d'enrichir ces données en les couplant à des caractérisations physico-chimiques complémentaires pour mieux gérer l'action des PCP. Néanmoins, le recours à une rhéométrie rustique, notamment en évaluant le seuil de mise en écoulement et la viscosité des suspensions concentrées adjuvantées reste tout à fait pertinente pour un usage industriel et une optimisation de formulation.

Bibliographie

- [1] C. Baux, M. Laurans, C. Lanos, A. Pierre, J. Guilbert, et M. Guillaume, « Performance des ciments sursulfatés », Congrès de l'Association Universitaire de Génie Civil, mai 2011.
- [2] B. Aranda, « Réactivité et durabilité de mélanges à base de β Anhydrite III/ β Anhydrite III' et de liants minéraux classiques », Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes, 2012.
- [3] C. Baux, « Procédé de fabrication industrielle de compositions à base de sulfate de calcium sous forme bêta anhydrite III', composition et liants correspondants », FR2933688 (A1)2008.
- [4] B. Rheinhardt, R. Evrard, P. Duhamel, et A. Cordonier, « Flash drying », Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, p. 40-46, 2000.
- [5] H. Tanaka, K. Uchida, et Kanasaki. Y, « The properties of II-CaSO₄ obtained by Flash-Calcination », Journal of the Society of Powder Technology, p. 194-202, 1983.
- [6] J-B. Dumas, « Extraits de deux mémoires sur le gypse », Mémoire de l'académie royale des sciences, vol. 3, p. 106-144, 1865.
- [7] J.L Vignes, « Une vie de plâtre », Bulletin de l'Union des Physiciens, vol. 91, n° 790, p. 145-164, janv. 1997.
- [8] H. Le Chatelier, Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques, Dunod. 1904.
- [9] E. Karmazsin, « Cinétique et mécanismes d'hydratation des sulfates de calcium semihydrates. Etude », INSA Lyon, 1978.
- [10] P. Galtier, « Hydratation et réactivité des liants calciques : sulfate de calcium et aluminat monocalcique », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint Etienne, 1981.
- [11] L. Amathieu, « Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline du plâtre pris », Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille, 1986.
- [12] B. Espinosa, « Modélisation et contrôle par voie diélectrique de l'hydratation des plâtres en présence d'ensemencement », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1989.
- [13] Marc Domenech, « Chimio-mécanique de l'hydratation du plâtre. Conséquences de l'adjuvantation. », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2002.

- [14] Hamouda JAFFEL, « Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution: cas du plâtre », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique, 2006.
- [15] M.J. Ridge et J. Beretka, « Calcium sulfate hemihydrate and its hydration », *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, p. 1065-1075, 1969.
- [16] W.C. Hansen, « Setting and hardening of gypsum plaster », *Materials Research and Standards*, p. 359-363, 1963.
- [17] J. P. Caspar, C. Dany, L. Amathieu, P. Reynaud, et G. Fantozzi, « Influence de la microstructure du plâtre pris sur ses propriétés mécaniques », XXIème Congrès Eurogypsum, Versailles, 1996.
- [18] M. Venuat, *Adjuvants et traitements: techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton*. M. Venuat, 1984.
- [19] D. Platel, « Impact de l'architecture macromoléculaire des polymères sur les propriétés physico-chimiques des coulis de ciment », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2005.
- [20] Edwige Nicolas, « Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires/superplastifiants », Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Luxembourg, 2010.
- [21] C.M. Hirsch, « Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation », Technische Universität, München, 2005.
- [22] R. Rixom et N. Mailvaganam, *Chemical Admixtures for Concrete*. Spon Press, 1999.
- [23] J. Plank, D. Stephan, et C. Hirsch, « Bauchemie », in: Winnacker/Küchler: *Chemische Technik-Prozesse und Produkte*. Weinheim: Verlag Wiley-VCH, 2004.
- [24] Francois Perche, « Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfates sur poudre modèle et ciments », Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004.
- [25] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, et N. Roussel, « Yield stress and bleeding of fresh cement pastes », *Cement and Concrete Research*, p. 937-944, 2012.
- [26] RJ. Flatt et Paul Bowen, « YODEL: A Yield Stress Model for Suspensions », *J. Am. Ceram. Soc.*, p. 1244-1256, 2006.
- [27] « Structures granulaires et formulation des bétons », Ouvrage d'art OA 34, 2000.
- [28] Roussel. N, Lemaître. A, Flatt. RJ, et Coussot. P, « Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of art », *Cement and Concrete Research*, 2009.

- [29] P. Coussot et C. Ancey, « Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes », *Physical review*, 1999.
- [30] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, et Michael Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH., vol. Second, Revised and Enlarged Edition. 2006.
- [31] Philippe Coussot et Jean Louis Grossiord, *Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton*, E.Sciences. 2001.
- [32] Jiahui Peng, Jindong Qu, Jianxin Zhang, Mingfeng CHen, et Tizhi Wan, « Adsorption characteristics of water reducing agens on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster », *Cement and Concrete Research*, p. 527-531, 2005.
- [33] Mathieu Neuville, « Les fluidifiants du plâtre », Thèse de Doctorat, Université de Nice Sophia Antipolis, Nice, 2007.
- [34] Baohong Guan, Qingqing Ye, Jiali Zhang, Wenbin Lou, et Zhongbiao Wu, « Interaction between alpha calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process », *Cement and Concrete Research*, p. 253-259, 2010.
- [35] R.J. Flatt et Y. F. Houst, « A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers », *Cement and Concrete Research*, p. 1169-1176, 2001.
- [36] K. Yamada, S. Ogawa, et S. Hanehara, « Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type sueprplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase », *Cement and Concrete Research*, p. 375-383, 2001.
- [37] L. Dupont, A. Pierre, R. Mercier, et A. Foissy, « Electrokinetic properties of aqueous (CaSO₄,1/2 H₂O) and (CaSo₄,2H₂O) dispersions », *Silicates Industriels*, p. 41-44, 1991.
- [38] G. Gouy, *J. phys. radium*, 1910.
- [39] D.L. Chapman, « Methods and Apparatus for Determining Consistency », *Phil. Mag*, p. 1045-1052, 1913.
- [40] R. Ettelaie et R. Buscall, « Electrical double layer interactions for spherical charge regulating colloidal particles », *Advances in Colloid and Interface Science*, p. 131-160, 1995.
- [41] Robert J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press., vol. Second Edition. 2002.
- [42] J. Plank, R. Schwerd, D. Vlad, A. Brandl, et P. Chatziagorastou, « Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten », *GDCh-Monographie Band*, p. 58-59, 2004.

- [43] Cédric Comparet, « Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne-UFR des Sciences et Techniques, 2004.
- [44] Ane M. Kjeldsen, Robert J. Flatt, et Lennart Bergström, « Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions », *Cement and Concrete Research*, p. 1231-1239, 2006.
- [45] Marie-Hélène NOEL, « Ciment à Comportement Rhéologique Ajustable », Thèse de Doctorat en Physique et Chimie des Matériaux, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2009.
- [46] H. A. Barnes, J.F. Hutton, et K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, 1989.
- [47] E. Guyon, J. P. Hulin, et L. Petit, *Hydrodynamique physique*, EDP Sciences/CNRS, 2001.
- [48] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials*, Wiley. Jhon wiley and sons, 2005.
- [49] P. Coussot, « La vie secrète des fluides à seuil », *Rhéologie*, vol. 17, p. 1-7, juin 2010.
- [50] G. Ovarlez, « Caractérisation rhéologique des fluides à seuil », *Rhéologie*, vol. 20, p. 28-43, 2011.
- [51] C. Derec, G. Ducouret, A. Ajdari, et F. Lequeux, « Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles », *Phys. Rev. E*, 2003.
- [52] P.J.M. Bartos, M. Sonebi, et A.K. Tamimi, « Workability and Rheology of Fresh Concrete: Compendium of Tests », Report of RILEM TC 145-WSM, 2002.
- [53] DL. Kandro, « Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test », *Cement, Concrete and Aggregates (CCA)*, p. 85-102, 1980.
- [54] J. Murata, « Flow and deformation of fresh concrete », *Materials Construction*, Paris, p. 117-129, 1984.
- [55] G. Christensen, « Modelling the flow of fresh concrete: the slump test », Princeton University, 1991.
- [56] Rajani. B et Morgenstern. N, « On the yield stress of geotechnical materials from the slump test », *Canadian Geotechnical Journal*, p. 457-462, 1991.
- [57] W.R. Schowalter et G. Christensen, « Toward a rationalization of the slump test for fresh concrete : comparisons of calculations and experiments », *Journal of Rheology*, vol. 42, n° 4, p. 865-870, 1998.

- [58] J.L Chandler, « The stacking and solar drying process for disposal of bauxite tailings in Jamaica. », Proceedings of the International Conference on Bauxite Tailings, Kingston, Jamaica, 1986, p. 101-105.
- [59] N. Pashias, D.V. Boger, J. Summers, et D. J Glenister, « A fifty cent rheometer for yield stress measurement », Journal of Rheology, p. 1176-1189, 1996.
- [60] N. Roussel et P. Coussot, « “Fifty cent rheometer” for yield stress measurements: From slump to spreading flow », Journal of Rheology, vol. 49(3), p. 705-718, juin 2005.
- [61] Malcolm R. Davidson, N. Hasan Khan, et Y. Leong Yeow, « Collapse of a cylinder of Bingham fluid », Proceedings of the 1999 International Conference on Computational Techniques and Applications, 2000, vol. 42, p. 499-517.
- [62] S. Clayton, T.G. Grice, et D.V. Boger, « Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions », International journal of mineral processing, p. 3-21, 2003.
- [63] A W. Saak, H M. Jennings, et S P. Shah, « A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow », Cement and Concrete Research, p. 363-371, 2004.
- [64] R.J. Flatt, D. Larosa, et N. Roussel, « Linking yield stress measurements : Spread test versus Viskomat », Cement and Concrete Research, p. 99-109, 2006.
- [65] N. Tregger, L. Ferrara, et SP. Shak, « Identifying viscosity of cement paste from mini-slump-flow test », ACI Materials Journal, p. 558-566, 2008.
- [66] A. Bouvet, E. Ghorbel, et R. Bennacer, « The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study », Cement and Concrete Research, p. 1517-1523, 2010.
- [67] P.L. Domone et J. JIN, « Properties of mortar for self-compacting concrete », International RILEM symposium on self-compacting concrete , Stockholm, 1999, p. 109-120.
- [68] Q. Dzuy Nguyen et D.V. Boger, « Direct yield stress measurement with the vane method », Journal of Rheology, p. 335-347, 1985.
- [69] Q. Dzuy Nguyen et D.V. Boger, « Yield stress measurement for concentrated suspensions », Journal of Rheology, p. 321-349, 1983.
- [70] « NF P 18 507. Additions pour béton hydraulique - Besoin en eau, contrôle de la régularité - Méthode par mesure de la fluidité par écoulement au cône de Marsh ». 1992.
- [71] C.F. Ferraris et F. De Larrard, « Testing and modelling of fresh concrete rheology », NISTIR 6094, Gaithersburg, Maryland, 1998.

- [72] V. H. Nguyen, S. Rémond, J. L. Gallias, J. P. Bigas, et P. Muller, « Flow of Herschel–Bulkley fluids through the Marsh cone », *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, p. 128-134, 2006.
- [73] M. T. Balhoff, L. W. Lake, et P. M. Bommer, « Rheological and yieldstress measurements of non-Newtonian fluids using a Marsh Funnel », *Cement and Concrete Research*, p. 393-402, 2011.
- [74] N. Roussel et R. Le Roy, « The Marsh cone: a test or a rheological apparatus », *Cement and Concrete Research*, p. 823-830, 2005.
- [75] S. Amziane, « Contribution à l'étude des matériaux cimentaires à l'état frais », Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches, 2005.
- [76] T. Lecompte, A. Perrot, V. Picandet, H. Bellegou, et S. Amziane, « Cement-based mixes: shearing properties and pore pressure », *Cement and Concrete Research*, p. 139-147, 2012.
- [77] Prakash C. Kapur, Peter J. Scales, David V. Boger, et Thomas W. healy, « Yield stress of Suspensions loaded with Size Distributed Particles », *AIChE Journal*, p. 1171-1179, 1997.
- [78] H. Rumpf, *The strenght of Granulates and Agglomerates*, W.A. Knepper. New-York: John Wiley, 1962.
- [79] K. Gotoh et J. L. Finney, *Nature*, 1974.
- [80] M. Suzuki, K. Makino, M. Yamada, et I. Iinoya, « A study on the co-ordination number in a system of randomly packed, uniform sized spherical particles », *Int. Chem. Eng.*
- [81] M. Suzuki et T. Oshima, « Co-ordination number of a multi component randomly packed bed of spheres with size distributions », *Powder Technology*, 1985.
- [82] Robert J. Flatt, « Dispersion forces in cement suspensions », *Cement and Concrete Research*, p. 399-408, 2004.
- [83] Z. Zhou, M. J. Salomon, P. J. Scales, et D. V. Boger, « The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles », *Journal of Rheology*, p. 651-671, 1999.
- [84] E. Finot, « Mesure des forces intercrystallines à l'origine de la prise du plâtre par Microscopie à Force Atomique », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne-UFR des Sciences et Techniques, Dijon, 1997.

- [85] X. Chateau, G. Ovarlez, et Kienn Luu Trung, « Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids », *J. Rheol.*, p. 489-506, avr-2008.
- [86] Hamid Hafid, « Influence des paramètres morphologiques des granulats sur le comportement rhéologique des bétons frais: étude sur systèmes modèles », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2012.
- [87] L. Bernard, M. Freche, J.L. Lacout, et B. Biscans, « Modeling of the dissolution of calcium hydroxyde in the preparation of hydroxyapatite by neutralization », *Chemical Engineering Science*, p. 5683-5692, 2000.
- [88] R. P. Patel, M. P. Patel, et M. Suthar, « Spray drying technology: an overview », *Indian Journal of Science and Technology*, 2009.
- [89] F. Mahaut, X. Chateau, P. Coussot, et G. Orvalez, « Yield stress and elastic modulus of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids », *Journal of Rheology*, p. 287-313, 2008.
- [90] J.M. Piau, « Carbopol gels: Elastoplastic and slippery glasses made of individual swollen sponges Meso-and macroscopic properties, constitutive equations and scaling laws », *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, p. 1-29, 2007.
- [91] T. Divoux, D. Tamarii, C. Barentin, et S. Manneville, « Transient Shear Banding in a Simple Yield Stress Fluid », *Physical Review Letters*, 2010.
- [92] « http://www.futura-sciences.com/fr/doc/t/physique/d/vulgarisation-les-polymeres-synthetiques_709/c3/221/p4/ ». .
- [93] P. Coussot et C. Ancey, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences Editions. 1999.
- [94] C. Macosko, *Rheology: Principles, measurements, and applications*. Wiley-VCH, 1994.
- [95] Q. Barral, « Superposition d'écoulements orthogonaux dans des fluides complexes: Mise en place d'une expérience, application aux suspensions et aux fluides à seuil », Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, Champs-sur-Marne, 2011.
- [96] J. Boujlel, A. Lindner, G. Ovarlez, et E. Clement, « Pénétration d'une plaque dans un fluide à seuil », 45ème congrès du GFR, Lyon, 2010.
- [97] C. Bonnoit, « Ecoulement de suspensions granulaires modèles », Université Paris 6, 2009.

- [98] H. Lombois, D. Lootens, J.L Halary, P.Hébraud, P.Colombet, E. Lécolier, et H. Van Damme, « Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires », *Rhéologie*, p. 11-21, 2005.
- [99] H.A. Barnes, « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure », *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, p. 211-251, 1995.
- [100] M. V. Putz et T. I. Burghelea, « The solid -fluid transition in a yield stress shear thinning physical gel », *Rheologica Acta*, p. 673-689, 2009.
- [101] S. Laribi, J.M. Fleureau, J.L. Grossiord, et N. Kbir-Ariiguib, « Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays », *Rheologica acta*, p. 262-269, 2005.
- [102] P. Coussot et J-M. Piau, « On the behavior of fine mud suspensions », *Rheologica Acta*, p. 175-184, 1994.
- [103] V.C Kelessidis et R. Maglione, « Yield stress of water-bentonite dispersions », *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, p. 217-226, 2008.
- [104] Pascal Borget, Laurent Galmiche, Jean-Francois Le Meins, et Françoise Lafuma, « Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb polymers », *Colloids an Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, p. 173-182, 2005.
- [105] Marie-Hélène Noël, Henri van Damme, et Pascal Hébraud, « Building of a thermoresponsive cement », *Cement and Concrete Research*, p. 975-980, 2011.
- [106] J. Plank et Ch. Winter, « Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface », *Cement and Concrete Research*, p. 599-605, 2008.
- [107] Kislenco, V. N, « Polymer Adsorption at Solid Surfaces », *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, p. 743-801, 2002.
- [108] T. Sato et R. Ruch, *Stablization of colloïdal dispersions by polymer adsorption*, Dekker., vol. 9. New-York, 1980.
- [109] R. Athey, « Problems associated with carboxylic acid interactions », *Ind. Eng. Chem*, 1975.
- [110] Huber, « Calcium induced shrinking of polycarboxylate chains in aqueous solution », *Journal Phys. Chem*, p. 9825-9830, 1993.

- [111] C. Lanos et P. Estellé, « Vers une réelle rhéométrie adaptée aux bétons frais », *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, p. 457-471, 2009.
- [112] W.H. Herschel et R. Bulkley, « Measurement of consistency as applied to rubber-benzene solutions », *Am. Soc. Test Proc.*, p. 621-633, 1926.
- [113] W.H. Herschel et R. Bulkley, « Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen », *Kolloid Zeitschrift*, p. 291-300, 1926.
- [114] Irvin M. Krieger et Thomas J. Dougherty, « A mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres », *Transactions of the society of rheology*, p. 137-152, 1959.
- [115] Q. Dzuy Nguyen, Timothy Akroyd, Daniel C. de Kee, et Lixuan Zhu, « Yield stress measurements in suspensions : an inter-laboratory study », *Korea-Australia Rheology Journal*, p. 15-24, 2006.
- [116] G. P. Roberts et H. A. Barnes, « New measurements of the flow curves for Carbopol dispersions without slip artefacts », *Rheol Acta*, p. 499-503, 2001.
- [117] Howard A. Barnes, « The yield stress a review or everything flows? », *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*, p. 133-178, 1999.
- [118] C. Baux, C. Lanos, et P. Estellé, « Etalement de pâtes de sulfate de calcium adjuvantées », présenté à 43ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie, Palaiseau, 2008.
- [119] N. Roussel, C. Stefani, et R. Leroy, « From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement based materials yield stress using slump tests », *Cement and Concrete Research*, p. 817-822, 2005.
- [120] L. Frunz, D. Lootens, R.J. FLatt, F. Wombacher, et U. Velten, « Smart polycarboxylate design for SCC concrete in precast applications », *RILEM Bookseries*, vol. Volume 1, n° Part 2, p. 53-63, 2010.
- [121] Napper. D.H, *Polymeric Stabilisation of Colloidal Dispersions*, Academic Press. London, 1983.
- [122] Z. Hashin et P. J. M Monteiro, « An inverse method to determine the elastic properties of the interphase between the aggregate and the cement paste », *Cement and Concrete Research*, p. 1291-1300, 2002.
- [123] Z. Hashin, « The elastic moduli of heterogeneous materials », *Journal of Applied Mechanics*, 1961.
- [124] C. Bayoux et J.J. Soumille, « Action des ajouts utilisés dans l'industrie plâtrière », *Rapport interne LAFARGE*, 1986.

Symboles

Symboles grecs

α :	Angle caractéristique de la géométrie du cône de Marsh
ϕ :	Fraction volumique solide
ϕ_c :	Fraction volumique solide critique
ϕ_p :	Fraction volumique solide de percolation
ϕ_{max} :	Fraction volumique solide maximale
φ :	Fraction volumique de grains enrobés
Γ :	Quantité adsorbée de PCP exprimé
Γ_∞ :	Quantité adsorbée de PCP à saturation
ζ :	Potentiel zéta
ε :	Épaisseur de la couche d'adjuvant adsorbée
τ :	Contrainte de cisaillement
τ_c :	Contrainte seuil de mise en écoulement
$\dot{\gamma}$:	Taux de cisaillement
$\dot{\gamma}_r$	Taux de cisaillement dans l'ajutage du cône de Marsh
γ :	Déformation
η_{HB} :	Consistance d'Herschel-Bulkley
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
γ_{surf}	Tension de surface
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tenseur des contraintes α Angle du cône de Marsh
σ_r	Contrainte de cisaillement dans l'ajutage du cône de Marsh
$\underline{\underline{D}}$	Tenseur des taux de déformations
$\underline{\underline{\tau}}$	Partie déviatorique du tenseur des contraintes
$\underline{\underline{I}}$	Tenseur identité
σ_{II}	Deuxième invariant du tenseur des contraintes
ρ	Masse volumique
μ_p	Viscosité plastique
ω	Vitesse de rotation

Symboles latins

$D(0,1)$:	Diamètre au-dessous duquel nous trouvons 10% de particules.
$D(0,5)$:	Diamètre moyen des particules
$D(0,9)$:	Diamètre au-dessous duquel nous trouvons 90% de particules
e :	Dimension de l'entrefer
g :	Constante de gravité
H_{ij} :	Force d'interaction H_{ij} entre deux particules voisines de taille i et j
h_0 :	Plus proche distance entre particules
$h(\phi)$:	Distance interparticulaire moyenne
H_a :	Constante d'Hamaker non retardée
G_{max} :	Valeur maximale de la force interparticulaire
G'_e :	Module élastique d'enrobage
G'_g	Module élastique à l'échelle du grain enrobé
G'_c	Module élastique à la fraction volumique critique
I_p	Indice de polymolécularité
M_n :	Masse molaire moyennée en nombre
M_w :	Masse molaire moyennée en poids
n :	Index d'Herschel-Bulkley
n_j :	Nombre de particules présent dans l'intervalle de taille j
P :	Pression (Pa)
P_{int}	Pression à l'intérieur du fluide
P_{ext}	Pression à l'extérieur du fluide
Q	Débit
R_c	Rayon de courbure
$R_{v,50}$:	Rayon moyen de la distribution volumique des particules
t_v :	Temps de vidange
V_0	Solvant interstitiel dans le volume mort
V_e	Volume d'élution pour les étalons
V_p	Solvant contenu dans le volume poreux
V_h :	Volume hydrodynamique
T_{ass} :	Température d'association

Abréviations

DRX :	Diffractions par Rayons X
ATD/TG :	Analyse Thermique Différentielle et Thermo-Gravimétrie
HB	Herschel-Bulkley
RMN :	Résonance Magnétique Nucléaire
PCP :	Superplastifiant de type Polycarboxylate
GPC :	Gel Permeation Chromatography
EDS :	Energy-Dispersive Spectroscopy
A = :	Pourcentage massique de PCP introduit dans la formulation
ES :	Extrait sec
ESEM :	Environmental Scanning Electron Microscope
RP :	Retardan P [®]
UV :	Ultra-violet
DL :	Diffusion de Lumière
IR :	InfraRouge
NDIR :	Analyseur Infrarouge Non Dispersif
AR :	Suspension Référence Avec Retardant
SR :	Suspension Référence Sans Retardant
PU40 :	Géométrie plan-plan de 400 mm de diamètre fournie par Malvern
TOC :	Carbone organique Total
DL :	Domaine Linéaire
P180 :	Papier de verre de granulométrie 82 µm
THF :	Tétrahydrofurane
FD :	Facteur de Dilution

Liste des figures

Figure 1-1. Photographie d'un intérieur composé de sulfate de calcium.....	16
Figure 1-2. Variétés minérales de gypse.....	17
Figure 1-3. Schéma de déshydratation du gypse.....	19
Figure 1-4. Procédé de calcination flash utilisé par KandCo pour la production du Kerysten® [3].....	20
Figure 1-5. Schéma d'un grain de Kerysten® suivant une structure multicouche [2].....	22
Figure 1-6. a) Courbe de conductimétrie ; b) Courbe de calorimétrie; Résultats obtenus sur un hémihydrate α . extrait de [13].	24
Figure 1-7 : Variation de volume du plâtre pris d'après Caspar [17].....	26
Figure 1-8. Structure schématique d'un superplastifiant de type polycarboxylate de configuration peigne.....	28
Figure 1-9. Structure chimique d'un polycarboxylate de première génération (R=H, CH ₃) d'après [22].	29
Figure 1-10. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération de type éther d'alkyle d'après Plank et al. [23].	30
Figure 1-11. Structure chimique d'un polycarboxylate de deuxième génération développé par W.R. Grace d'après Plank et al. [23].....	30
Figure 1-12. Structure chimique d'un polycarboxylate de troisième génération d'après [23].	31
Figure 1-13. Représentation de la distribution de particules en fonction de la fraction volumique solide.	32
Figure 1-14. Réseaux cubique faces centrées à (gauche) et hexagonal (à droite).....	33
Figure 1-15. Classification conceptuelle des régimes rhéophysiques d'une suspension en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique solide (échelle log-log) d'après Coussot et Ancey [29].	34
Figure 1-16 : Schéma de l'adsorption suivant Langmuir [31].	36
Figure 1-17. Complexation du PCP avec un ion calcium.	38
Figure 1-18. Dispersion des grains de sulfate de calcium par la répulsion électrostatique issue de [20].	38
Figure 1-19. Dispersion des grains de sulfate de calcium par l'encombrement stérique issue de [20].	39

Figure 1-20.a) Schéma de la double couche de Gouy-Chapman [41]; b) Évolution du potentiel lors de l'adsorption de superplastifiants de type polycarboxylates d'après Plank [42]. ..	40
Figure 1-21. Mouvement laminaire de cisaillement présentant une symétrie plane.....	42
Figure 1-22. Force normale exercée par une couche cisillée.	43
Figure 1-23. Les différents types d'écoulement de la matière : représentation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour différents types de fluides (a : Herschel-Bulkley rhéofluidifiant; b : Newtonien; c : Herschel-Bulkley rhéoépaississant; d : Bingham).....	43
Figure 1-24. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes linéaires de contrainte de cisaillement croissante puis décroissante appliquées à une émulsion concentrée. Figure extraite de [50].....	45
Figure 1-25. Modules élastiques (G') et modules visqueux (G'') en fonction de la déformation lorsqu'un balayage de déformations oscillatoires est appliquée à une suspension colloïdale concentrée. Figure extraite de [51]......	47
Figure 1-26. Schéma d'un essai d'étalement indiquant les distributions de contrainte et les formes initiales et finales d'après Pashias [59].	49
Figure 1-27. Forme du matériau suite à un essai de slump. Figure extraite de [61].	49
Figure 1-28 : Comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques issue de [66].	51
Figure 1-29. Rhéomètre équipé de capteur de pression et synoptique de fonctionnement du capteur de pression interstitielle (figures tirées de [75]).	53
Figure 1-30. Schéma de cisaillement entre deux particules.	54
Figure 1-31. Plan coupant un lit de particules sphériques monodisperses.....	55
Figure 1-32. Schématisation du système décrit par le modèle de Chateau et al [85].....	58
Figure 2-1. Cliché au microscope environnemental (ESEM Hitachi TM-1000) du Kerysten [®] issue de [2].	67
Figure 2-2. Distribution granulométrique du Kerysten [®] et diamètres mesurés. Granulomètre Mastersizer S, Malvern.	68
Figure 2-3. Temps de début de prise en fonction du dosage en Retardan P [®] calculé par rapport au pourcentage massique de plâtre. Taux de gâchage de 0,6. Données issues de la fiche technique.	70
Figure 2-4. Cliché au microscope environnemental d'une poudre de Retardan P [®] et analyse effectuée par EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy).	70

Figure 2-5. Représentation de la structure moléculaire supposée des adjuvants polycarboxylates des fournisseurs A et B.	71
Figure 2-6. Formule semi-développée d'un copolymère acrylique greffé. Structure supposée de l'adjuvant PCP5.....	73
Figure 2-7. Taux de greffage, longueur de la chaîne principale et masse molaire pour les PCP du fournisseur B.	73
Figure 2-8. Schéma reprenant le fonctionnement d'un spray-dryer issue de [88].	74
Figure 2-9. Malaxeur Kenwood. Balance de précision utilisée pour peser les additifs et balance utilisée pour mesurer la masse volumique d'une suspension de Kerysten® (de gauche à droite).	76
Figure 2-10. Structure générale d'un polymère de Carbopol®.....	76
Figure 2-11. Schéma de la distribution de masse molaire d'un polymère avec la masse molaire en nombre M_n et la masse molaire en poids M_w	78
Figure 2-12. Représentation de la colonne de GPC et du principe d'éluion issue de [92].	79
Figure 2-13. Courbe de distribution du réfractomètre et courbe d'étalonnage $\log M_w = f(V_e)$ qui doit être linéaire. V_e =Volume d'éluion pour les étalons.	80
Figure 2-14. Circuit de fonctionnement de l'analyseur de carbone TOC.	82
Figure 2-15. Photographie du rhéomètre Kinexus® de Malvern Instruments et géométrie plan-plan PU40 mm.....	83
Figure 2-16. Géométrie plan-plan.	84
Figure 2-17. Photographie du rhéomètre Bohlin Gemini® et de la géométrie vane.....	85
Figure 2-18. Géométrie de Couette à cylindriques coaxiaux (à gauche). Cas où le cylindre intérieur est un croisillon : géométrie vane (à droite).	86
Figure 2-19. Essais d'étalement sur une suspension concentrée de sulfate de calcium adjuvantée.....	87
Figure 2-20. Géométrie du cône de Marsh; $r=12,5$ mm; $h=62,5$ mm; $H_0=184$ mm, $\text{Tan}(\alpha)=0,23$	88
Figure 2-21. Dispositif de Vicat équipé de l'acquisition par ordinateur.	88
Figure 3-1. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Influence de la mise en place: rapide sans arasement (\circ); progressive(Δ); rapide avec arasement (\square).Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus®. Géométrie plan-plan PU40. Entrefer 1,5 mm.....	94

Figure 3-2. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Influence de l'entrefer. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40.....	95
Figure 3-3. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des valeurs de rampes de 15 minutes (■), 10 minutes (●), 5 minutes (▲), 2 minutes (▼). Rampe croissante (symboles pleins) et décroissante (symbole creux). Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40. Entrefer 1,5 mm.....	96
Figure 3-4. Schéma d'une suspension de fraction volumique ϕ dans un géométrie plan-plan. (a) Muni d'une surface lisse. (b) Muni d'une surface rugueuse, la fraction volumique ϕ est constante dans tout l'échantillon. D'après Coussot et Ancey [93].	98
Figure 3-5. a) Mesure de la viscosité d'une huile silicone de comportement newtonien par des rampes de contrainte avec des rugosités différentes, les données brutes sont corrigées en augmentant la valeur de l'entrefer d'une longueur δh dépendant du papier de verre utilisé; b) Mesures des modules élastiques par oscillations sur une émulsion avec différentes surfaces sans correction de l'entrefer. Figures présentées dans [95].	99
Figure 3-6. Influence de la rugosité sur la géométrie plan-plan PU40. Rampes en contrainte croissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Entrefer 1,5 mm.	99
Figure 3-7. Répétabilité de trois rampes à contrainte imposée croissante (symbole plein) ou décroissante (symbole creux) de durée cinq minutes. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.....	100
Figure 3-8. Influence du taux de pré-cisaillement exprimé en s^{-1} avant le début de la mesure. Rampe à contrainte imposée croissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.....	101
Figure 3-9. Influence du taux de pré-cisaillement. Rampe à contrainte imposée décroissante. Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.	102
Figure 3-10. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes à taux de cisaillement croissant (symboles pleins) puis décroissant (symboles vides). Gel à cheveux commercial. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.	104
Figure 3-11. Contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Rampes à taux de cisaillement croissant. Dispersions de Carbopol [®] de différentes formulations. Rhéomètre	

Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.....	106
Figure 3-12. Consistance d'Herschel-Bulkley en fonction du seuil de mise en écoulement pour des dispersions de Carbopol [®] . Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.	106
Figure 3-13. Index d'Herschel-Bulkley en fonction du seuil de mise en écoulement pour des dispersions de Carbopol [®] . Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. e =1,5 mm.	107
Figure 3-14. G' et G'' en fonction de la contrainte. Balayage en contrainte. Fréquence fixe de 5 Hz. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.	109
Figure 3-15. G' et G'' en fonction de la fréquence. Contrainte fixe de 1 Pa. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.....	110
Figure 3-16. G' et G'' en fonction de la contrainte. Balayage en contrainte. Influence de la fréquence fixée. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 équipée d'un papier de verre P180. Entrefer 1,5 mm.	110
Figure 3-17. G' et G'' en fonction de la contrainte. Fréquence fixe de 5 Hz. Rhéomètre Gemini [®] équipé d'une géométrie vane. Gel à cheveux commercial.....	112
Figure 4-1. Masses molaires en nombre (g/mol) des adjuvants déterminées par GPC.....	118
Figure 4-2. Masses molaires en poids (g/mol) des adjuvants déterminées par GPC.	119
Figure 4-3. Indice de polymolécularité des adjuvants déterminé par GPC.....	119
Figure 4-4. Spectre RMN du proton de l'adjuvant PCP6 dans du deutérium et identification des groupements.....	120
Figure 4-5. Structure supposée de l'adjuvant PCP6 suite aux essais de RMN.....	121
Figure 4-6. Spectre RMN du proton de l'adjuvant PCP4 dans du deutérium.....	122
Figure 4-7. (a) Chaîne de polymères en dessous de la température d'association T _{ass} (squelette hydrophile(○) ; greffons thermoassociatifs (□)). (b) Au dessus de T _{ass} , les greffons deviennent hydrophobes et se regroupent en microdomaines (■), certains greffons hydrophobes restent libres (□) [83].	124
Figure 4-8. Module élastique en fonction du temps et de la température. Adjuvant PCP4. Oscillation 1 Pa. 1 Hz. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 lisse. Entrefer 1 mm.....	125

Figure 4-9. Module élastique en fonction du temps et de la température. Adjuvant PCP6. Oscillation 1 Pa. 1 Hz. Rhéomètre Kinexus [®] . Géométrie plan-plan PU40 lisse. Entrefer 1 mm.....	125
Figure 4-10. Évolution des modules élastiques en fonction de la température de l'adjuvant PCP4 dans une solution de soude (à gauche) et une solution composée de Ca(OH) ₂ (à droite).	127
Figure 4-11 : Courbes d'adsorption du PCP4 et du PCP6 sur une poudre de Kerysten [®] /Chaux à 95/5. $\Phi = 0,4230\%$. Suspensions avec Retardan P [®] (symboles pleins) et suspensions sans Retardan P [®] (symboles vides).	129
Figure 4-12. Régression linéaire pour le calcul du plateau d'adsorption et de la constante de Langmuir.	130
Figure 4-13 : Courbes d'adsorption du PCP4 et PCP6 modélisées par l'isotherme de Langmuir.	131
Figure 4-14. Courbes d'adsorption des adjuvants PCP4 (à gauche) et PCP6 (à droite) selon trois parties distinctes.	132
Figure 4-15. Détermination de K_i en considérant un unique point de contact ($z=1$) lors de l'adsorption.....	133
Figure 5-1. Diamètre d'étalement en fonction du dosage massique de chaux éteinte dans des formulations composites sulfate de calcium-chaux seule et adjuvantées avec le PCP9. $\phi=0,36$	138
Figure 5-2. Diamètre d'étalement en fonction du pourcentage massique de Retardan P [®] calculé sur la masse sèche de Kerysten [®] . Suspension concentrées de sulfate de calcium adjuvanté à 0,1%. PCP9. $\phi=0,36$	139
Figure 5-3. Mise en suspension possible (à gauche). Mise en suspension impossible : fraction volumique maximale atteinte (à droite).....	140
Figure 5-4. Gamme de formulation de liants de sulfate de calcium adjuvantés avec des PCP. A*ES=0,1%.....	141
Figure 5-5. Gamme de formulation de liants de sulfate de calcium adjuvantés avec des PCP. A*ES=0,2%.....	141
Figure 5-6. Représentation des courbes contrainte (■) et force normale (●) en fonction du taux de cisaillement imposé croissant (symboles pleins) et décroissant (symboles creux). Suspensions concentrées adjuvantées A*ES=0,2% PCP4. a) $\phi=0,42$ b) $\phi=0,44$ c) $\phi=0,47$ d) $\phi=0,50$.Géométrie plan-plan rugueuse.....	143

Figure 5-7. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Observation de la diminution du taux de cisaillement critique pour ajuster le modèle d'Herschel-Bulkley. a) Suspensions concentrées adjuvantées b) Suspension concentrée non adjuvantée. $\phi=0,38$	144
Figure 5-8. Représentation du domaine de taux de cisaillement pour une suspension concentrée à la fraction volumique de percolation. $\phi_p=0,42$. A*ES=0,2% PCP4.....	145
Figure 5-9. Représentation du domaine de taux de cisaillement pour la suspension concentrée critique. $\phi_c=0,50$. A*ES=0,2% PCP4.....	146
Figure 5-10. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Suspension concentrées adjuvantées avec A*ES=0,20%. $\phi=0,42$. PCP10.	147
Figure 5-11. Index du modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique solide pour les adjuvants étudiés. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6...	148
Figure 5-12. Valeur de consistance des suspensions concentrées en fonction de la fraction volumique solide pour différents ajustements en taux de cisaillement. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.....	149
Figure 5-13. Consistance à la fraction volumique de percolation.....	150
Figure 5-14. Consistance adimensionnée en fonction de $1-\phi/\phi_{max}$. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.....	152
Figure 5-15. Paramètre adaptatif de puissance [n] estimé à la fraction volumique solide de percolation en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.....	155
Figure 5-16. Seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de la fraction volumique solide ϕ . Suspensions concentrées adjuvantées avec a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.....	157
Figure 5-17. Seuil à la fraction volumique solide de percolation ϕ_p	158
Figure 5-18. Seuil adimensionné en fonction de $1-\phi/\phi_{max}$. a)PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e)PCP5 f) PCP6.....	160
Figure 5-19. Paramètre adaptatif de puissance [n] en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.	162
Figure 5-20. Paramètre adaptatif η_p du modèle rhéologique en fonction de l'adjuvant PCP et du dosage utilisé.	162
Figure 5-21. Seuil adimensionné en fonction de la consistance adimensionnée. a)PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e)PCP5 f) PCP6.....	163

Figure 6-1. Photographies des galettes de dispersions de Carbopol® suite aux essais d'étalement. Seuils évalués en rhéométrie plan-plan rugueuse avec le modèle d'Herschel-Bulkley : a) 21 Pa; b) 28 Pa; c) 62 Pa; d) 100 Pa.....	170
Figure 6-2. a) Photographie de la vue de dessous et schématisation (b) de la vue de dessus d'une suspension concentrée de sulfate de calcium suite à un essai d'étalement.....	171
Figure 6-3. Représentation schématique du profil de forme obtenu en fin d'étalement et retenu pour le développement d'un modèle analytique.....	172
Figure 6-4. Hauteurs mesurées à l'arrêt de l'étalement et au centre en fonction des rayons de la zone centrale (\square) et des rayons de la galette (Δ) mesurés. Dispersions de Carbopol®.	172
Figure 6-5. Contrainte en fonction du taux de cisaillement. Dispersion de Carbopol®. Rhéomètre Kinexus®. Géométrie plan/plan rugueuse.....	173
Figure 6-6. Forme initiale du cylindre contenant le matériau avant l'essai et représentation du repère en coordonnées cylindriques.	174
Figure 6-7. Schéma de l'équilibre de tranches à l'arrêt de l'écoulement.....	177
Figure 6-8. Seuil calculé avec le modèle de l'équation (6-20) \blacksquare et le modèle de Roussel et al.[60] équation (6-17) \square en fonction du seuil calculé en adaptant le modèle d'Herschel-Bulkley à partir des courbes contraintes-taux de cisaillement. Dispersions de Carbopol®.	180
Figure 6-9. Comparaison des seuils de mise en écoulement évalués en considérant deux valeurs de rayon $R_0=R_{\text{moule}}$ et R_0 mesuré	181
Figure 6-10. Hauteur calculée à l'arrêt de l'étalement selon deux hypothèses : partie centrale élongationnelle (\bullet) : équation (6-24) ; distinction de la zone centrale : (\blacksquare) : équation (6-23) en fonction de la hauteur mesurée au centre de la galette. Dispersions de Carbopol®.....	182
Figure 6-11. Seuil calculé selon la racine positive de l'équation (6-27) (\square) et seuil calculé avec le modèle de Roussel (équation (6-17)) (\blacksquare) en fonction du seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley. Dispersions de Carbopol®.....	184
Figure 6-12. Masse volumique en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées adjuvantées avec le PCP9 et le PCP10.....	185
Figure 6-13. Hauteur mesurée au centre de la galette en fonction de la hauteur calculée de suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées.	186

Figure 6-14. Seuil calculé selon notre modèle (équation (6-27) (\square) et seuil calculé avec le modèle de Roussel (équation (6-17) (\blacksquare) en fonction du seuil calculé avec le modèle d'Herschel-Bulkley adapté sur les courbes contrainte-taux de cisaillement. Suspensions concentrées adjuvantées de sulfate de calcium.	187
Figure 6-15. Temps de vidange en fonction de la fraction volumique solide ϕ . Suspensions de sulfate de calcium adjuvantées. a) PCP4; b) PCP10; c) PCP9. $A*ES= 0,1\%; 0,2\%; 0,4\%$	188
Figure 6-16. Étude de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide sur des suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. PCP4.....	189
Figure 6-17. Viscosité apparente en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées avec les PCP4 PCP9 et PCP10.	191
Figure 6-18. Viscosité apparente évaluée au cône de Marsh (symboles pleins : notre solution; symboles creux : solution de Roussel et al. [74]) en fonction de la viscosité apparente évaluée au rhéomètre plan-plan. a) PCP4; b) PCP9; c) PCP10.....	192
Figure 6-19. Viscosité évaluée au cône de Marsh en fonction du seuil de mise en écoulement. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. a) PCP4; b) PCP9; c) PCP10.....	193
Figure 7-1. G' et G'' d'une suspension concentrée en fonction de la contrainte imposée croissante à fréquence fixe a) géométrie plan-plan rugueuse b) géométrie vane. $\phi=0,42$. $A*ES=0,1\%$ PCP4.....	200
Figure 7-2. G' évalués dans le domaine linéaire en fonction de la fraction volumique solide. Comparaison des géométries utilisées (plan-plan rugueuse et vane). Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées. PCP4.	201
Figure 7-3. G' en fonction de la contrainte oscillatoire croissante. Géométrie plan-plan rugueuse. Suspensions concentrées adjuvantées. $A*ES=0,1\%$ PCP4.....	202
Figure 7-4. Schéma des trois régimes d'interaction dans le cas de deux plans stabilisés de façon stérique : régimes (1) (2) et (3) d'après Napper [121].....	203
Figure 7-5. Représentation de l'évolution de la rigidité relative de la couche adsorbée en fonction de la fraction volumique relative.	204
Figure 7-6. G'/G'_c en fonction de ϕ/ϕ_c . Suspensions concentrées adjuvantées. a) PCP1; b) PCP2; c) PCP3; d) PCP4; e) PCP5; f) PCP6.....	205

Figure 7-7. Paramètre k de la modélisation du module élastique en fonction de la fraction volumique solide.	207
Figure 7-8. Analogie du comportement de la couche de polymère adsorbée avec une couche élastique enrobant le grain.....	209
Figure 7-9. Distances interparticulaires calculées avec le modèle de Flatt et Bowen [26] pour les différents adjuvants. Suspensions concentrées adjuvantées. A*ES=0,1%; A*ES=0,2%.....	210
Figure 7-10. Contrainte de mise en écoulement mesurée et théorique en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de Kerysten [®] adjuvantées. a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. A*ES=0,1% :■ ; A*ES=0,2% : ●.....	212
Figure 7-11. Distance interparticulaire moyenne calculée selon le modèle de Kapur en fonction de la fraction volumique solide. Suspensions concentrées de Kerysten [®] adjuvantées : a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. A*ES=0,1% :■ ; A*ES=0,2% : ●	213
Figure 7-12. Schématisation des hypothèses premières intervenant dans l'établissement du modèle pour deux fractions volumiques solides.	215
Figure 7-13. Seuil calculé avec l'équation (7-12) en fonction du seuil mesuré au rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan rugueuse.....	217
Figure 7-14. Rapport d'épaisseur en fonction de la fraction volumique solide : a) PCP1 b) PCP2 c) PCP3 d) PCP4 e) PCP5 f) PCP6. A*ES=0,1% :■ ; A*ES=0,2% : ●.....	219
Figure 8-1. Correspondance de la force normale mesurée au rhéomètre et de la pénétration à l'aiguille de Vicat. Suspension concentrée. A*ES=0,064%. PCP6.	224
Figure 8-2. Temps de début de prise et de fin de prise évalués au rhéomètre en fonction du pourcentage de principe actif (A*ES) de PCP6. RP=0,020%.....	225
Figure 8-3. Évolutions relatives de la pression interstitielle, de la contrainte seuil et de l'enfoncement Vicat d'une pâte de ciment d'après les travaux d'Amziane [75]	226
Figure 8-4. Évolution de la force normale en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P [®] .Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\Phi=38,28\%$. A*ES=0,042% PCP6. RP=0,015%; 0,025%; 0,05%.....	227
Figure 8-5. Évolution du degré d'avancement RMN avec ou sans Retardan P [®] . Suspension de plâtre : E/L=0,8.	229

Figure 8-6. Modules élastiques et modules visqueux en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P [®] . Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=38,28\%$. A*ES=0,042% PCP6. RP=0,015%; 0,025%; 0,05%.....	229
Figure 8-7. Modules élastiques et modules visqueux en fonction du temps en mode dynamique. Influence du dosage en Retardan P [®] . Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=38,28\%$. A*ES=0,042% PCP6. RP=0,025%.....	230
Figure 8-8. Motif de l'adjuvant PANa utilisé dans les travaux de Domenech [13].....	231
Figure 8-9. Modules élastiques et module visqueux en fonction de l'adjuvant utilisé PCP4 ou PCP3 PCP2. Suspensions concentrées $\phi=0,4464$. A*ES=0,10%. RP=0,020%. ■ : PCP3 ; ● : PCP4; ▲ :PCP2.....	231
Figure 8-10. G' G'' et force normale en fonction du temps. Suspensions concentrées de sulfate de calcium. $\phi=0,4464$. A*ES=0,1%; A*ES=0,2%. PCP4.....	233
Figure 8-11. Évolution du G' et de la force normale en fonction du temps. Oscillation 5 Hz. Contrainte 1 Pa. Suspensions concentrées de sulfate de calcium adjuvantées au PCP3. $\phi=0,4464$. A*ES=0,05%; A*ES=0,1%; A*ES=0,2%.....	234
Figure 8-12. Schématisation des mécanismes de transition liquide-solide liés en lien avec l'évolution temporelle de la force normale	236

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Phases du système CaSO ₄ -H ₂ O.	18
Tableau 1-2. Comparaison des modes de cuissons et de la granulométrie des produits.....	21
Tableau 1-3. Composition du Kerysten [®] étudié. Tableau extrait de [2].	22
Tableau 1-4. Action des superplastifiants sur du sulfate de calcium à l'état frais et durci.	31
Tableau 2-1. Description du liant à base de Kerysten [®] étudié par Aranda [2].	66
Tableau 2-2. Données commerciales issues de la fiche technique du PCP6 (fabricant A).....	72
Tableau 2-3. Données des adjuvants issues des fiches techniques du fabricant B.....	72
Tableau 2-4. Données des adjuvants issues des fiches techniques de KandCo.	75
Tableau 2-5. Données issues des essais de chromatographie par GPC.....	81
Tableau 3-1. Description des mises en place d'échantillon au rhéomètre Kinexus [®]	93
Tableau 3-2. Protocole des rampes en vitesse de cisaillement imposée.	103
Tableau 3-3. Paramètres d'essais oscillatoires effectués au rhéomètre Kinexus [®] équipé d'une géométrie plan-plan rugueuse.	108
Tableau 3-4. Fréquence et temps de mesure pour un balayage en amplitude.....	111
Tableau 3-5. Paramètres d'essais oscillatoires effectués au rhéomètre Gemini [®] équipé d'une géométrie vane.	111
Tableau 4-1. Données issues des caractérisations par chromatographies GPC et mesure de pH sur les adjuvants étudiés.	117
Tableau 4-2. Récapitulatif des valeurs de température d'augmentation des modules élastiques et visqueux pour les adjuvants thermosensibles.....	126
Tableau 4-3. Valeurs obtenues en modélisant l'équation de Langmuir pour toute la courbe d'adsorption.....	131
Tableau 5-1. Paramètre moléculaire du PCP et influence sur l'écoulement d'une suspension concentrée adjuvantée.	155
Tableau 5-2. Influence des adjuvants PCP sur l'écoulement d'une suspension concentrée. .	156
Tableau 7-1. Comportement des chaînes adsorbées des PCP.	206

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Rhéologie de suspensions concentrées de sulfate de calcium

Nom Prénom de l'auteur : PIERRE ALEXANDRE

Membres du jury :

- Monsieur ROUSSEL Nicolas
- Monsieur BOSSIS Georges
- Monsieur LANOS Christophe
- Monsieur ESTELLÉ Patrice
- Monsieur PERROT Arnaud
- Monsieur AMZIANE Sofiane

Président du jury : **G. BOSSIS**

Date de la soutenance : 14 Juin 2013

Reproduction de la these soutenue

- Thèse pouvant être reproduite en l'état
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Fait à Rennes, le 14 Juin 2013

Signature du président de jury

Le Directeur,

M'hamed DRISSI



A handwritten signature in black ink, likely belonging to G. Bossis, the president of the jury.

Ce travail de recherche s'inscrit dans une volonté de développer des suspensions concentrées à application Génie Civil (chapes anhydrites, bétons cirés). Dans ce contexte industriel, l'étude est focalisée sur l'effet de l'introduction d'adjuvants de type polycarboxylate (PCP) sur les propriétés d'écoulement de suspensions formulées avec une anhydrite fortement réactive.

Les travaux expérimentaux sont initiés par le développement de protocoles de caractérisation rhéologique étalonné sur un fluide modèle à seuil. Ceci permet d'évaluer l'effet de la taille de l'entrefer, de la rugosité des plateaux, du précisaillement ainsi que du type et de la durée de sollicitation. Nous avons alors défini un protocole unique, exploitable pour identifier la courbe d'écoulement des suspensions concentrées étudiées. Les propriétés viscoélastiques des suspensions, évaluées aux faibles déformations, sont également caractérisées sous sollicitations oscillantes.

Afin d'affiner la connaissance des structures moléculaires des différents adjuvants sélectionnés pour cette étude, des caractérisations physico-chimiques sont réalisées. Elles permettent de distinguer plusieurs paramètres caractéristiques des adjuvants : masse molaire, indice de polymolécularité et sensibilité à la température en fonction d'un milieu alcalin ou neutre. Des mesures d'adsorptions ont également été réalisées sur deux adjuvants. Nous montrons ainsi que le phénomène d'adsorption semble conditionné par les propriétés du milieu, notamment par la présence de chaux.

L'étude rhéologique paramétrique montre que des modifications sensibles de la réponse peuvent apparaître en fonction de l'adjuvant utilisé et de la concentration de la suspension. Les évolutions des indicateurs de consistance et de contrainte seuil de mise en écoulement en fonction de la fraction volumique solide et du dosage en adjuvant sont identifiées. Les résultats sont interprétés en ajustant un modèle de type Krieger-Dougherty. L'évolution du paramètre puissance de ce modèle peut être interprétée comme une modification de la forme et de la rugosité du grain couvert par des molécules de PCP adsorbées. Les paramètres moléculaires conditionnant le plus la rhéologie des suspensions concentrées étudiées sont la masse molaire et l'indice de polymolécularité. L'interprétation des résultats est moins tranchée vis-à-vis du seuil de mise en écoulement que vis-à-vis de la consistance.

Dès lors, nous avons mis en évidence la relation seuil-consistance. Sur le plan pratique, se restreindre à l'estimation du seuil de mise en écoulement des suspensions devient pertinent. À cette fin, un modèle analytique permettant d'estimer la contrainte seuil de mise en écoulement à partir d'un test d'écoulement libre sur une surface plane est proposé. L'objectif est d'apporter une amélioration aux modèles existants lorsque l'écoulement est à la frontière entre régime d'affaissement et régime d'étalement. L'analyse, qui peut être généralisée à l'étude de tous types de fluides complexes à seuil, conduit à une meilleure évaluation de la contrainte seuil. En croisant l'information de tests d'étalement et de vidange au cône de Marsh, nous montrons ainsi qu'une rhéométrie rustique est tout à fait pertinente pour un usage industriel.

La notion d'enrobage de grain est proposée pour modéliser, à l'échelle microscopique, le rôle de l'adjuvant sur l'interaction entre particules. L'ordre de grandeur de la distance interparticulaire est alors estimé entre 1 et 5 nm en exploitant des données de rhéométrie oscillante. Cette approche phénoménologique permet de mettre en évidence l'effet de la fraction volumique solide sur la distance interparticulaire.

Finalement, l'étude de la rhéologie des suspensions concentrées est étendue à la transition liquide solide liée aux réactions d'hydratation. Le suivi de l'effort normal exercé sur une géométrie en contact avec la suspension peut s'interpréter comme un indicateur alternatif de prise. Physiquement, le phénomène est expliqué par un équilibre entre la pression du fluide interstitiel et la variation de volume associée à l'avancement de la réaction d'hydratation de l'anhydrite.

This work has been initiated to improve the development of mineral suspension used for building construction. In this industrial field, the rheological evolution needs to be controlled from the mixing to the setting up. The study is herein focused on the influence of polycarboxylates superplasticizers as additives on the rheological properties of suspensions made with a reactive anhydrite.

Firstly, we develop some protocols of rheological characterization which have been calibrated using a model yield stress fluid. Then, we evaluated the effect of several experimental parameters: the sample gap, the roughness of the plates, pre-shearing as well as the testing time. We finally used a unique protocol to identify the flow curves of the mineral suspensions. In addition, dynamic rheometry was used to study the viscoelastic properties of the suspensions at low strain with two rheometers equipped with different geometries.

We assessed the physico-chemical characterization of the various additives selected for this study. In order to provide the knowledge on their molecular shape. We distinguished several parameters such as: molecular weight and the thermo-rheological behavior in alkaline or neutral conditions. Moreover, we performed adsorption measurements on two additives. We showed that the adsorption phenomenon is mainly governed by a weak amount of calcium hydroxide within the suspensions.

We observed significant differences on the rheological responses according to the solid volume fraction and the superplasticizers used into the mineral suspension. We identified the evolution of the consistency and the yield stress, derived with the Herschel-Bulkley model, against the solid volume fraction and the quantity of the additive. Then, we adjust a Krieger-Dougherty type model on the results. It was shown that the power parameter of this model may be linked to the roughness of the particles covered by the adsorbed layer of superplasticizers. The parameters affecting the rheology were the molecular weight and the polymolecularity index of the polycarboxylates. Nevertheless, these results are more obvious with the evolution of the consistency than the yield stress.

As the relation between consistency and yield stress was highlighted, it could be possible to only measure the yield stress of the suspensions. This is here performed from the release of finite volume of material onto a horizontal surface. We experimentally observed that following its yield stress, the material may show a typical shape at the flow stoppage, between slump and spread. Based on these observations, we propose a new analytical model to evaluate the yield stress of the suspensions. Results showed the relevance of the proposed model, in comparison to previous models. The model developed here may be used for different sample sizes and for a wide range of yield stress fluids. The relationship between viscosity and yield stress of the mineral suspensions is discussed by evaluating the viscosity from Marsh cone tests. We finally showed that a hand-made rheometry is relevant for an industrial application.

In order to improve the understanding of the adsorbed layer around the particles, a phenomenological approach at a microscopic scale is proposed. From oscillatory measurements, the interparticle distance within the suspensions is evaluated and ranges from 1 to 5 nm. This phenomenological approach allowed us to highlight the influence of the solid volume fraction on the interparticle distance.

Finally, we investigated from rheological measurements the liquid-solid transition of the suspensions caused by the hydration reactions. Static and dynamic measurements were also performed to follow the structural evolution at rest of the suspensions versus time. A characteristic evolution of the normal force during the setting time of the suspensions is shown. This evolution depends on the equilibrium between the interstitial pressure and the volume variation according to the hydration reactions.