



HAL
open science

Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires

Julie Hot

► **To cite this version:**

Julie Hot. Influence des polymères de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1114 . tel-00962408

HAL Id: tel-00962408

<https://theses.hal.science/tel-00962408>

Submitted on 21 Mar 2014

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 présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Génie Civil

par

Julie Hot

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

**Influence des polymères de type
superplastifiants et agents entraîneurs d'air
sur la viscosité macroscopique des
matériaux cimentaires**

Date de soutenance : 20 novembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Henri Van Damme, Directeur Scientifique – IFSTTAR

Président du Jury

Martin Cyr, Professeur des Universités – Université de Toulouse

Rapporteur

Robert J. Flatt, Professeur des Universités – ETH Zürich

Rapporteur

Pascal Boustingorry, Responsable du Pôle Physico-Chimie des Interfaces – CHRYSO

Examineur

Nicolas Roussel, Directeur de Recherche – IFSTTAR

Directeur de thèse

Résumé

Depuis quelques années, le béton connaît une période de mutation. Les tendances actuelles concernant la formulation des bétons à hautes performances et à faibles impacts environnementaux montrent que la fraction volumique solide est de plus en plus élevée. Cette augmentation de la fraction volumique solide est cependant difficilement compatible avec une fluidité importante. La thèse présentée ici a donc pour but de proposer des solutions permettant de contourner le problème de viscosité des ces nouveaux bétons. Nous nous attachons ainsi à identifier les mécanismes d'action de certains polymères à l'origine d'une diminution de la viscosité macroscopique de pâtes de ciment concentrées. Les polymères que nous étudions appartiennent à deux familles différentes : les superplastifiants et les agents entraîneurs d'air.

Alors que le chapitre 1 a pour objectif d'expliquer le contexte actuel et de justifier l'intérêt des recherches menées durant cette thèse, le chapitre 2 présente les procédures expérimentales utilisées. Nous proposons des protocoles permettant de faire la distinction entre les effets des polymères étudiés sur la contrainte seuil et leurs effets sur l'autre paramètre du comportement : la viscosité. Dans le chapitre 3, nous mettons en évidence certains mécanismes d'action des polymères adsorbants de type superplastifiants. Nous observons que deux polymères peuvent avoir un effet différent sur la dissipation visqueuse d'une pâte de ciment pour une contrainte seuil donnée. Nous suggérons alors que les molécules de polymère adsorbé modifient l'état de floculation du système, et donc la façon dont le cisaillement se concentre entre les grains. Dans le même temps, les molécules de polymère non adsorbé modifient la viscosité du fluide interstitiel. La viscosité macroscopique résulte alors de la compétition entre ces deux mécanismes. Dans le chapitre 4, nous nous intéressons aux effets des agents entraîneurs d'air. Grâce à des mesures sur pâtes de ciment et mortiers, nous montrons que, suivant la consistance du système étudié, l'entraînement d'air peut diminuer ou non la viscosité. Nous suggérons qu'un tel comportement trouve son origine dans la compétition entre la tension de surface qui tend à empêcher la déformation des bulles d'air et la consistance du système en écoulement qui tend à les déformer.

Mots clés : polymère, surfactant, ciment, viscosité, seuil, rhéométrie.

Abstract

The concrete industry has been undergoing significant change in recent years. Current trends in mix design of high strength and environmentally friendly concretes show that solid volume fraction is progressively increasing. This increase in solid volume fraction is however not compatible with an adequate fluidity. The aim of the work presented here is thus to bring solutions to the high viscosity of these new concretes. We try to identify potential mechanisms of action of some polymers at the origin of a decrease in the macroscopic viscosity of concentrated cement pastes. We focus here on two types of polymers: superplasticizers and air entraining agents.

In a first chapter, we explain the current economic, social and industrial situation and justify the need of the research work presented here. In a second chapter, we show the importance of the experimental procedure. We suggest protocols from which the effects of tested polymers on the viscosity parameter can be distinguished from the effects on yield stress. In a third chapter, we show some potential mechanisms of action of adsorbing polymers as superplasticizers. We observe that for the same effect on yield stress, viscous dissipation of cement pastes can be different for the two tested polymers. We suggest that adsorbed polymer molecules modify the flocculation state of the system and thus the way shear concentrates between cement grains. In the same time, non adsorbed polymer molecules modify the viscosity of the interstitial fluid. Therefore, the macroscopic viscosity results from the competition of the two above phenomena. In the fourth chapter, we are interested in the effects of air entraining agents. Thanks to experimental measurements on cement pastes and mortars, we show that according to the system consistency, air entrainment can increase or decrease viscosity. We suggest that such a behaviour finds its origin in the competition between surface tension, which tends to prevent air bubbles deformation and the system consistency, which tends to deform the same air bubbles.

Key words: polymer, surfactant, cement, viscosity, yield stress, rheometry.

Remerciements

La thèse présentée dans les pages suivantes marque l'aboutissement de trois années de travail. Un travail qui, sans l'implication de nombreuses personnes, n'aurait pas le sens qu'il a pour moi aujourd'hui.

Je tiens tout d'abord à remercier Nicolas Roussel, mon directeur de thèse, qui, après un stage de fin d'études dans son équipe, m'a offert la possibilité de prolonger cette expérience en réalisant une thèse. Je lui adresse ici toute ma reconnaissance et ma gratitude pour la confiance et le soutien qu'il a su m'accorder, mais également pour la richesse de nos échanges, le partage de ses connaissances et son écoute. En espérant que cette fin de thèse laisse place à une nouvelle collaboration, encore merci.

Je suis très reconnaissante envers Henri Van Damme pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du LCPC puis de l'Ifsttar, et avoir présidé mon jury. Je remercie Martin Cyr et Robert J. Flatt d'avoir accepté de rapporter mon travail et, par leurs remarques pertinentes, de l'avoir enrichi. Je remercie Pascal Boustingorry pour l'intérêt qu'il a porté à ma thèse et pour ses conseils.

Je tiens également à remercier Agnès Vailhé et Jean-Luc Clément pour leur accueil, leurs conseils et leur précieuse aide dans les démarches administratives.

J'adresse un grand merci à tous les membres de l'équipe FM²D pour leur convivialité et leur énergie. Merci notamment à Jeanne et Pauline pour leur bonne humeur et leur efficacité. Merci à Ingrid, Jean-Daniel, Jérôme et Patrick pour leur savoir faire et leur disponibilité. Merci à Jean-François pour ses nombreux services avant, pendant et après le déménagement.

Je remercie Guillaume, Aurélie et Hela pour leur amitié et les moments passés à leur côté. Même si la fin de cette thèse marque le début d'une nouvelle vie, et pour certains d'entre eux, l'exploration de nouveaux horizons, j'espère sincèrement que nos rencontres seront encore nombreuses. Un petit clin d'œil à Guillaume avec qui j'ai partagé, du début de mon stage de fin d'études et jusqu'au déménagement de l'Ifsttar à Champs-sur-Marne, le même bureau. Un grand merci pour sa patience et son écoute. J'adresse également tous mes encouragements à Hela pour la fin de sa thèse et à Sylvain qui vient de la commencer.

Avant de conclure ces remerciements, mes pensées se tournent naturellement vers ma famille et mes amis. Merci à Marie, Stéphanie, Gaël et Christophe pour leur accueil, leur présence et leur aide. Merci à Louison et Guilhem pour leur sourire. Merci à mes parents pour leur soutien et l'intérêt qu'ils ont su porter à mon travail. Et merci à toi, Sébastien, pour ta patience, ta compréhension et ton soutien tout au long de ma thèse et particulièrement pendant les derniers jours.

Table des notations

μ ou μ_{app}	Pa.s	Viscosité macroscopique ou apparente
μ_{pl}	Pa.s	Viscosité plastique
μ_{res}	Pa.s	Viscosité résiduelle
μ_0	Pa.s	Viscosité Newtonienne de l'eau ou du fluide interstitiel
γ_s	Pa.m	Tension de surface
τ	Pa	Contrainte macroscopique
τ_c	Pa	Contribution des forces de contacts à la contrainte macroscopique
τ_v	Pa	Contribution des interactions hydrodynamiques à la contrainte macroscopique
τ_0	Pa	Contrainte seuil ou seuil d'écoulement
P_{atm}	Pa	Pression atmosphérique
P_f	Pa	Pression finale dans l'enceinte à vide
$\dot{\gamma}$	s ⁻¹	Vitesse de cisaillement
$\dot{\gamma}_{corr}$	s ⁻¹	Vitesse de cisaillement corrigée
M_f	kg	Masse du verre en plastique rempli de pâte de ciment
m_{sat}	kg	Masse de polymère adsorbé à la saturation
F_{Brow}	N	Intensité des forces Browniennes
F_{VdW}	N	Intensité des forces de Van der Waals
A_0	J	Constante d'Hamaker non retardée ($A_0 = 1,6 \cdot 10^{-20}$ J)
A_H	J	Constante d'Hamaker retardée
θ_B	°	Demi-angle de déviation (loi de Bragg)
T	K	Température
k	J/K	Constante de Boltzmann ($k = 1,35 \cdot 10^{-23}$ J/K)
C	N.m	Couple sur l'axe
g	m/s ²	Accélération de la pesanteur
Ω	rad/s	Vitesse de rotation de l'outil

M_N	kg/mol	Masse molaire d'un monomère de la chaîne principale
M_P	kg/mol	Masse molaire d'un monomère d'une chaîne latérale
M_w	kg/mol	Masse molaire du polymère
C_E	kg/mol ou kg/m ³	Concentration de molécules de polymère en solution
K_L	m ³ /mol ou m ³ /kg	Constante de Langmuir
Γ	mol/kg ou kg/kg	Quantité de polymère adsorbé à la surface des particules
Γ_M	mol/kg ou kg/kg	Quantité maximale de polymère adsorbé à la surface des particules
c	kg/m ³	Concentration massique du polymère en solution
ρ_C	kg/m ³	Masse volumique des particules de ciment
ρ_E	kg/m ³	Masse volumique de l'eau
ρ_0	kg/m ³	Masse volumique de la pâte de ciment
a_N	m	Taille du monomère de la chaîne principale
a_P	m	Taille du monomère d'une chaîne latérale
a^*	m	Rayon de courbure aux points de contact
d	m	Diamètre moyen des particules de ciment (d_{50} dans la distribution granulométrique)
d_B	m	Distance entre deux plans cristallographiques (loi de Bragg)
d_b	m	Diamètre d'une bulle d'air
H	m	Distance de séparation inter-surfacique aux points de contact
H_D	m	Taille de l'entrefer (distance entre les deux disques de la géométrie plan/plan)
H_I	m	Hauteur du cylindre intérieur de la géométrie Couette
H_P	m	Distance de séparation inter-surfacique du système à la saturation des surfaces par le polymère
H_0	m	Distance de séparation inter-surfacique du système sans polymère
L_a	m	Longueur cumulée des cordes traversant les vides d'air
L_{pc}	m	Longueur cumulée des cordes traversant la pâte de ciment
L_t	m	Longueur totale de l'échantillon
\bar{L}	m	Facteur d'espacement entre les vides d'air
l	m	Distance entre les points modifiés
R	m	Rayon de giration de la molécule globale
\bar{R}	m	Rayon pour une position au milieu de l'entrefer $\bar{R} = \frac{R_E + R_I}{2}$

R_{AC}	m	Rayon d'un hémisphère (cas du polymère adsorbé)
R_C	m	Rayon d'un noyau (cas du polymère en solution)
R_D	m	Rayon des disques de la géométrie plan/plan
R_E	m	Rayon du cylindre extérieur de la géométrie Couette
R_H	m	Rayon hydrodynamique d'un polymère
R_I	m	Rayon du cylindre intérieur de la géométrie Couette
R_{Ieq}	m	Rayon intérieur équivalent de la géométrie Couette utilisé pour l'outil Vane
R_{nN}	m	Rayon de la chaîne principale
R_P	m	Rayon d'une chaîne latérale
r_0	m	Rayon initial d'une bulle d'air
λ_B	m	Longueur d'onde des rayons X (loi de Bragg)
λ_{Co}	m	Longueur d'onde du cobalt
α_a	m ⁻¹	Surface spécifique
A_a	m ²	Surface des bulles d'air
V_a	m ³	Volume d'air dans la pâte de ciment
V_f	m ³	Volume occupé par la pâte de ciment dans le verre en plastique
V_0	m ³	Volume d'un verre en plastique ($V_0 = 0,2 \text{ l}$)
A	%	Teneur en air
$COT \text{ pâte}$	%	Valeur de COT de la pâte de ciment adjuvantée
$COT \text{ pâte ref}$	%	Valeur de COT de la pâte de ciment de référence sans polymère
$COT \text{ solution}$	%	Valeur de COT de la solution de référence de polymère
p	%	Teneur en pâte
Y	%	Dosage initial en polymère
θ	%	Pourcentage de surface couverte
C_a	-	Nombre capillaire adimensionnel
E/C	-	Rapport massique Eau/Ciment
f	-	Constante
K	-	Consistance (modèle de Bingham modifié, Herschel-Bulkley et Ostwald)
m, m_1	-	Facteurs du YODEL
N	-	Nombre de monomères dans une unité de répétition de la chaîne principale

N_a	-	Nombre de vides d'air
n	-	Nombre de chaînes latérales ou d'unités de répétition contenant une chaîne latérale
n_{AC}	-	Nombre de chaînes latérales dans un hémisphère (cas du polymère adsorbé)
n_B	-	Ordre de réflexion (loi de Bragg)
n_C	-	Nombre de chaînes latérales dans un noyau (cas du polymère en solution)
n_e	-	Indice d'écoulement (modèle d'Herschel-Bulkley et Ostwald)
P	-	Nombre de monomères dans chaque chaîne latérale
P_C	-	Nombre de monomères dans chaque chaîne latérale d'un noyau
q	-	Paramètre du comportement (loi de Krieger-Dougherty)
S_a	-	Nombre de points situés sur des vides d'air
S_{pc}	-	Nombre de points situés sur la pâte de ciment
S_t	-	Nombre total de points
X	-	Nombre de pales de l'outil Vane
α	-	Amplification de volume
ΔP	-	Dépression adimensionnelle
γ_{crit}	-	Déformation critique
ϕ	-	Fraction volumique solide
ϕ_{div}	-	Fraction volumique solide de divergence
ϕ_{max}	-	Fraction volumique solide maximale (ou fraction d'empilement maximal)
ϕ_0 ou ϕ_{perc}	-	Fraction volumique solide de percolation
ϕ_{RLP}	-	Fraction volumique solide lâche (Random Loose Packing)
μ_{rel}	-	Viscosité relative
τ_{rel}	-	Contrainte seuil relative
χ	-	Paramètre de Flory (0,37 à 25°C)
χ_i	-	Rapport entre les forces de Van der Waals et les forces Browniennes

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 - La rhéologie des nouveaux bétons à faibles impacts environnementaux.....	7
1.1 Vers de nouveaux bétons plus respectueux de l'environnement.....	7
1.1.1 Place du béton dans le développement durable.....	7
1.1.2 Des solutions pour minimiser les impacts environnementaux.....	10
1.2 La formulation de ces nouveaux bétons et ses conséquences sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci.....	14
1.2.1 Modification des propriétés à l'état frais.....	14
1.2.2 Modifications des propriétés à l'état durci.....	15
1.3 Rhéologie et rhéométrie.....	17
1.3.1 Notions de rhéologie et modèles de comportement.....	17
1.3.2 Rhéométrie : méthodes et outils de mesure.....	20
1.3.2.1 Géométrie plan/plan.....	20
1.3.2.2 Géométrie Couette.....	21
1.3.2.3 Géométrie Vane.....	23
1.4 Implication des interactions entre particules sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires.....	24
1.4.1 Composition.....	24
1.4.2 Hydratation du ciment.....	25
1.4.2.1 Phases anhydres.....	25
1.4.2.2 Mécanismes d'hydratation.....	26
1.4.3 Comportements et interactions.....	28
1.4.3.1 Interactions colloïdales.....	29
1.4.3.2 Interactions hydrodynamiques.....	30
1.4.3.2.1 Contribution des forces visqueuses.....	30

1.4.3.2.2 Contribution de l'inertie des particules.....	31
1.4.3.3 Rôle des contacts directs frictionnels.....	32
1.4.4 Quelles interactions pour quels comportements ?	32
1.5 Polymères dans la construction	35
1.5.1 La famille des superplastifiants.....	35
1.5.1.1 Les lignosulfonates.....	35
1.5.1.2 Les polynaphtalènes sulfonates.....	36
1.5.1.3 Les polymélamines sulfonates	36
1.5.1.4 Les polycarboxylates	36
1.5.1.5 La conformation des polycarboxylates.....	37
1.5.2 La famille des agents entraîneurs d'air.....	41
1.6 Polymères et rhéologie.....	42
1.6.1 Mécanismes d'action des superplastifiants	42
1.6.1.1 Forces électrostatiques	43
1.6.1.2 Forces stériques	43
1.6.2 Mécanismes d'action des agents entraîneurs d'air.....	45
1.7 Positionnement et démarche scientifique.....	47
1.8 Références du chapitre 1	48
1.9 Table des illustrations du chapitre 1	59
Chapitre 2 - Mise au point de procédures expérimentales adaptées	63
2.1 Matériels.....	63
2.2 Appareils de mesures.....	65
2.2.1 Rhéomètre	66
2.2.1.1 Courbes d'écoulement et paramètres rhéologiques	66
2.2.1.1.1 Description du protocole d'essai	66
2.2.1.1.2 Intérêt du protocole d'essai.....	67
2.2.1.2 Déformation et seuil d'écoulement	68
2.2.1.2.1 Description du protocole d'essai	68

2.2.1.2.2 Intérêt du protocole d'essai.....	68
2.2.1.3 Différence de contraintes normales.....	69
2.2.1.3.1 Description du protocole d'essai.....	69
2.2.1.3.2 Intérêt du protocole d'essai.....	69
2.2.2 BTRHEOM.....	69
2.2.2.1 Description du protocole d'essai.....	69
2.2.2.2 Intérêt du protocole d'essai.....	70
2.2.3 Dispositifs de mesures de la teneur en air.....	71
2.2.3.1 Description des protocoles d'essai.....	71
2.2.3.2 Intérêts des protocoles d'essai.....	72
2.2.4 Mini-cône.....	72
2.2.4.1 Description du protocole d'essai.....	72
2.2.4.2 Intérêt du protocole d'essai.....	73
2.2.5 Analyseur de COT.....	74
2.2.5.1 Description du protocole d'essai.....	74
2.2.5.2 Intérêt du protocole d'essai.....	75
2.2.5.3 Influence de la dilution.....	75
2.2.6 Diffractomètre de rayons X.....	77
2.2.6.1 Description du protocole d'essai.....	77
2.2.6.2 Intérêt du protocole d'essai.....	77
2.2.7 Viscosimètre vibrant.....	79
2.2.7.1 Description du protocole d'essai.....	79
2.2.7.2 Intérêt du protocole d'essai.....	79
2.2.8 Diffraction dynamique de la lumière.....	80
2.2.8.1 Description du protocole d'essai.....	80
2.2.8.2 Intérêt du protocole d'essai.....	80
2.3 Protocoles de préparation des échantillons.....	81
2.3.1 Protocoles de préparation des solutions.....	81

2.3.2	Protocole de préparation des mortiers	82
2.3.3	Protocoles de préparation des pâtes de ciment.....	83
2.3.3.1	Pâtes de ciment préparées avec le polymère EA	83
2.3.3.2	Pâtes de ciment préparées avec les polymères PNS et PC.....	84
2.3.3.2.1	Ajout instantané du polymère : protocole AI	84
2.3.3.2.2	Ajout différé du polymère : protocole AD 1	85
2.3.3.2.3	Ajout différé du polymère : protocole AD 2	86
2.4	Un protocole de préparation des échantillons adapté à chaque essai.....	87
2.4.1	Courbes d'écoulement et paramètres rhéologiques	87
2.4.1.1	Comparaison entre les protocoles AI et AD 1	87
2.4.1.2	Importance du mode d'ajout du polymère.....	89
2.4.1.3	Comparaison entre les protocoles AD 1 et AD 2	90
2.4.1.4	Protocole définitif de préparation des pâtes de ciment.....	91
2.4.2	Mesures d'adsorption	91
2.4.2.1	Comparaison entre les protocoles AI et AD 1	92
2.4.2.2	Protocole définitif de préparation des pâtes de ciment.....	93
2.4.3	Les autres essais.....	93
2.5	Conclusion du chapitre 2	93
2.6	Références du chapitre 2	94
2.7	Table des illustrations du chapitre 2	96
	Chapitre 3 – Polymères adsorbants et viscosité des pâtes de ciment.....	101
3.1	Adsorption des polymères à la surface des grains.....	102
3.1.1	Résultats expérimentaux.....	103
3.1.2	Structure du polymère et adsorption.....	106
3.1.3	Conformation du polymère et adsorption.....	108
3.2	Influence des polymères sur les produits d'hydratation	109
3.2.1	Mesures d'adsorption	110
3.2.2	Mesures de DRX.....	114

3.3 Influence des polymères adsorbants sur la différence de contraintes normales	117
3.3.1 Résultats expérimentaux.....	117
3.3.2 Contribution des contacts directs frictionnels	119
3.4 Influence des polymères sur la contrainte seuil et la déformation critique	119
3.4.1 Fraction volumique constante.....	119
3.4.1.1 Influence de la présence de polymère.....	120
3.4.1.2 Influence du dosage en polymère	121
3.4.1.3 Analyse des résultats expérimentaux.....	122
3.4.2 Fraction volumique variable.....	123
3.4.2.1 Divergence à la fraction volumique solide maximale	124
3.4.2.2 Fraction volumique solide de percolation.....	127
3.4.2.3 Epaisseur théorique de la couche de polymère adsorbé.....	130
3.5 Influence des polymères sur la viscosité macroscopique.....	132
3.5.1 Difficulté pour déterminer la viscosité	132
3.5.2 Mesures de la viscosité apparente.....	134
3.5.3 Origine de la viscosité macroscopique.....	136
3.5.3.1 Expression de la dissipation visqueuse.....	136
3.5.3.2 Fraction volumique solide constante	138
3.5.3.3 Fraction volumique solide variable.....	140
3.5.3.4 Fraction volumique solide de divergence.....	143
3.5.3.5 Viscosité du fluide interstitiel.....	144
3.5.3.6 Rayon hydrodynamique.....	147
3.6 Conclusion du chapitre 3	149
3.7 Références du chapitre 3	152
3.8 Table des illustrations du chapitre 3	157
Chapitre 4 - Influence des agents entraineurs d'air sur la rhéologie des matériaux cimentaires	163
4.1 Des résultats divergents dans la littérature	164
4.2 Détermination des paramètres caractérisant le réseau de bulles d'air	167

4.2.1 A l'état durci.....	167
4.2.1.1 Norme ASTM C457.....	167
4.2.1.2 Analyse d'image.....	169
4.2.2 A l'état frais.....	171
4.2.2.1 Aéromètre.....	171
4.2.2.2 Analyseur de vides d'air (AVA).....	172
4.2.2.3 Observation des bulles d'air au microscope.....	173
4.2.2.4 Proposition d'une méthode expérimentale.....	174
4.3 Détermination de la teneur en air.....	176
4.3.1 Pâte de ciment.....	176
4.3.2 Mortier.....	177
4.4 Détermination des paramètres rhéologiques et variations avec la teneur en air.....	180
4.4.1 Pâte de ciment.....	180
4.4.2 Mortier.....	182
4.5 Analyse des résultats expérimentaux.....	185
4.5.1 Concentration Micellaire Critique (CMC).....	186
4.5.2 Bulles d'air déformables et indéformables.....	187
4.5.3 Théorie et expérience.....	191
4.5.3.1 Nombre capillaire.....	191
4.5.3.2 Validité des expressions analytiques.....	192
4.6 Conclusion du chapitre 4.....	197
4.7 Références du chapitre 4.....	198
4.8 Table des illustrations du chapitre 4.....	201
Conclusion générale.....	203
Annexe A.....	A-1

Introduction générale

Le changement climatique, la perte de biodiversité et l'épuisement de multiples ressources naturelles sont les trois grands défis environnementaux rencontrés aujourd'hui pour lesquels la société civile tente de trouver des réponses politiques et législatives. Ces préoccupations influencent, de manière générale, notre développement futur mais aussi, de manière spécifique, la façon dont nous construisons nos bâtiments et nos infrastructures. Le béton est actuellement le matériau manufacturé le plus consommé dans le monde. Il fait partie de notre vie quotidienne et il est, de ce fait, difficile d'imaginer devoir le substituer totalement et/ou à court terme par un matériau alternatif. Cependant, dans un objectif de développement durable, une telle position devient délicate. La relation entre la construction en béton et l'environnement est alors une question majeure.

Parmi les pistes de recherche permettant de réduire les impacts liés à la construction d'un bâtiment, celle concernant la formulation du matériau béton semble être la plus efficace, et nécessite, notamment, une diminution de l'utilisation du ciment. Par ailleurs, au vu des tendances actuelles des pratiques constructives, il semble possible de prédire que les bétons de demain, plus respectueux de l'environnement et présentant des performances mécaniques équivalentes à celles des bétons actuels, évolueront vers des bétons fluides permettant ainsi de réduire les coûts énergétiques et les nuisances sonores pendant les phases de mise en œuvre.

De façon à atteindre des performances à l'état durci compatibles avec une baisse de la quantité de ciment, la formulation de ces nouveaux bétons passe par une baisse de la quantité d'eau présente dans le mélange. La fraction volumique solide élevée permet d'obtenir des propriétés mécaniques et de durabilité adaptées mais a pour conséquence d'augmenter fortement la viscosité de ces bétons rendant difficile, voire impossible, leur mise en œuvre.

Les pistes de recherche permettant de contourner cette difficulté sont nombreuses et l'une d'entre elle, discutée dans cette thèse, concerne l'emploi des polymères. En effet, certains polymères semblent capables de réduire la viscosité de ces suspensions très concentrées que sont les pâtes de ciment constitutives des ces nouveaux bétons. D'autres polymères permettent d'entraîner au sein du mélange des bulles d'air qui, suivant leur taille, peuvent ou non réduire la viscosité.

Le travail de thèse proposé ici a donc pour objectif d'étudier l'influence de polymères de type superplastifiants et agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique de pâtes de ciment concentrées. Etant donné l'utilisation massive de ces molécules lors de la formulation de bétons, il paraît en effet essentiel de mieux maîtriser et quantifier leur mécanisme. Par ailleurs, la compréhension de leur mode d'action au niveau microscopique est une étape essentielle afin de pouvoir résoudre le problème crucial de fluidité des nouveaux bétons à faible impacts environnementaux.

Dans un premier chapitre, nous présentons, de façon générale, le matériau béton. Notre attention se porte sur sa fabrication, sa composition, ses caractéristiques et son positionnement par rapport à la problématique du développement durable. Nous montrons qu'un tel contexte nécessite une modification de sa formulation qui n'est pas sans conséquences sur ses propriétés, notamment à l'état frais. Nous fournissons alors les outils nécessaires à la compréhension du comportement rhéologique des matériaux cimentaires et rappelons les mécanismes d'action des superplastifiants et des agents entraîneurs d'air.

Dans un deuxième chapitre, nous nous focalisons sur la procédure expérimentale. Nous présentons les appareils utilisés, les protocoles de préparation des systèmes testés ainsi que les protocoles d'essai. Par ailleurs, nous mettons en avant le rôle crucial joué par le protocole ainsi que le mode de préparation des pâtes de ciment. Nous proposons des procédures permettant de distinguer les effets des polymères sur la contrainte seuil de leurs effets sur la dissipation visqueuse.

Dans un troisième chapitre, nous étudions l'influence des polymères adsorbants de type superplastifiants sur le comportement rhéologique de pâtes de ciment concentrées. Pour cela, nous présentons et analysons de nombreux résultats afin de proposer des mécanismes potentiels d'action de ces molécules à l'origine d'une diminution de la viscosité macroscopique. Un intérêt particulier est porté aux contacts directs frictionnels et à la viscosité du fluide interstitiel. En testant deux polymères, nous montrons qu'il est possible d'obtenir des intensités de dissipation visqueuse différentes pour un même effet sur la contrainte seuil. Nous suggérons que cette différence trouve son origine dans l'état de floculation des pâtes de ciment. La présence de molécules de polymère adsorbé modifie l'état de floculation du système et sa microstructure, ce qui entraîne une atténuation de la concentration du cisaillement dans le fluide interstitiel et une réduction de la contribution des contacts directs frictionnels entre les grains. Par ailleurs, nous montrons que l'état de floculation n'est pas le seul paramètre en jeu. En effet, il ne peut pas expliquer à lui seul la différence de viscosité macroscopique observée entre les deux polymères testés. Nous suggérons que les molécules de polymère non adsorbé

modifient la viscosité du fluide interstitiel. Cette modification peut être corrélée à la structure moléculaire du polymère.

Dans un dernier chapitre, nous étudions un autre type de polymères, les agents entraîneurs d'air. Nous souhaitons mettre en avant leur influence sur la rhéologie de pâtes de ciment concentrées et de mortiers. Comme pour les superplastifiants, nous faisons la distinction entre les effets sur la contrainte seuil et les effets sur la viscosité plastique. Nous montrons, à partir de la littérature et des résultats expérimentaux obtenus, que ces molécules peuvent, suivant la consistance du système étudié, augmenter ou diminuer les paramètres rhéologiques. Les mécanismes mis en jeu sont complexes mais les résultats semblent suggérer que la taille des bulles et la consistance du système dans lequel elles sont introduites jouent un rôle important.

Chapitre 1

La rhéologie des nouveaux bétons à faibles impacts environnementaux

Chapitre 1 – La rhéologie des nouveaux bétons à faibles impacts environnementaux

1.1 Vers de nouveaux bétons plus respectueux de l'environnement

1.1.1 Place du béton dans le développement durable

Depuis ses premières applications au début du XX^{ème} siècle, le béton connaît un essor ininterrompu dans les travaux publics comme dans le bâtiment, et possède un potentiel mécanique et esthétique exceptionnel. En France, la majorité des ouvrages d'art, 80% des logements individuels et 90% des logements collectifs sont construits en béton [1]. C'est un matériau d'une grande souplesse qui sait adapter ses qualités et ses performances aux besoins spécifiques d'un projet. L'immense progrès qu'a connu le béton au cours des dernières années a été possible grâce aux avancées techniques stimulées par la recherche mais s'explique également par la nécessité de faire face à la créativité plus libre des architectes, avec des formes novatrices plus abstraites et épurées, et à l'évolution des réalités de la construction exigeant la mise au point de bétons toujours plus performants [2] [3]. Il s'impose donc comme le matériau de la modernité aux possibilités surprenantes (cf. figure 1.1).

Parallèlement aux contraintes imposées par les maîtres d'œuvre et les entreprises, le béton doit maintenant montrer sa capacité d'évolution afin de répondre à la problématique du développement durable. Cette expression, traduite de l'anglais « sustainable development », a été proposée pour la première fois en 1980 par l'Union Internationale pour la Conservation de la Nature dans le rapport intitulé « *La stratégie mondiale pour la conservation* ». Une définition du développement durable a ensuite été proposée dans le rapport « *Notre avenir à tous* », rédigé en 1987 par la Commission des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement présidée par Gro Harlem Brundtland : « Le développement durable est un mode de développement qui répond aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs » [4]. Il permet alors de répondre aux multiples défis auxquels les entreprises, les pouvoirs publics et la société civile devront faire face, en intégrant des composantes économiques, environnementales et sociales dans le processus de décision (cf. figure 1.2). Par ailleurs, l'année 1992 marque une étape décisive dans l'engagement des pays en

faveur du développement durable. Cette année-là, Le Sommet de la Terre (ou Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement) se déroule à Rio de Janeiro et rassemble les représentants de 178 pays [5]. Il aboutit à la signature du plan d'action mondial pour le développement durable au XXI^{ème} siècle, appelé Agenda 21 [6], et à celle de la Déclaration de Rio [7], qui définit en 27 principes le concept, les bases et les conditions du développement durable.

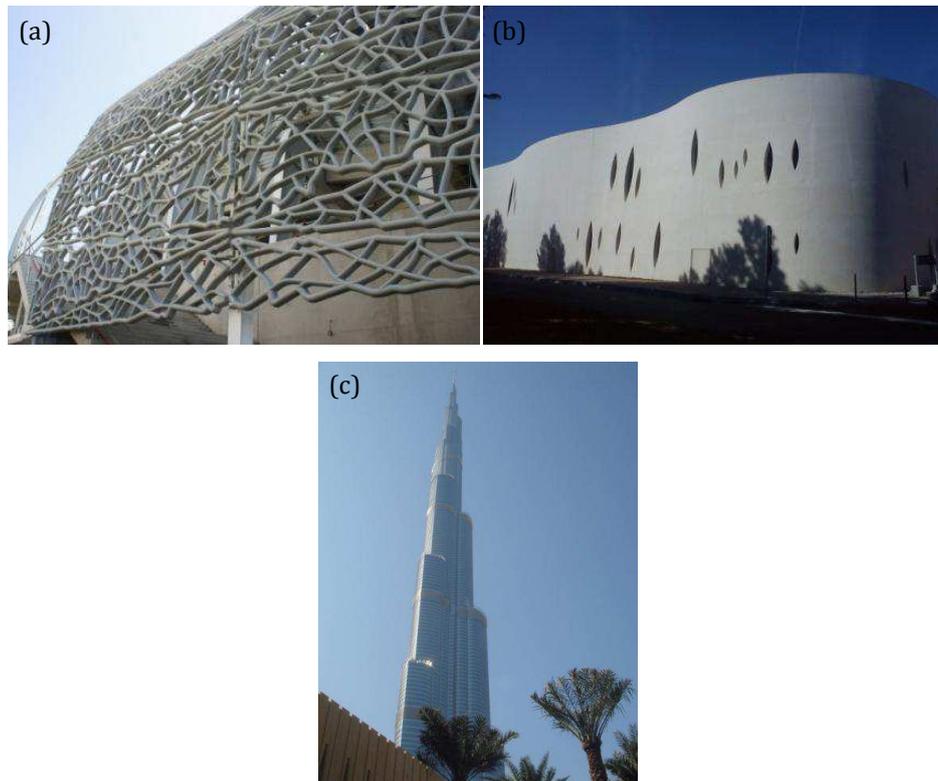


Figure 1.1 – Constructions innovantes en béton : (a) Médiathèque, Colomiers, juin 2010, (b) Stade Jean-Bouin, Paris, juin 2012, (c) Burj Khalifa, Dubaï, janvier 2010.



Figure 1.2 – Les trois composantes du développement durable.

En ce qui concerne les enjeux environnementaux, le changement climatique, la perte de biodiversité et l'épuisement de multiples ressources naturelles sont les trois grands défis rencontrés aujourd'hui. La réduction des émissions de gaz à effet de serre ou bien l'utilisation d'énergies renouvelables sont ainsi des réponses aux préoccupations de la société civile, relatives aux impacts environnementaux de l'activité humaine. Dans un contexte de construction durable, de respect de l'environnement et de prise de conscience des dangers du réchauffement climatique, le secteur du BTP, comme de nombreux autres secteurs, se doit donc de limiter les impacts des bâtiments sur l'environnement [4] [8]. Le matériau béton est donc au cœur des problématiques actuelles et doit évoluer en tenant compte des aspects environnementaux et sociétaux.

Le béton, produit industriel le plus consommé dans le monde avec trois tonnes par personne et par an [2], est difficilement remplaçable dans le développement de larges infrastructures. Il fait partie de notre vie quotidienne et il est maintenant difficile d'imaginer devoir le substituer par un quelconque matériau [9]. Cette forte utilisation du béton s'explique par les nombreux avantages qui sont aussi bien liés aux propriétés rhéologiques, mécaniques et de durabilité offertes par ce matériau qu'aux aspects économiques. En effet, le béton est capable de reprendre des charges très élevées, résiste bien au feu et présente une bonne durabilité dans le temps s'il est correctement utilisé. Les ressources nécessaires pour sa fabrication existent dans de nombreux pays en grandes quantités et à faible coût, ce qui en fait un matériau facile à fabriquer, à entretenir et peu coûteux. Une fois tous ses composants mélangés avec de l'eau, il est transformé en un fluide dont l'écoulement peut être contrôlé permettant ainsi l'utilisation de coffrages aux formes diverses. Et pourtant, malgré ses avantages, le béton, comme de nombreux autres matériaux de construction, doit adapter son impact sur l'environnement. En effet, le secteur des matériaux de construction occupe la troisième position dans le classement des secteurs industriels responsables des émissions de CO₂ les plus élevées dans le monde et en Europe. Ce secteur représente 10% des émissions totales de CO₂ dont la majorité proviennent de la fabrication du béton [10] [11].

Il est bien connu que l'optimisation du matériau béton en termes de performances mécaniques et de durabilité constitue un des buts fondamentaux des études menées en génie civil. La formulation d'un béton s'envisage à travers la définition d'un ensemble de propriétés qui tiennent compte des aspects physico-chimiques et mécaniques, des conditions et des moyens de mise en œuvre, et de la durabilité d'un ouvrage. Le fait d'inclure des aspects environnementaux et d'intégrer la notion de développement durable dans la formulation d'un béton est une démarche un peu plus récente datant d'une dizaine d'années à laquelle se sont intéressés des acteurs de la construction. Afin de disposer de données fiables sur les impacts du matériau

béton, les fédérations européennes des industries concernées (ciment, béton, granulats, adjuvants) se sont rassemblées autour d'un projet intitulé EcoConcrete. Elles ont mis en place le logiciel EcoConcrete, diffusé en 2003 dans l'industrie du béton et du ciment, qui permet, suivant différentes méthodes (CML, ECO 99), le calcul d'indicateurs environnementaux, et présente, suivant les indicateurs choisis (énergie, dégradation de la couche d'ozone, acidification, changement climatique...), les impacts environnementaux de la construction à travers une démarche d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) [12] [13]. L'ACV est une méthode complète qui permet de quantifier les impacts d'un produit (bien, service ou procédé) selon une approche multi-échelle, depuis l'extraction des matières premières qui le composent jusqu'à son élimination en fin de vie, en passant par les phases de distribution et d'utilisation, soit « du berceau à la tombe » [14] [15].

Dans une étude limitée à l'optimisation de la composition du béton d'un point de vue exclusivement matériau, les impacts environnementaux des différents composés du béton (eau, granulats, ciment et adjuvants) ont été analysés, et les résultats ont montré que le composé ciment, principal constituant, était la source principale des impacts environnementaux du matériau béton, représentant plus de 90% de l'indicateur changement climatique d'un mètre cube de béton [16]. Par ailleurs, l'industrie cimentière représente, à elle seule, entre 5 et 8% des émissions de CO₂ d'origine anthropique dans le monde [17] [18] avec une production mondiale de ciment pour l'année 2011 estimée à 3,6 milliards de tonnes [19]. Le ciment apparaît donc comme la source du problème autour de laquelle les recherches scientifiques doivent s'organiser afin de proposer des stratégies pour réduire l'impact environnemental du béton sans compromettre les besoins des Hommes et de la société en matière de logements, bâtiments et infrastructures.

1.1.2 Des solutions pour minimiser les impacts environnementaux

D'après une étude réalisée sur une poutre de béton armé de logement collectif (base de données INIES, CSTB), le béton présente quatre impacts environnementaux majeurs (cf. figure 1.3) : une consommation d'énergie, un épuisement des ressources, des émissions de CO₂ et une production de déchets de démolition. Par ailleurs, nous avons vu dans le paragraphe précédent que le composé ciment est la source principale des impacts environnementaux du béton. Il apparaît clairement que la mise en œuvre de bétons plus respectueux de l'environnement est alors possible et justifiée si les émissions de CO₂ dues à la production de son principal constituant, le ciment, sont diminuées [20]. Différentes possibilités concernant la production du ciment, allant dans le sens d'une diminution des effets néfastes sur l'environnement tout en conservant au maximum les performances mécaniques et de durée de vie du béton, sont envisageables [10].

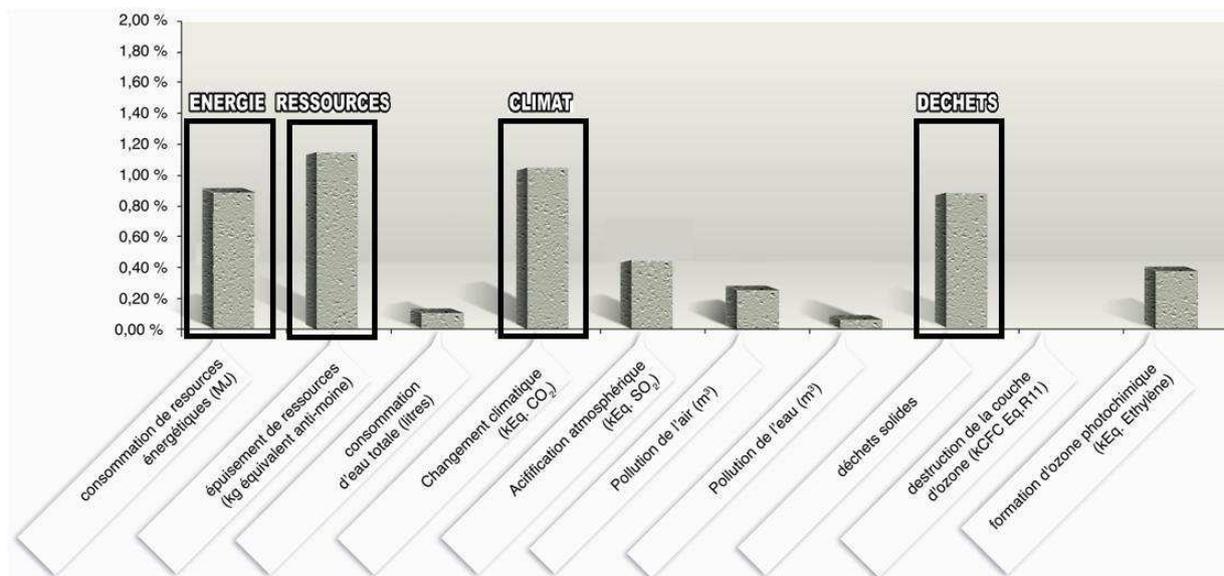


Figure 1.3 – Impacts environnementaux d'une poutre de béton armé de logement collectif normés par rapport aux impacts environnementaux annuels d'un citoyen Européen (base de données INIES, CSTB).

Le constituant principal du ciment Portland est le clinker. Il est obtenu par la cuisson à 1400-1450°C d'un mélange composé généralement d'environ 80% de calcaire (carbonate de calcium (CaCO₃)) et 20% d'argile (mélange complexe et souvent hydraté de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃)). Le processus de fabrication du ciment commence avec la décomposition du calcaire (CaCO₃) à la température de 900°C qui libère de la chaux vive (oxyde de calcium (CaO)) et du dioxyde de carbone : il s'agit de la calcination ou décarbonatation du calcaire. La chaux réagit ensuite à 1400-1450°C avec la silice, l'alumine et l'oxyde de fer de l'argile pour former le clinker : il s'agit de la clinkérisation. Le clinker est ensuite mélangé avec du gypse (source de sulfate de calcium) et éventuellement d'autres additifs pour donner du ciment. Pendant la production du ciment, et en l'absence de mesures particulières, environ 0,9 tonne de CO₂ est libérée par tonne de clinker produit [10] [20] [21] [22]. Cette émission provient de la décarbonatation du calcaire (60% environ) d'une part, et de l'utilisation des fuels pour le chauffage des fours (40% environ) d'autre part [10] [21] [22] [23]. Il apparait alors primordial d'intervenir sur ces deux aspects afin de diminuer les émissions de CO₂ associées au ciment. D'un point de vue technologique, l'amélioration des performances énergétiques des fours des cimenteries et l'utilisation de fuels de substitution peuvent permettre des réductions non négligeables des émissions de CO₂ lors de la production du clinker. D'un point de vue formulation, l'utilisation de matières premières alternatives pour fabriquer le clinker et la réduction de la teneur en clinker dans le ciment grâce à l'utilisation de matériaux de substitution s'avèrent être également des solutions prometteuses [9] [10].

En Europe, suivant la nature des matières premières disponibles (humide ou sèche), quatre procédures sont actuellement utilisées pour fabriquer le ciment : la voie sèche, la voie semi-sèche, la voie humide, et la voie semi-humide. En 2007, environ 90% du ciment en Europe était produit par voie sèche, 7,5% de la production se faisait par voie semi-sèche ou semi-humide, et 2,5% provenait d'un processus de fabrication par voie humide, le plus ancien, le plus simple mais également celui qui requiert le plus d'énergie [24].

La performance énergétique des cimenteries a connu une forte amélioration, surtout au cours de la période 1973-2000 durant laquelle l'industrie cimentière a subi ses plus grands changements [21]. Grâce à de nouvelles technologies, il a été possible de diviser par deux la consommation d'énergie des fours, en grande partie responsable du rendement énergétique des cimenteries [10] [22] [24] [25]. Cependant, l'amélioration de la performance énergétique des cimenteries s'est ralentie ces dix dernières années [10], la majorité des changements techniques possibles pour transformer les fours ayant déjà été réalisés et des investissements supplémentaires étant, d'un point de vue économique, difficilement envisageables.

Une autre solution, aussi bien avantageuse pour les industriels que pour l'environnement, est d'utiliser des combustibles alternatifs lors du chauffage des matières premières à 1450°C. Cette température très élevée offre la possibilité de brûler, sans problème et avec de faibles émissions, divers déchets plus ou moins dangereux (pneus usés, huile usagée, résidus de peinture, d'animaux, papiers, textiles, déchets municipaux). De cette façon, les combustibles fossiles traditionnels (pétrole, charbon, gaz naturel) peuvent être préservés et l'industrie cimentière aide la société en détruisant des déchets. Cependant, tous les combustibles alternatifs ne sont pas considérés comme complètement neutres en CO₂ [10] [26]. Seules les biomasses le sont et présenteraient ainsi un fort potentiel dans la réduction des émissions de CO₂ [27]. Les autres déchets, à défaut de ne pas supprimer totalement les émissions de CO₂ lors de la combustion [10], permettent toutefois de les réduire en comparaison avec les combustibles fossiles traditionnels. Par ailleurs, l'utilisation de ces combustibles alternatifs nécessite l'adaptation du procédé de combustion, et donc du four, afin d'optimiser leur comportement lors de la combustion et leur influence sur la qualité et les caractéristiques du clinker. Leur pourcentage de substitution par rapport aux combustibles fossiles varie en fonction des pays. Récemment, une cimenterie située au Royaume-Uni appartenant au groupe Lafarge a atteint un pourcentage de substitution de combustibles alternatifs de 50% [28]. La moyenne actuelle en Europe est de 18% [29].

Les émissions de CO₂ liées à la décarbonatation du calcaire étant loin d'être négligeables, des progrès doivent être également faits d'un point de vue de la formulation du clinker et du ciment.

Il est possible de remplacer les matières premières traditionnelles extraites des carrières et utilisées dans les fours de cimenterie par d'autres matériaux apportant les minéraux nécessaires à la formation du clinker mais émettant beaucoup moins de CO₂. Ces matières premières alternatives sont riches en calcium, silice, sulfate, aluminium et fer et sont en général des sols contaminés, des déchets contenant du fer, de l'aluminium ou de la silice, divers types d'argiles, du gypse, de l'anhydrite, des laitiers de hauts fourneaux et des cendres volantes [21] [30]. Il existe actuellement peu de données sur le taux de substitution des matières premières alternatives et en pratique une valeur de 10% est généralement reportée [27].

La substitution du clinker par des additions minérales, notamment des cendres volantes, des laitiers de hauts fourneaux, des fillers calcaires ou des pouzzolanes naturelles, est maintenant une pratique courante qui permet d'utiliser plus efficacement des déchets de l'industrie et des matières naturelles alternatives, et ainsi réduire de façon importante les émissions de CO₂ [10]. La part de ces nouveaux ciments ne cesse d'évoluer depuis ces dernières années et certains, les plus utilisés et largement reconnus pour leurs propriétés, sont définis par la Norme Européenne EN 197-1 [31] en fonction du taux de substitution et de la nature des additions.

De nombreux autres types de ciments composés, véritables avancées dans la fabrication de ciment à faibles impacts environnementaux, font actuellement l'objet de recherche et ont plus ou moins de mal à pénétrer le marché. Parmi eux, les plus prometteurs sont les ciments sulfo-alumineux qui sont actuellement utilisés par le groupe Zeobond en Australie, les ciments riches en bélite contenant une phase de sulfo-aluminate de calcium et une phase de ferrite, comme le ciment Aether développé par le groupe Lafarge, le Celitement développé par l'Institut de Technologie de Karlsruhe qui utilise des matières premières similaires à celle du ciment Portland mélangées avec différentes sources de silice, ou encore des ciments fabriqués à partir de silice de magnésium développés par le groupe Novacem [9].

Il faut savoir que de telles substitutions ne sont pas seulement faites lors de la fabrication de ciment. Il est également possible, lors de la production du béton, de remplacer une partie du ciment par des liants alternatifs [20].

Ainsi, afin de respecter les objectifs liés au développement durable, nous assistons, depuis quelques années, à une période de mutation du béton afin de diminuer son empreinte environnementale sur la totalité de son cycle de vie. Ce matériau universel voit sa formulation sans cesse complétée et améliorée pour se plier à tous les défis de la construction et limiter son impact environnemental. Le béton deviendra peut être le matériau de construction le plus en phase avec les piliers du développement durable.

1.2 La formulation de ces nouveaux bétons et ses conséquences sur les propriétés à l'état frais et à l'état durci

La formulation du béton se retrouve modifiée du fait de la réduction de la quantité de ciment utilisé et des problèmes concernant la fluidité, et donc la mise en œuvre, apparaissent alors. Par ailleurs, du fait de l'évolution des techniques constructives, les bétons de demain, en plus d'être des bétons durables et résistants, seront davantage fluides afin de répondre à la créativité des architectes et permettre une réduction des coûts énergétiques et des nuisances sonores sur site. Se pose alors un problème de compatibilité entre les performances mécaniques et de durabilité adaptées, la prise en compte des impacts environnementaux et la fluidité importante des bétons de demain.

1.2.1 Modification des propriétés à l'état frais

Les tendances actuelles concernant la formulation des matériaux cimentaires montrent que le rapport eau sur ciment des bétons modernes diminue progressivement. En effet, afin de conserver des performances à l'état durci compatibles avec une baisse de la quantité de ciment, la formulation de ces nouveaux bétons passe par une diminution de la quantité d'eau présente dans le mélange. Du fait de la fraction volumique de solide élevée, les propriétés nécessaires de ces bétons sont obtenues mais la fluidité est fortement diminuée, posant ainsi un problème important concernant la mise en œuvre sur site.

La fluidité est une caractéristique très importante des matériaux cimentaires. Alors que le terme de maniabilité est largement employé pour décrire l'aspect plus ou moins collant d'un béton à l'état frais, en d'autres termes sa capacité à s'écouler, il reste cependant qualitatif et résume davantage une sensation ressentie. D'un point de vue pratique, il est possible de quantifier la fluidité d'un béton sur site grâce aux tests industriels, largement utilisés, de l'affaissement ou de l'étalement. Il a été montré que les résultats de ces tests peuvent être corrélés, dans certaines conditions, à la contrainte seuil du système, c'est-à-dire la contrainte minimale à appliquer pour initier l'écoulement [32] [33] [34] [35]. Ce paramètre décrit alors de façon pertinente la capacité d'un matériau à remplir un coffrage ou un moule sous l'effet de son propre poids [36]. Un autre paramètre, la viscosité plastique, est également utilisé afin de caractériser le comportement à l'état frais d'un matériau cimentaire. La viscosité plastique est cependant plus difficile à quantifier que la contrainte seuil [37]. Des études ont toutefois tenté de montrer que, dans certaines conditions, il est possible d'estimer la viscosité d'une pâte de ciment ou d'un coulis en utilisant le cône de Marsh [38] [39]. Les deux paramètres, contrainte seuil et viscosité plastique, peuvent être également associés, respectivement, au lien ou à la force de cohésion entre les

flocs/agrégats formés durant l'hydratation du ciment, et au nombre et à la dimension de ces flocs/agrégats potentiellement dispersés [40]. Par ailleurs, il est maintenant possible de caractériser les matériaux cimentaires de façon beaucoup plus précise en laboratoire grâce à des viscosimètres et des rhéomètres.

Ainsi, les conséquences d'un changement dans la formulation sur le comportement à l'écoulement d'un matériau cimentaire sont généralement quantifiées en termes de variations de la contrainte seuil. Il est possible de contrôler sa valeur, de façon industrielle, par l'emploi de superplastifiants. La contrainte seuil des bétons à fraction volumique solide élevée peut donc être réduite, grâce à un dosage approprié de superplastifiants, permettant ainsi d'obtenir certaines propriétés des bétons autoplaçants [41] [42]. Leur viscosité reste cependant élevée, rendant difficile voire impossible leur mise en œuvre sur site [43].

Les pistes de recherche permettant de contourner le problème de fluidité des bétons à forte fraction volumique solide et faibles impacts environnementaux sont nombreuses, et portent notamment sur l'emploi des polymères tels que les superplastifiants et les agents entraîneurs d'air (cf. partie 1.5). Les superplastifiants, largement reconnus pour diminuer l'intensité des interactions colloïdales (cf. parties 1.4.3.1 et 1.6.1), ne devraient pas avoir d'influence sur la viscosité macroscopique des systèmes lorsqu'ils sont soumis à un régime d'écoulement où les interactions colloïdales sont supposées être négligeables devant les interactions hydrodynamiques (cf. partie 1.4.3). Ils ne devraient donc pas modifier la viscosité plastique des pâtes de ciment concentrées de ces nouveaux bétons. Cependant, des observations sur chantier ont remis en doute la relation entre viscosité plastique et superplastifiants. Un changement apparent de viscosité pour des bétons adjuvantés avec deux types de superplastifiants différents et présentant le même affaissement, c'est-à-dire le même seuil de contrainte, a en effet été reporté. Le caractère collant de ces bétons ne serait en fait pas seulement lié à la contrainte seuil (cf. chapitre 3). Par ailleurs, les agents entraîneurs d'air, originellement utilisés pour améliorer la résistance des bétons soumis à des cycles de gel/dégel, semblent être capables de modifier leur rhéologie et, dans certains cas, peuvent être considérés comme des agents fluidifiants (cf. chapitre 4).

1.2.2 Modifications des propriétés à l'état durci

La résistance et la durabilité d'un ouvrage sont deux propriétés difficilement dissociables. Elles dépendent de nombreux paramètres dont la qualité de sa conception, la composition et la qualité des matériaux utilisés, la qualité des dispositions constructives, de la réalisation de l'ouvrage et des conditions environnementales et d'exploitation.

En étudiant les matériaux composant le béton, les chercheurs ont pu les faire évoluer, mieux les marier. La compréhension de l'empilement granulaire a permis notamment d'optimiser sa teneur en eau, réduisant ainsi sa porosité, et de le rendre extrêmement résistant aux agressions extérieures [44]. Cette augmentation de la résistance mécanique s'avère être un avantage important dans la conception de bétons à faibles impacts environnementaux et permettrait d'optimiser l'utilisation du ciment [27]. Habert et Roussel [16] montrent qu'en utilisant un béton plus résistant, il est possible de diminuer le volume nécessaire pour construire un élément structurel simple, et donc limiter les émissions de CO₂. Van den Heede *et al.* [45] trouvent des résultats similaires. Par ailleurs, si en plus d'une résistance élevée, un béton est caractérisé par un fort taux de substitution du ciment, la réduction des émissions de CO₂ est d'autant plus importante [16] [45].

L'utilisation de liants alternatifs et de granulats recyclés, deux stratégies essentielles pour formuler des bétons à faibles impacts environnementaux, peuvent néanmoins affecter la résistance et la durabilité d'un béton. En effet, l'introduction de liants alternatifs n'est pas sans conséquences puisqu'elle peut modifier le processus d'hydratation du ciment et, de ce fait, entraîner un changement dans la composition des phases hydratées [9]. La microstructure, paramètre clé aussi bien pour la formulation et la mise en œuvre que pour les performances et les propriétés à l'état durci du matériau, et donc le réseau poreux, se retrouvent alors modifiés [46].

Cependant, des études récentes montrent qu'il est possible de produire des bétons durables et résistants avec des liants alternatifs, notamment grâce à l'augmentation de la fraction volumique solide qui permet de développer une microstructure plus dense et compenser ainsi les changements minéralogiques [9] [30]. La proportion et le type de liant alternatif jouent évidemment un rôle prépondérant sur la performance du béton à l'état durci. La substitution du ciment est donc toujours limitée à un certain dosage [30], et il est nécessaire de choisir avec soin la composition du béton pour qu'il ait à la fois des performances adaptées et un faible impact environnemental [20]. Makaratat *et al.* [47] étudient l'influence de deux types de résidus de carbure de calcium et de cendres volantes sur les propriétés mécaniques du béton. Ils montrent ainsi que des bétons durcis composés de ces liants alternatifs ont des performances similaires à celles d'un béton traditionnel constitué de ciment Portland. Sofi *et al.* [48] présentent une étude concernant les propriétés mécaniques de bétons contenant des cendres volantes de différentes origines, et pour certains, des granulats et des laitiers de hauts fourneaux. Les résultats obtenus sur les propriétés mécaniques de ces bétons sont conformes aux normes australiennes des bétons standards contenant du ciment Portland.

L'utilisation de granulats recyclés, afin de limiter la pression sur les ressources et réduire les déchets provenant du secteur de la construction et de la démolition, fait également l'objet de nombreuses études [49]. Il semblerait que les bétons formulés avec ce type de granulats présentent le plus souvent des comportements moins bons, en termes de résistance mécanique et de durabilité, que les bétons formulés avec des granulats naturels. Cependant, de nombreux auteurs cherchent à optimiser les formules de bétons pour pallier ces déficiences, et la plupart des recherches dans ce domaine font état des combinaisons et du taux de substitution maximal de granulats recyclés qui permettent de maintenir des propriétés mécaniques adaptées [50] [51] [52]. Outre la modification de la formulation, d'autres pistes concernent l'amélioration des procédés de recyclage afin d'améliorer la qualité des granulats [53] [54] [55].

Ainsi, comme nous venons de le voir, la prise en compte des exigences liées au développement durable dans les bétons s'avère être une tâche délicate. La formulation des bétons à faibles impacts environnementaux n'est pas sans conséquences puisque qu'elle entraîne des modifications sur le comportement rhéologique et les performances à l'état durci. Cependant, de nombreuses recherches montrent que ces modifications ne sont pas irrémédiables et qu'elles peuvent être contournées plus ou moins facilement.

1.3 Rhéologie et rhéométrie

1.3.1 Notions de rhéologie et modèles de comportement

Le terme rhéologie, proposé en 1928 par Eugene Bingham (1878-1945) et accepté lors de la création de l'« American Society of Rheology » en 1929, désigne « la science qui étudie les déformations et l'écoulement de la matière » sous l'effet d'une contrainte. Alors qu'il est possible de clairement identifier le comportement d'un solide élastique parfait (« True Theory of Elasticity », 1678, Robert Hooke) et celui d'un fluide Newtonien (« Principia », 1687, Isaac Newton et équations de Navier-Stokes, XIX^{ème} siècle), de nombreuses interrogations concernent les fluides au comportement intermédiaire. Grâce à la rhéologie, il est alors possible d'étudier une gamme plus étendue de comportement. Cette science est maintenant largement reconnue, utilisée dans plusieurs domaines scientifiques et essentielle pour de nombreuses industries. La rhéologie, ou les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires, sont notamment des notions importantes dans l'industrie de la construction [40].

Les fluides généralement étudiés sont classés en deux grandes catégories : les fluides Newtoniens et les fluides non-Newtoniens. Ils sont distingués par leur réponse macroscopique suite à une sollicitation, c'est-à-dire par leur comportement en écoulement, et notamment l'évolution de la viscosité μ et de la contrainte σ sous l'effet d'une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. La

viscosité est la caractéristique rhéologique de base d'un fluide et est définie par le rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. La contrainte, quant à elle, reflète la résistance visqueuse du fluide à l'écoulement. Les fluides Newtoniens (liquides simples comme l'eau et la glycérine, gaz) ont la particularité d'avoir une viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement appliquée et de l'histoire de l'écoulement. Ils vérifient donc la relation linéaire $\sigma = \mu_{pl}\dot{\gamma}$, où μ_{pl} est la viscosité plastique (cf. figure 1.4 (1)). A l'inverse, les fluides non-Newtoniens, de structure interne plus complexe, ont une viscosité qui dépend de la vitesse de cisaillement et peut évoluer avec le temps. Différents types de comportement lors de l'écoulement peuvent être alors distingués : les fluides rhéo-épaississants, rhéo-fluidifiants et à seuil.

Les fluides rhéo-épaississants (cf. figure 1.4 (2)) ont une viscosité qui augmente avec la vitesse de cisaillement (ex : suspensions concentrées de farine de maïs, sable mouillé). L'augmentation de viscosité est parfois tellement importante au-delà d'une vitesse de cisaillement critique qu'il est difficile d'observer l'écoulement. Une loi empirique, la loi de puissance (proposée pour la première fois par Ostwald en 1925) est utilisée pour décrire la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement :

$$\text{Ostwald : } \tau = K\dot{\gamma}^{n_e} \quad (1.1)$$

où le coefficient K et l'exposant $n_e > 1$ sont respectivement la consistance et l'indice d'écoulement qui traduit l'écart avec un fluide Newtonien (n_e est d'autant plus grand que le matériau s'écarte du comportement Newtonien).

Les fluides rhéo-fluidifiants, ou pseudo-plastiques (cf. figure 1.4 (3)), plus courants, voient leur viscosité diminuer lorsque la vitesse de cisaillement augmente (ex : sang, encres, peintures, solutions diluées de polymère). La structure d'équilibre du matériau évolue et offre moins de résistance à l'écoulement lorsque la vitesse de cisaillement augmente. La loi de puissance d'Ostwald (cf. équation (1.1)) permet également de représenter leur comportement avec $n_e < 1$.

Les fluides à seuil, ou visco-plastiques (cf. figure 1.4 (4)), ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte, appelée contrainte seuil ou seuil d'écoulement. Si la contrainte appliquée au fluide est inférieure à cette contrainte seuil, aucune déformation ne se produit et le fluide ne s'écoule pas (ex : gel à cheveux, mousse à raser, dentifrice, ketchup). Il emprunte ainsi son comportement à celui d'un solide et celui d'un liquide. Lorsque la contrainte est inférieure au seuil d'écoulement, elle augmente de façon réversible avec la déformation, le matériau se comporte

comme un solide et se déforme de manière finie. Cela correspond à la déformation élastique du matériau en régime solide. Nous retrouvons alors, dans le cas d'une élasticité linéaire, la loi de Hooke où la contrainte et la déformation sont proportionnelles via le module de Young ou module d'élasticité. Lorsque la déformation critique est atteinte, nous sommes dans le régime liquide, et la contrainte de cisaillement tend vers une valeur limite qui est la contrainte seuil dynamique du matériau.

Les représentations les plus simples et largement utilisées sont les modèles de Bingham, Bingham modifié et d'Herschel-Bulkley [40] [56] [57] [58] [59] :

$$\text{Bingham} : \tau = \tau_0 + \mu_{pl}\dot{\gamma} \quad (1.2)$$

$$\text{Bingham modifié} : \tau = \tau_0 + \mu_{pl}\dot{\gamma} + K\dot{\gamma}^2 \quad (1.3)$$

$$\text{Herschel-Bulkley} : \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^{n_e} \quad (1.4)$$

où τ_0 est la contrainte seuil, μ_{pl} est la viscosité plastique, K et n_e sont des paramètres qui décrivent le comportement du matériau (cf. équation (1.1)).

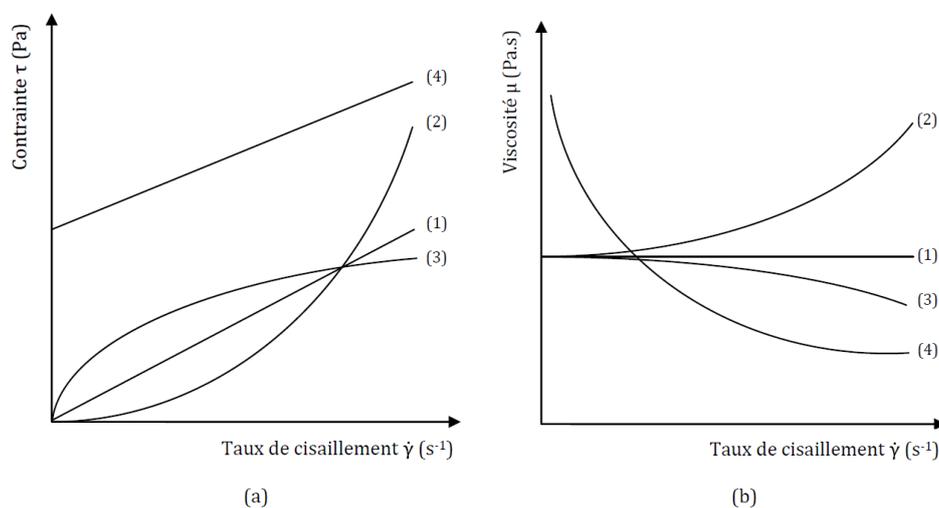


Figure 1.4 – (a) Courbes d'écoulement en contrainte : (1) fluide Newtonien, (2) fluide rhéo-épaississant, (3) fluide rhéo-fluidifiant, (4) fluide à seuil ; (b) Courbes d'écoulement en viscosité : (1) fluide Newtonien, (2) fluide rhéo-épaississant, (3) fluide rhéo-fluidifiant, (4) fluide à seuil.

Par ailleurs, certains fluides à seuil sont thixotropes, c'est-à-dire qu'ils ont un comportement qui dépend de leur histoire d'écoulement. Lorsque le matériau est laissé au repos, la structure initiale se reforme progressivement au cours du temps et la contrainte seuil du matériau

augmente alors (viscosité infinie). A l'inverse, sous une contrainte constante suffisamment élevée pour casser la structure formée au repos, le fluide va se déstructurer jusqu'à son état liquide (viscosité faible). La thixotropie est donc un phénomène d'origine structurelle et réversible [60] [61] [62].

1.3.2 Rhéométrie : méthodes et outils de mesure

L'outil de base pour mesurer les propriétés rhéologiques d'un fluide est le rhéomètre. Le principe de cet appareil consiste à placer l'échantillon entre deux surfaces solides dont l'une est fixe et l'autre a un mouvement parallèle par rapport à la première. Il existe différents types de géométrie : des cylindres coaxiaux (géométrie de Couette cylindrique), des disques parallèles (géométrie plan/plan), le système cône/plan, et le système croisillon/cylindre (géométrie Vane). Le mouvement relatif de rotation des outils induit un écoulement au sein du fluide qui consiste en un mouvement relatif de glissement des couches de fluide les unes sur les autres, c'est-à-dire un cisaillement simple. La contrainte tangentielle appliquée est alors déduite de la mesure du couple imposé sur l'appareil pour induire un écoulement à une vitesse de cisaillement donnée. Ce type de cisaillement permet ainsi de caractériser, comprendre et prédire le comportement en écoulement de fluides complexes.

Nous ne présentons ici que les géométries utilisées pour notre étude. Les équations permettant de passer des grandeurs macroscopiques (couple, vitesse de rotation) aux grandeurs rhéologiques intrinsèques des matériaux (contrainte, viscosité, vitesse de cisaillement), et donc de caractériser le comportement constitutif des matériaux, sont dépendantes de la géométrie. Il s'agit d'équations approximatives choisies pour fournir la meilleure caractérisation du comportement pour une large gamme de matériaux aux propriétés complexes. Par ailleurs, divers artefacts peuvent venir perturber les mesures et leur analyse [57] [63] [64].

1.3.2.1 Géométrie plan/plan

Cette géométrie est composée de deux disques de même axe de symétrie et de même rayon R_D en rotation relative. Le matériau est placé sur le disque inférieur fixe puis le disque supérieur rotatif est progressivement rapproché à la distance appropriée H_D (taille de l'entrefer). Le cisaillement est imposé par rotation du plateau supérieur autour de l'axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau génère alors un couple C sur l'axe (cf. figure 1.5).

Des équations approximatives permettent de relier directement la vitesse de rotation mesurée et le couple à la vitesse de cisaillement et la contrainte, et de caractériser ainsi le comportement

rhéologique de divers fluides (hypothèses : pas de glissement au niveau de la surface des disques, position $3R_D/4$, fluide Newtonien) :

$$\dot{\gamma} = \frac{3\Omega R_D}{4H_D} \quad (1.5)$$

$$\tau = \frac{3C}{2\pi R_D^3} \quad (1.6)$$

Cette géométrie est utilisée pour des systèmes composés d'éléments de petite taille, le plus souvent inférieure à 200 μm . La hauteur de l'entrefer est variable et peut atteindre quelques millimètres si les effets de gravité restent négligeables [57]. Dans tous les cas, la taille des éléments constitutifs doit rester faible devant la taille de l'entrefer. Une attention particulière doit être portée pour des fluides à seuil cisailés à de faibles vitesses car une localisation du cisaillement peut apparaître [57].

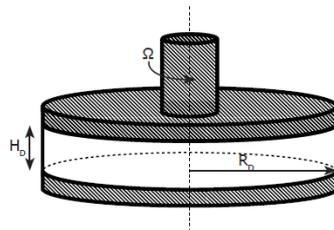


Figure 1.5 – Géométrie plan/plan.

1.3.2.2 Géométrie Couette

Cette géométrie est composée de deux cylindres de révolution coaxiaux : un cylindre extérieur creux de rayon R_E et un cylindre intérieur plein de rayon R_I et de hauteur H_I . Le matériau est placé dans le cylindre extérieur fixe. Le cisaillement est imposé par rotation du cylindre intérieur autour de l'axe de symétrie à une vitesse Ω . L'écoulement du matériau génère alors un couple C sur l'axe (cf. figure 1.6).

Nous pouvons distinguer deux cas pour lesquels les équations approximatives utilisées pour relier le couple et la vitesse de rotation à la contrainte et à la vitesse de cisaillement sont différentes : un entrefer étroit, c'est-à-dire lorsque $R_E - R_I < 0,5\%R_I$, et un entrefer large.

Dans le cas d'un entrefer étroit, la vitesse de cisaillement et la contrainte sont considérées constantes (hypothèses : pas de glissement, pas de localisation du cisaillement) :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_I}{R_E - R_I} \quad (1.7)$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi H_I R_I^2} \quad (1.8)$$

Dans le cas d'un entrefer large, la vitesse de cisaillement et la contrainte sont déterminées au milieu de l'entrefer (hypothèses : pas de glissement, position $\bar{R} = \frac{R_E + R_I}{2}$, fluide Newtonien) :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_I^2 R_E^2}{\bar{R}^3 (R_E - R_I)} \quad (1.9)$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi H_I \bar{R}^2} \quad (1.10)$$

Cependant, dans la pratique, la distribution non homogène du gradient de vitesses (*i.e.* présence de zones cisillées et non cisillées) n'est pas prise en compte et il est supposé que le matériel est entièrement cisillé dans l'entrefer. Lorsqu'un entrefer large est utilisé, il est alors possible de corriger la valeur de la vitesse de cisaillement en appliquant la méthode de Nguyen et Boger [65]. Cette méthode de correction permet d'avoir accès à la loi de comportement réel du matériau à partir des mesures traditionnelles de rhéométrie avec une géométrie Couette. Dans ce cas, la vitesse de cisaillement corrigée associée à une contrainte est calculée à partir de la mesure du couple C et de la vitesse de rotation Ω [66] :

$$\dot{\gamma}_{corr}(R_I) = 2C \frac{d\Omega}{dC} \quad (1.11)$$

Contrairement à la géométrie plan/plan, la géométrie Couette permet d'avoir un entrefer plus large. Elle est donc utilisée de préférence pour des suspensions avec de grosses particules [63]. Cependant, si l'entrefer est trop large, des phénomènes de localisation du cisaillement et de migration des particules peuvent apparaître. Il est alors possible, avant de commencer les mesures, de pré-cisailler l'échantillon à forte vitesse de cisaillement afin de faire disparaître les zones non cisillées dans l'entrefer, ou bien d'appliquer, comme nous l'avons vu, des méthodes de correction [57] [64] [65] [66].

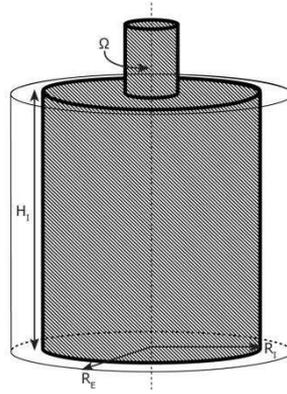


Figure 1.6 – Géométrie Couette.

1.3.2.3 Géométrie Vane

Pour cette géométrie, le cylindre intérieur de la géométrie Couette est remplacé par une ailette composée de X pales centrées sur une tige (en général $X = 4$ ou $X = 6$, cf. figure 1.7). Elle est le plus souvent utilisée avec des suspensions concentrées contenant de larges particules [67] et présente deux avantages par rapport à la géométrie Couette. Premièrement, du fait de sa forme, la géométrie Vane limite les perturbations lors de l'insertion de l'outil dans l'échantillon. Deuxièmement, l'outil Vane est supposé éviter le glissement aux parois [68] puisque le matériau dans l'entrefer est cisailé par le même matériau situé entre les pales de l'ailette.

Une méthode connue sous le nom de l'analogie de Couette [69] [70] peut être utilisée pour déduire le comportement rhéologique à partir de mesures macroscopiques avec l'outil Vane. La géométrie est d'abord calibrée avec un fluide Newtonien ou solide Hookéen (comportement linéaire). Le rayon intérieur équivalent R_{ieq} de la géométrie Vane est alors défini comme le rayon intérieur R_i de la géométrie Couette qui donne les mêmes facteurs de conversion couple/contrainte et vitesse de rotation/vitesse de cisaillement. Les équations de la géométrie Couette sont ensuite utilisées (cf. équations (1.7), (1.8), (1.9), (1.10) et (1.11)).

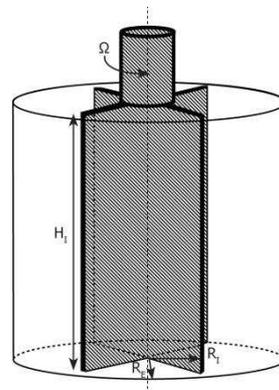


Figure 1.7 – Géométrie Vane.

1.4 Implication des interactions entre particules sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires

1.4.1 Composition

Les matériaux cimentaires, dont nous pouvons bien sûr citer le béton et le mortier, contiennent principalement des agrégats, de l'eau, du ciment et généralement des adjuvants en faible quantité utilisés pour modifier et améliorer leurs propriétés. Le béton, par exemple, peut être considéré comme une suspension concentrée de particules solides (les agrégats) dans un fluide visqueux (la pâte de ciment) non homogène composé de particules (les grains de ciments) dans un liquide (l'eau). La présence de ces particules de taille variée rend évidemment difficile la caractérisation du comportement du béton. Il est alors possible d'envisager différentes échelles afin d'étudier son comportement, chaque échelle étant considérée comme une suspension définie par la taille de sa plus grosse particule et obtenue en rajoutant des inclusions de taille supérieure à l'échelle précédente [71] : l'échelle du fluide saturant, l'échelle de la pâte de ciment, l'échelle du mortier et l'échelle du béton. Il a été montré que le béton peut être considéré comme une suspension de particules dans une phase continue fluide et que son comportement à l'état frais peut être ainsi déduit du comportement de la pâte de ciment et dépend de la fraction volumique solide, de la forme et de la taille des particules [72] [73].

Les pâtes de ciment, quant à elles, peuvent être considérées comme des suspensions de particules de ciment dans de l'eau. L'eau est le seul composant liquide dans le mélange et, si les effets des adjuvants sont négligés [71], sa viscosité Newtonienne μ_0 est prise égale à 1 mPa.s à 20°C (*i.e.* viscosité du fluide interstitiel). Le ciment Portland est un ciment hydraulique constitué d'un mélange de clinker, de gypse et d'ajouts minéraux (cf. partie 1.1.2). Le terme hydraulique fait référence à des liants qui durcissent grâce à une réaction chimique avec l'eau et qui peuvent faire prise sous l'eau. La masse volumique des particules de ciment ρ_C est de l'ordre de 3150 kg/m³ et leur taille varie de quelques nm à 100 μ m. Le diamètre moyen caractéristique d de ces particules est pris égal à 10 μ m (d_{50} dans la distribution granulométrique) [73]. Les pâtes de ciment sont traditionnellement caractérisées par leur rapport massique Eau sur Ciment, noté E/C, qui varie de 0,20 à 0,60 et couvre ainsi les coulis et les pâtes de ciment fortement concentrées pour lesquelles des adjuvants de type superplastifiants sont généralement rajoutés afin de les rendre maniabiles. La fraction volumique solide de telles suspensions est $\phi = (1 + \rho_C E / \rho_E C)^{-1}$ et varie de 0,35 à 0,60 [74]. Cette fraction, définie comme le rapport entre le volume de solide et le volume total de l'échantillon, est fondamentale car, contrairement à la fraction massique, elle est directement reliée au degré d'encombrement de la suspension, paramètre clé pour évaluer les propriétés rhéologiques.

Le comportement rhéologique d'une pâte de ciment est ainsi contrôlé par la nature des interactions entre les particules de ciment, par la distribution de taille et la concentration des particules, et par la formation des produits d'hydratation (cf. chapitre 3).

1.4.2 Hydratation du ciment

En présence d'eau, les constituants du ciment forment des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure résistante. Les réactions mises en jeu sont complexes et ont lieu simultanément à des vitesses différentes.

1.4.2.1 Phases anhydres

Le clinker est majoritairement composé de quatre phases anhydres. Compte tenu de la complexité des formules chimiques, et pour éviter des écritures longues, les cimentiers ont adopté un système de notations particulier qui permet de décrire rapidement les principaux éléments rentrant dans la composition de ces phases : C pour CaO, S pour SiO₂, A pour Al₂O₃, F pour Fe₂O₃, H pour H₂O [75] [76] (cf. table 1.1).

Constituant	Formule chimique	Notation cimentière	Pourcentage massique
Silicate tricalcique ou alite	Ca ₃ SiO ₅	C ₃ S	50-70%
Silicate bicalcique ou bélite	Ca ₂ SiO ₅	C ₂ S	15-30%
Aluminate tricalcique ou célite	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C ₃ A	5-10%
Aluminoferrite bicalcique ou brownmillérite	Ca ₂ AlFeO ₅	C ₄ AF	5-15%

Table 1.1 – Principaux constituants d'un ciment Portland ordinaire [77].

Les phases du clinker ne sont pas des silicates ou des aluminates purs. D'autres éléments mineurs provenant du calcaire et de l'argile sont également présents. Par ailleurs, des constituants secondaires, autres que le gypse, peuvent être ajoutés au clinker pour donner naissance aux ciments composés [31] (cf. partie 1.1.2). Ces minéraux, tels que les laitiers de haut fourneau, les pouzzolanes des cendres volantes, les fillers calcaire ou les fumées de silice changent les propriétés du matériau [46].

L'alite, ou silicate tricalcique, est le principal constituant du ciment Portland. Cette phase contient également un peu d'oxyde de magnésium et d'oxyde d'aluminium. Sa composition exacte et sa réactivité varient selon le type de ciments [76].

La bélite, ou silicate bicalcique, constitue la deuxième phase la plus importante. Le C_2S est connu sous quatre formes allotropiques différentes, nommées α , α' , β et γ , mais se présente uniquement sous la forme β dans le clinker. Cette phase contient de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde d'aluminium et un peu de d'oxyde de potassium [76].

Les phases aluminates (l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite bicalcique) forment la phase interstitielle. Elles sont présentes en faibles proportions [76].

En général, l'ordre suivant est donné en ce qui concerne la réactivité des phases minérales avec l'eau : $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$. Le comportement pendant les premiers instants de l'hydratation est gouverné par les réactions des phases aluminates, en particulier de la phase C_3A . La prise et le développement de la résistance sont dépendants de l'hydratation des silicates, en particulier de la phase C_3S [78].

1.4.2.2 Mécanismes d'hydratation

L'hydratation du ciment Portland est un processus complexe et spontané constitué d'une série de réactions chimiques individuelles s'effectuant à la fois en parallèle et successivement. Les principales phases du ciment, C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF , réagissent alors pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent la prise et le durcissement progressif du matériau. La formation et la croissance des produits d'hydratation ainsi que le développement de la microstructure dépendent cependant de la concentration des espèces en solution, de la disponibilité de l'eau, de la présence d'espèces ioniques au niveau des sites de réaction et du type de réaction en solution et au niveau des interfaces solide/liquide [76] [79].

Période de pré-induction (les premières minutes, de 0 à 15 min)

Cette période débute dès le contact entre l'eau et le ciment et dure quelques minutes. Les espèces ioniques se dissolvent rapidement dans la solution aqueuse et les premières phases d'hydrates apparaissent.

Les silicates tricalciques et bicalciques (C_3S et C_2S) se dissolvent sous forme d'ions qui interagissent entre eux et forment des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de l'hydroxyde de calcium, ou portlandite ($Ca(OH)_2$). Dans le cas du C_2S , la cinétique d'hydratation est plus lente et la quantité de portlandite formée est plus faible.

Les C-S-H ont les caractéristiques d'un gel et possèdent une composition variable suivant le rapport Ca/Si. Ils donnent au ciment sa résistance mécanique. La vitesse d'hydratation du C_2S étant plus faible, les C-S-H provenant de l'hydratation de cette phase ne jouent pas un rôle

important dans la structuration des pâtes de ciment au début de l'hydratation, mais interviennent dans l'établissement des résistances mécaniques finales. La portlandite, quant à elle, donne en grande partie au ciment ses propriétés chimiques, et donc ses performances en termes de durabilité.

L'aluminate tricalcique (C_3A) est le composé du ciment le plus réactif avec l'eau. Les cimentiers ajoutent alors au clinker un régulateur de prise, le gypse (ou une autre source de sulfate de calcium), afin de contrôler l'hydratation des aluminates. En présence de gypse, l'hydratation de l'aluminate tricalcique est ainsi fortement ralentie. Celui-ci se dissout et réagit avec les ions calcium et sulfate. De l'ettringite, appelée AFt (ou trisulfoaluminate de calcium), se forme et précipite à la surface des grains de ciment.

En l'absence d'ajout de sulfate de calcium, les aluminates de calcium réagissent de façon quasi-instantanée en formant des aluminates de calcium hydratés. Cette précipitation éclair des aluminates autour des grains anhydres peut ainsi bloquer l'hydratation des autres constituants du ciment.

Dans des conditions comparables, l'aluminoferrite bicalcique (C_4AF) se comporte de façon similaire et l'hydratation présente les mêmes variations. Les réactions d'hydratation du C_4AF sont cependant plus lentes [80]. La phase aluminoferrite forme également de l'AFt. En présence de sulfate de calcium, la réaction d'hydratation du C_4AF est également retardée.

Une fois tout le sulfate de calcium consommé (voir période d'accélération), l'ettringite formée réagit avec le C_3A restant. Le produit de la réaction est le monosulfoaluminate hydraté, appelé AFm.

Période d'induction ou période dormante (environ 4 heures, de 15 min à 4 h)

La vitesse d'hydratation diminue de façon significative et l'hydratation progresse alors très lentement. L'origine de cette période a fait l'objet de nombreux débats parmi les chimistes [79] [80]. Les deux hypothèses suivantes ont notamment été proposées :

- la formation d'une barrière d'hydrates : le produit de la réaction immédiate entre le C_3S et l'eau (période de pré-induction) recouvre les couches adjacentes de silicate non hydraté qui devient donc peu perméable à l'eau (formation de couches protectrices) et retarde ainsi la réaction avec l'eau [81],
- les phénomènes de germination-croissance des C-S-H : une faible quantité de germes de C-S-H est formée. Celle-ci est toutefois insuffisante pour recouvrir la surface des grains de C_3S et déclencher immédiatement une précipitation significative [82].

Les ions sulfate présents en solution sont consommés par la formation de l'AFt mais ils sont renouvelés par la dissolution du sulfate de calcium. Leur concentration dans la phase liquide reste donc constante au cours de cette période. La concentration en hydroxyde de calcium dans la phase liquide augmente et atteint son maximum.

La durée de la période dormante dépend de la teneur en sulfate de calcium. Elle prend fin lorsque celui-ci a été entièrement consommé et laisse alors place à une réaction d'hydratation rapide.

Période d'accélération (environ 4 heures, de 4 à 8 h)

La vitesse d'hydratation augmente de nouveau et est contrôlée par la nucléation et la croissance des hydrates formés.

Le sulfate de calcium présent dans le clinker a été entièrement dissous au cours de la période d'induction. Les sulfates présents en solution ont été progressivement consommés par la formation d'AFt et par adsorption sur la surface du C-S-H. Les ions sulfate ne sont donc pas renouvelés et leur concentration dans la solution diminue. Il débute alors une réaction d'hydratation rapide où l'ettringite réagit avec le C_3A restant pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Période de post-accélération (de 8 à 24 h)

Le ralentissement de l'hydratation peut s'expliquer par le recouvrement complet de la surface du C_3S par une couche de C-S-H d'épaisseur et de perméabilité variables. La cinétique d'hydratation est régie par la diffusion des espèces ioniques à travers la couche d'hydrates. Des C-S-H continuent alors à se former. Au cours du temps, la teneur en silicate tricalcique diminue et la formation des C-S-H provient essentiellement de l'hydratation du silicate bicalcique.

1.4.3 Comportements et interactions

Du fait de la complexité de la composition des matériaux cimentaires, due notamment à la large gamme de dimensions des particules, il est difficile de prédire directement et complètement leur comportement en fonction de leurs composants [74]. D'un point de vue macroscopique, il existe donc une infinité de comportements rhéologiques associés à l'infinité de matériaux cimentaires. Cependant, selon la composition et la vitesse à laquelle le matériau s'écoule, c'est-à-dire la vitesse de cisaillement à laquelle il est soumis, il est tout de même possible d'identifier trois types de régimes d'écoulement : le régime Newtonien, le régime rhéo-fluidifiant, et le régime rhéo-épaississant (cf. partie 1.3.1). En étudiant les interactions entre les différentes particules

des matériaux cimentaires, il est alors possible d'expliquer l'origine des trois régimes précédents. Même si les phénomènes physiques impliqués sont encore mal définis du fait de leur complexité, trois types d'interactions ont été identifiés comme jouant un rôle dominant dans le comportement macroscopique des matériaux cimentaires : les interactions colloïdales, les interactions hydrodynamiques (incluant les effets visqueux et l'inertie des particules) et les contacts directs entre particules. En fonction de la taille des particules, de la fraction volumique solide et de la vitesse de cisaillement, une ou plusieurs de ces interactions va (vont) dominer et contrôler le comportement macroscopique [74] [83] [84].

1.4.3.1 Interactions colloïdales

Lorsque les particules ne sont pas en contact direct, plusieurs types d'interactions à distance peuvent avoir lieu : il s'agit des interactions colloïdales [73] [84]. Celles-ci peuvent être attractives ou bien répulsives. A courtes distances, les particules de ciment interagissent via des forces de Van der Waals, généralement attractives [85], des forces électrostatiques répulsives dues à la présence d'ions à la surface des particules et des forces stériques répulsives si des polymères sont adsorbés à la surface des particules de ciment. Ces différentes forces combinées génèrent un effort qui dépend de la distance qui sépare les particules (cf. partie 1.6.1).

Pour de faibles distances entre particules, les forces de répulsion électrostatique sont en général insuffisantes pour empêcher l'agglomération des particules due aux forces attractives de Van der Waals. Par conséquent, les grains flocculent. Il peut être cependant possible de défloculer la suspension en ayant recours à des polymères de type superplastifiants qui, en s'adsorbant à la surface des particules de ciment, amplifient les effets électrostatiques et/ou créent des effets stériques répulsifs [86] [87] [88] (cf. partie 1.6.1). L'intensité de l'effort associé aux forces de Van der Waals est alors calculée en utilisant l'expression suivante :

$$F_{vdw} = \frac{A_0 a^*}{12H^2} \quad (1.12)$$

où a^* est le rayon de courbure aux points de contact (*i.e.* la taille caractéristique des défauts de surface des grains de ciment), H est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contact, et A_0 est la constante d'Hamaker non retardée valide pour des distances de séparation inter-surfacique de l'ordre de quelques nanomètres [85].

La distance H peut être affectée par la présence de polymère (cf. partie 3.4.2.3). Les molécules adsorbées à la surface des grains augmentent la distance moyenne inter-particulaire aux points de pseudo-contact et diminuent ainsi l'intensité des forces attractives de Van der Waals.

Par contre, lorsque les particules sont tellement proches les unes des autres qu'elles ne peuvent pas bouger facilement, la suspension présente un seuil d'écoulement τ_0 . Les pâtes de ciment ont alors un comportement de fluide à seuil et possèdent un réseau percolé de particules dû aux interactions colloïdales et à des contacts directs. Une contrainte minimale doit être appliquée pour entraîner une rupture de ce réseau et observer ainsi l'écoulement [89] (cf. partie 3.4.1). Des études expérimentales et numériques montrent que la rupture du réseau de particules se produit quand la structure est suffisamment modifiée, à savoir à partir d'une certaine déformation critique γ_{crit} de l'ordre de quelques pourcentages [90].

1.4.3.2 Interactions hydrodynamiques

1.4.3.2.1 Contribution des forces visqueuses

Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, un autre type d'interactions apparaît dans la pâte de ciment : il s'agit des interactions visqueuses hydrodynamiques. Ce type d'interactions est généré par la présence et le déplacement des grains de ciment dans l'eau. En effet, lorsque qu'une suspension non-Brownienne concentrée de grains de ciment est cisailée, le cisaillement se localise dans le liquide situé entre les grains. Ce cisaillement nécessite une énergie qui augmente avec la vitesse de cisaillement du mélange et la concentration des grains, c'est-à-dire la fraction volumique en inclusions ϕ [37]. Cette énergie participe à la viscosité macroscopique du mélange et reste une fonction complexe dépendante de la fraction volumique solide ϕ et de la viscosité du fluide interstitiel μ_0 . Lorsque la dissipation visqueuse domine, un comportement macroscopique visqueux est observé. Ce type de comportement est, par exemple, une propriété caractéristique des suspensions de sphères non-Browniennes et non-colloïdales pour de faibles vitesses de cisaillement, et est attendu quand les interactions sont essentiellement contrôlées par un fluide interstitiel de type Newtonien [63].

Pour des valeurs de ϕ inférieures à quelques pourcentages (ϕ inférieure à 5% et E/C supérieur à 6 pour des suspensions de ciment), et des suspensions de sphères diluées et non-colloïdales, la relation analytique d'Einstein peut s'appliquer pour calculer la viscosité macroscopique :

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5\phi) \tag{1.13}$$

Dans le cas des pâtes de ciment traditionnelles, la situation précédente n'est toutefois jamais rencontrée.

Pour des valeurs de ϕ plus élevées correspondant davantage à celles des pâtes de ciment, des observations expérimentales montrent que la viscosité apparente dévie de façon importante de la relation d'Einstein et diverge quand la fraction volumique solide tends vers ϕ_{div} . Diverses relations empiriques ont été proposées, la plus connue étant celle de Krieger-Dougherty [91]. La forme générale de ces équations est la suivante :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{div}}\right)^{-q} \quad (1.14)$$

Dans le cas de sphères lisses, rigides et non-colloïdales, des observations numériques et expérimentales [63] semblent suggérer que la fraction volumique solide critique pour laquelle la viscosité diverge est ϕ_{max} . La fraction volumique solide maximale ϕ_{max} (0,64 pour des sphères uniformes [74] [92]) est un paramètre géométrique fondamental représentant la capacité de grains rigides sans interactions à trouver un arrangement optimal dans un volume donné. Dans la célèbre forme de l'équation de Krieger-Dougherty, $q = 2,5\phi_{max}$ pour des sphères de telle sorte que l'équation d'Einstein soit vérifiée pour de faibles fractions volumiques solides tout en rendant compte de la divergence à l'approche de ϕ_{div} [37]. Par ailleurs, des études récentes ont montré que q peut prendre la valeur de 2 dans le cas de sphère [63]. Cependant, en ce qui concerne les pâtes de ciment, les processus microscopiques à l'origine de la viscosité macroscopique sont plus compliqués. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3.

1.4.3.2.2 Contribution de l'inertie des particules

Lorsque la vitesse de cisaillement devient trop importante, et pour des pâtes de ciment généralement très concentrées, l'énergie des particules au sein du fluide n'est plus négligeable car les fluctuations de vitesse de chacun des grains peuvent être particulièrement élevées. L'inertie des particules ne peut plus être absorbée par le fluide porteur, représenté par l'eau dans le cas des pâtes de ciment. Ceci signifie que les effets hydrodynamiques ne sont plus proportionnels à la vitesse d'écoulement de l'eau, et à la vitesse de cisaillement, mais à l'accélération des particules, et donc au carré de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}^2$ [74]. Quand l'énergie cinétique des particules domine la dissipation visqueuse et la contribution colloïdale, un comportement rhéo-épaississant peut être observé [74].

1.4.3.3 Rôle des contacts directs frictionnels

Les interactions présentées précédemment semblent être affectées par la présence de contacts frictionnels directs entre les grains de ciment [93].

Alors qu'il existe une fraction volumique de transition de l'ordre de $0,80\phi_{div}$ qui marque l'apparition de contacts directs dans une pâte de ciment [74], de manière générale, des contacts semblent exister dans des cas moins extrêmes, et des forces normales caractéristiques de leur existence ont été mesurées lors d'essais de rhéométrie en géométrie plan/plan pour des pâtes de consistance crémeuse à liquide [94]. Par ailleurs, des résultats récents dans le domaine des milieux granulaires semblent montrer que des contacts directs frictionnels entre les grains peuvent amplifier les sources dominantes de la dissipation hydrodynamique même dans une suspension non percolée de grains rigides [95] [96]. Le rôle des forces de contact serait donc d'amplifier, via le frottement entre les grains, le phénomène dominant à l'origine du comportement [95]. Nous reviendrons sur le rôle des contacts directs frictionnels au chapitre 3.

1.4.4 Quelles interactions pour quels comportements ?

En combinant les interactions présentées précédemment, c'est-à-dire les contributions des forces colloïdales, des effets visqueux et de l'inertie des particules, et suivant la vitesse de cisaillement, nous retrouvons les trois régimes caractéristiques des pâtes de ciment, à savoir : le régime rhéo-fluidifiant, le régime Newtonien et le régime rhéo-épaississant. La viscosité apparente/macroscopique des matériaux cimentaires dépend alors de la contribution de chacune de ces interactions (cf. figure 1.8).

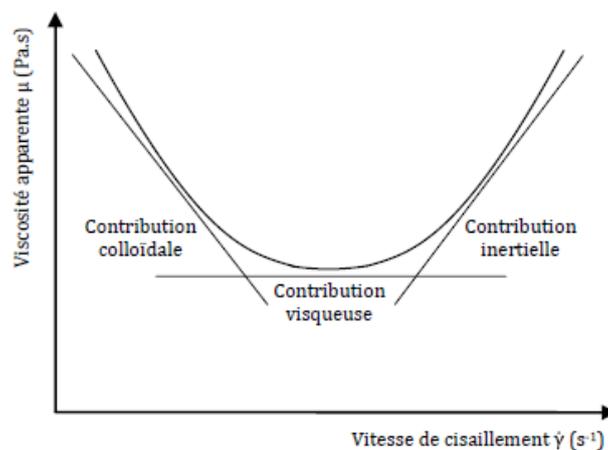


Figure 1.8 – Viscosité apparente de pâtes de ciment traditionnelles en fonction de la vitesse de cisaillement montrant la contribution des différentes interactions (échelles logarithmiques sur les deux axes).

Le comportement rhéo-fluidifiant à faibles vitesses de cisaillement et la valeur de la contrainte seuil τ_0 [74] s'expliquent par la domination des forces colloïdales (le mouvement Brownien étant toujours dominé par les forces de Van der Waals). Comme vu dans la partie 1.4.3.1, les suspensions de ciment présentent souvent un seuil d'écoulement, c'est-à-dire une contrainte qui doit être dépassée afin que l'écoulement se produise. La viscosité apparente tend donc vers l'infini lorsque la vitesse de cisaillement tend vers zéro. L'origine de ce seuil provient des interactions colloïdales entre les particules de ciment ; celles-ci dépendant principalement de la configuration des particules et peu de la vitesse de cisaillement. La contribution de ces forces attractives à la contrainte macroscopique ne dépend pas de la vitesse de cisaillement, alors que leur contribution à la viscosité macroscopique est proportionnelle à l'inverse de la vitesse de cisaillement (cf. figure 1.8) tant que le temps caractéristique de floculation est inférieur au temps caractéristique de l'écoulement.

Le comportement Newtonien résulte de la dissipation visqueuse générée par la présence d'inclusions non-colloïdales. Ceci explique le fait que la courbe d'écoulement d'une pâte de ciment tend généralement vers un plateau, la viscosité plastique μ_{pl} , pour des vitesses de cisaillement intermédiaires. La contribution des forces visqueuses à la contrainte macroscopique est proportionnelle à la vitesse de cisaillement tandis que leur contribution à la viscosité macroscopique est indépendante de la vitesse de cisaillement (cf. figure 1.8). Elles sont à l'origine de la valeur de la viscosité plastique qui représente l'intensité de la dissipation hydrodynamique, ou du moins une partie qui est proportionnelle à la vitesse de cisaillement.

Le comportement rhéo-épaississant est, quant à lui, dominé par l'énergie cinétique des particules et apparaît pour des vitesses de cisaillement relativement élevées ou des fractions volumiques solides ϕ importantes induisant de fortes fluctuations de vitesse des particules. La contribution des forces inertielles à la contrainte macroscopique est proportionnelle au carré de la vitesse de cisaillement alors que leur contribution à la viscosité macroscopique est proportionnelle à la vitesse de cisaillement (cf. figure 1.8).

Interactions colloïdales et dissipation visqueuse se partagent donc la domination du comportement rhéo-fluidifiant d'une pâte de ciment, et expliquent le modèle de type Bingham présenté dans la partie 1.3.1. Par ailleurs, il faut savoir qu'il existe une vitesse de cisaillement de transition en-dessous de laquelle le comportement est rhéo-fluidifiant (compétition entre les interactions colloïdales et les effets visqueux) et au-dessus de laquelle le comportement est Newtonien (domination des effets visqueux) [74].

De la même façon, il est possible d'évaluer la vitesse de cisaillement de transition entre un comportement Newtonien et un comportement rhéo-épaississant, vitesse pour laquelle l'inertie des particules n'est plus négligeable [74] [97].

Les ordres de grandeurs suivants peuvent être gardés en tête. Si nous considérons, par exemple, une pâte de ciment standard ayant un seuil d'écoulement d'environ 10 Pa et une viscosité apparente de l'ordre de 0,1 Pa.s, un régime rhéo-fluidifiant peut être observé pour des vitesses de cisaillement inférieures à 100 s⁻¹, et un rhéo-épaississement lié aux effets hydrodynamiques peut apparaître pour des vitesses de cisaillement supérieures à 150 s⁻¹. Pour des vitesses de cisaillement intermédiaires, le comportement est de type Newtonien.

Il est important de noter que les vitesses de cisaillement de transition entre les différents régimes présentés varient d'une pâte de ciment à une autre et dépendent de la taille des particules, de la densité de ciment, du rapport E/C et de la concentration et nature des adjuvants.

Ainsi, en tenant compte à la fois des variations de la fraction volumique de la suspension et de la vitesse de cisaillement, une classification des pâtes de ciment peut être proposée (cf. figure 1.9).

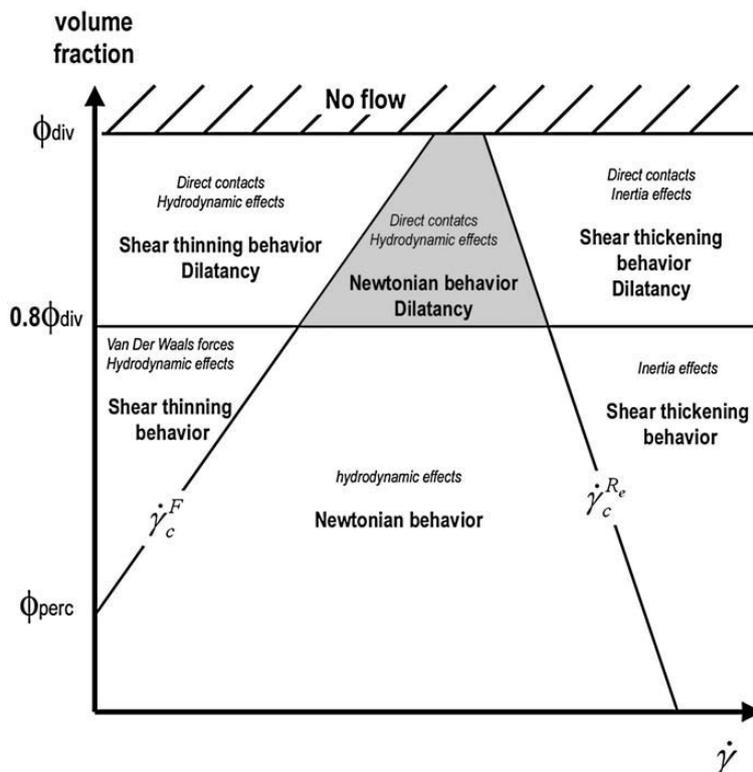


Figure 1.9 – Classification rhéo-physique des pâtes de ciment [74].

1.5 Polymères dans la construction

Utilisés en faible proportion, ils permettent de formuler des bétons sur mesure sans altérer les caractéristiques de ses composants. Les adjuvants peuvent notamment agir sur le temps de prise, les caractéristiques mécaniques et de mise en œuvre et la porosité [98]. Ils ont ainsi permis des progrès considérables sur les propriétés des bétons et sont aujourd'hui un composant essentiel [99] [100]. La norme NF EN 934-2 classe les adjuvants pour bétons, mortiers et coulis, suivant leur fonction principale [101]. Nous pouvons distinguer trois grandes catégories : ceux qui modifient l'ouvrabilité du béton (plastifiants ou réducteurs d'eau, superplastifiants), ceux qui modifient la prise et le durcissement (accélérateurs de prise et de durcissement, retardateurs de prise), ceux qui modifient certaines propriétés particulières (entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse) [102] [103]. Nous nous intéressons ici seulement aux superplastifiants et aux agents entraîneurs d'air.

1.5.1 La famille des superplastifiants

Un superplastifiant est un polymère faisant partie de la catégorie des adjuvants appelés hauts réducteurs d'eau. Des réducteurs d'eau normaux peuvent réduire d'environ 10 à 15% les besoins en eau. Les superplastifiants, quant à eux, sont chimiquement différents des réducteurs d'eau normaux et peuvent réduire d'environ 30% les besoins en eau. Utilisés dans les matériaux cimentaires et incorporés au moment du malaxage à une dose inférieure ou égale à 5% en masse de la teneur en ciment, ils améliorent leurs caractéristiques [104]. Ils permettent, par exemple, de mettre au point des bétons à plus faible rapport E/C tout en conservant une bonne ouvrabilité et des performances mécaniques adéquates [105] [106]. Ils peuvent également améliorer la résistance et la durabilité d'un béton en diminuant la quantité d'eau nécessaire, et donc la porosité et la perméabilité, tout en maintenant une bonne ouvrabilité. Ils sont également des outils essentiels pour formuler des bétons à faibles impacts environnementaux (*i.e.* fraction volumique solide élevée) [107].

1.5.1.1 Les lignosulfonates

Les polymères dispersants ont été introduits au début des années 30. Les lignosulfonates (LS) ont été les premiers à être utilisés dans le béton comme plastifiants ou réducteurs d'eau. Fabriqués à partir de sous-produits de l'industrie du bois purifiés et traités, ils ont pour effets de retarder la prise, de réduire la quantité d'eau nécessaire au mélange, d'améliorer la maniabilité du béton frais pendant le coulage dans les coffrages et d'augmenter la teneur en air. Le retard de prise causé par l'ajout de cet adjuvant peut cependant être relativement long et constitué un sérieux désavantage. Les LS sont de larges macromolécules branchées et sont formés d'unités de

phénylpropane connectées de façon irrégulière par des liaisons éther (-C-O-C-) ou carbone (-C-C-). Leur faible performance vient notamment de la variation inévitable de leur composition due à leur origine naturelle.

1.5.1.2 Les polynaphtalènes sulfonates

Les polynaphtalènes sulfonates (PNS), ou polycondensats de formaldéhyde et de naphtalène sulfoné, ont été introduits sur le marché dans les années 60 et sont largement utilisés de nos jours. Ils sont plus efficaces que les LS et permettent ainsi une réduction d'eau plus importante. Les PNS sont des polymères linéaires constitués de la répétition d'un même motif composé d'un groupement naphtalène sur lequel est greffée une fonction sulfonate. Leur efficacité dépend cependant de la nature du ciment utilisé et de nombreux problèmes d'incompatibilités ont été reportés [108] [109] [110] [111] (cf. partie 3.2).

1.5.1.3 Les polymélamines sulfonates

Les polymélamines sulfonates (PMS), ou polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée, sont apparus au milieu des années 70. Ces polymères sont également constitués de la répétition d'une même unité composée d'une molécule de mélamine sulfonée. Leur efficacité, en tant que réducteur d'eau, est comparable à celle des PNS. Le maintien de la consistance dans le temps est cependant légèrement meilleur avec les PNS. Par ailleurs, ils sont préférés aux PNS pour des résistances aux jeunes âges car ils retardent très peu la prise du ciment.

1.5.1.4 Les polycarboxylates

Du fait des exigences accrues en matière de performance de coulabilité, de prolongement de la durée de service et de réduction de la porosité du béton, une demande en superplastifiants plus performants devient alors nécessaire [112]. Au milieu des années 80, une nouvelle génération de molécules voit alors le jour au Japon [113] : il s'agit des polycarboxylates (PC). Ce sont des copolymères peignes appelés de cette façon du fait de leur forme (le préfixe « co » indique que les monomères de la chaîne principale et de la chaîne latérale sont différents). Ils possèdent ainsi une chaîne principale anionique formée de groupes carboxyle sur laquelle sont greffées des chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène (PEO) ou de glycol de polyéthylène (PEG) - les deux expressions sont trouvées dans la littérature - orientées dans la même direction. Les principaux monomères composant la chaîne principale sont des acides acrylique, maléique ou méthacrylique. Les chaînes latérales sont, quant à elles, connectées à la chaîne principale par l'intermédiaire d'une liaison ester (-COO-), amide (-CO-NH-) ou éther (-C-O-C-). Les groupes carboxyle gouvernent l'adsorption du polymère sur les particules de ciment tandis que les

chaines latérales non ioniques ne s'adsorbent pas sur les particules et restent en mouvement dans le fluide interstitiel. Contrairement aux LS, PNS et PMS, la charge négative apportée par les PC sur les particules de ciment est beaucoup plus faible et dépend du nombre de groupes carboxyle présents dans la chaîne principale. L'effet dispersant des PC est alors clairement dominé par la répulsion stérique causée par le mouvement des chaînes latérales dans le fluide interstitiel (cf. partie 1.6.1.2). Bien que ce type de polymère soit composé de motifs basiques, il est possible, grâce à de petites variations dans sa structure, de développer des PC pour des applications spéciales et répondre ainsi au besoin de l'industrie [114] [115]. Ils sont très intéressants pour leur large capacité à réduire la teneur en eau et rallonger le temps durant lequel le système reste maniable, et ont notamment permis le développement des bétons à hautes performances (BHP), des bétons à ultra hautes performances (BUHP), des bétons fibrés à ultra hautes performances (BFUHP) et des bétons autoplaçants (BAP) [116]

1.5.1.5 La conformation des polycarboxylates

Les PC offrent un large choix de variations dans leur structure. De nombreux paramètres peuvent être modifiés et, par conséquent, affecter leurs propriétés et leur efficacité [117] [118] [119] [120] [121] [122]. Nous pouvons citer :

- la chimie de la chaîne principale (type d'acide),
- la longueur de la chaîne principale (degré de polymérisation),
- le nombre de groupes anioniques (groupes carboxyle),
- le nombre de chaînes latérales,
- la longueur des chaînes latérales,
- le type de lien entre la chaîne principale et la chaîne latérale,
- la densité de charge totale du polymère.

Des mesures de viscosité, de diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering (DLS)) et de diffusion de neutrons aux petits angles ont permis d'examiner la conformation de copolymères peignes en solution [123] [124] [125]. Ces polymères peuvent être décrits correctement par le modèle développé par Gay et Raphaël pour des homopolymères peignes en solution [126]. Dans ce modèle, le polymère est caractérisé par trois paramètres : P , n et N (cf. figure 1.10). En fonction du nombre de monomères dans chaque chaîne latérale P , du nombre de chaînes latérales n (nombre d'unités de répétition contenant une chaîne latérale ou nombre de segments de l'homopolymère) et du nombre de monomères dans une unité de répétition de la chaîne principale N , il est alors possible de déterminer la conformation du polymère. Un diagramme avec cinq conformations différentes a été ainsi proposé (cf. figure 1.11). Chacune

d'entre elles est caractérisée par la valeur du rayon de giration de la molécule globale R , du rayon de la chaîne principale R_{nN} et du rayon d'une chaîne latérale R_P . Alors que les chaînes peuvent occuper un espace très large, elles peuvent éventuellement s'enchevêtrer ou au contraire se recroqueviller sur elles-mêmes. Dans ce cas, les valeurs R_C , n_C et P_C , respectivement définies comme étant le rayon, le nombre de chaînes latérales et le nombre de monomères dans chaque chaîne latérale d'un ou du noyau (cœur ou région centrale) de la molécule, sont plus appropriées pour caractériser la conformation du polymère. Suivant leurs paramètres moléculaires, les polymères peuvent alors adopter les conformations présentées ci-dessous :

- Decorated Chain (DC) : les chaînes latérales sont courtes par rapport à la chaîne principale ($P < N$). Le polymère peigne se comporte comme une simple chaîne constituée de nN monomères et décorée par des chaînes latérales ($R = R_{nN}$).
- Flexible Backbone Star (FBS) et Stretched Backbone Star (SBS) : les chaînes latérales sont longues par rapport à la chaîne principale ($P > N$). Le polymère peigne adopte une conformation en forme d'étoile avec n bras de longueur P ($P_C \leq P$, $n_C = n$, $R = R_P$ et $R_C = R_{nN}$). Par ailleurs, si le nombre de monomères de la chaîne principale entre chaque chaîne latérale est faible ($N < n$), la chaîne principale est complètement étirée : il s'agit de la conformation SBS. A l'inverse, pour des valeurs de N élevées ($N > n$), la chaîne principale est légèrement étirée : il s'agit de la conformation FBS.
- Flexible Backbone Worm (FBW) et Stretched Backbone Star (SBW) : dans le cas où la longueur des chaînes latérales P est réduite à telle point que celles-ci ne dépassent plus du noyau ($P = P_C$), l'étoile se résume à son noyau. Par ailleurs, si le nombre total de chaînes latérales n est tel que $n > n_C$, la molécule ressemble alors à une chaîne formée par la succession de noyaux de taille R_C ($P_C = P$, $n > n_C$, $R = R_{nN}$ et $R_C = R_P$). Elle adopte une structure en forme de ver plus ou moins étiré (FBW ou SBW).

La conformation d'un homopolymère en solution proposée par le modèle de Gay et Raphaël peut s'appliquer aux copolymères peignes en solution mais également à ceux adsorbés sur les particules de ciment [124].

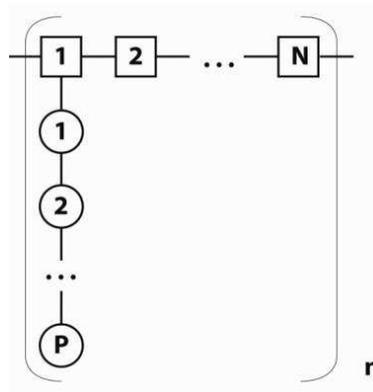


Figure 1.10 – Représentation schématique des polymères peignes (P : nombre de monomères dans chaque chaîne latérale, n : nombre de chaînes latérales, N : nombre de monomères dans une unité de répétition de la chaîne principale) [124] [126].

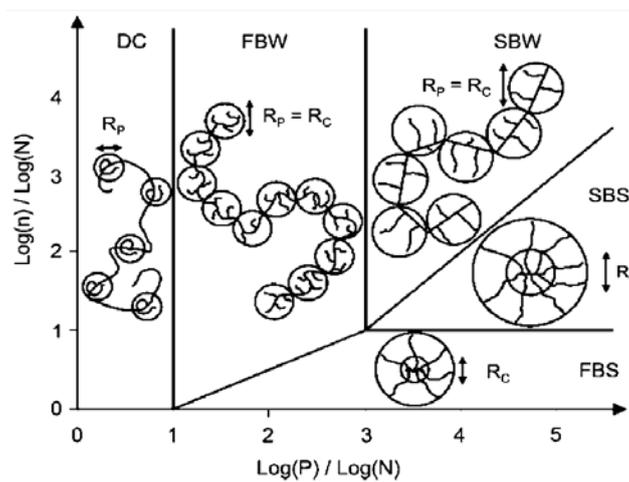


Figure 1.11 – Diagramme de phases pour des homopolymères peignes proposé par Gay et Raphaël (il est important de noter que les limites entre les différentes configurations ne sont pas exactes) [124] [125] [126].

La plupart des PC commercialisés adoptent une structure de type FBW [125], c'est-à-dire qu'ils peuvent être vus comme une chaîne de noyaux, chacun composé d'un nombre de chaînes latérales n_c et caractérisé par le rayon R_c (cf. figure 1.12). Comme il s'agit de copolymères, la différence de taille des monomères entre la chaîne principale et une chaîne latérale est prise en compte par l'intermédiaire des paramètres a_N et a_P , respectivement définis comme étant la taille du monomère de la chaîne principale et la taille du monomère d'une chaîne latérale [124] [127].

Pour des copolymères peignes en solution les valeurs de n_c , R_c et R sont définies par les relations suivantes [124] [125] :

$$n_C^2 = \frac{P}{N} \left(\frac{a_P}{a_N} \right)^2 \quad (1.15)$$

$$R_C = f_1(a_P, a_N, \chi) a_P P^{7/10} N^{-1/10} \quad (1.16)$$

$$R = f_2(a_P, a_N, \chi) a_P P^{2/5} N^{1/5} n^{3/5} \quad (1.17)$$

où χ est le paramètre de Flory (lié aux énergies d'interactions moléculaires, $\chi = 0,37$ à 25°C pour $a_P = 0,36$ nm et $a_N = 0,25$ nm [125]), et f_1 et f_2 sont des fonctions dépendantes de a_P , a_N et χ .

Lorsqu'ils sont adsorbés sur une surface, les copolymères peignes peuvent être vus comme des chaînes d'hémisphères de rayon R_{AC} composées de n_{AC} chaînes latérales (cf. figure 1.12). Ce modèle reprend le comportement des polymères adsorbés où la chaîne principale anionique du polymère interagit avec les particules de ciment chargées positivement alors que les chaînes latérales non adsorbées s'étendent dans la solution. Les valeurs de n_{AC} et de R_{AC} (*i.e.* épaisseur de la couche de polymère adsorbé) sont données par les relations suivantes [124] [125] :

$$n_{AC} = \frac{a_P}{a_N} \left(2 \frac{P}{N} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

$$R_{AC} = f_3(a_P, a_N, \chi) a_P P^{7/10} N^{-1/10} \quad (1.19)$$

où f_3 est une fonction dépendante de a_P , a_N et χ .

Par ailleurs, la masse de polymère adsorbé (masse molaire du polymère définie par $n(M_N N + M_P P)$) à la saturation vérifie :

$$m_{sat} \approx \frac{M_N N + M_P P}{P^{9/10} N^{3/10}} \quad (1.20)$$

où M_N et M_P sont respectivement les masses molaires de la chaîne principale et d'une chaîne latérale.

Dans la majorité des cas, la contribution de la chaîne principale au numérateur de l'équation (1.20) ($M_N N$) est mineure. Nous pouvons alors écrire la relation suivante [125] :

$$m_{sat} \approx P^{1/10} N^{-3/10} \quad (1.21)$$

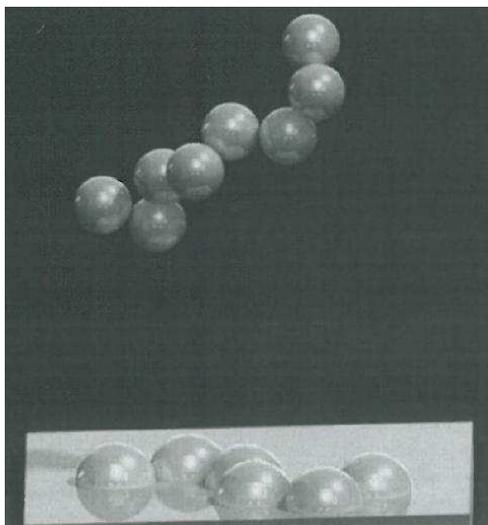


Figure 1.12 – Représentations schématiques d'un copolymère peigne en solution (haut : chaîne de sphères de rayon R_C) et d'un copolymère peigne adsorbé (bas : chaîne d'hémisphères de rayon R_{AC}) [124].

1.5.2 La famille des agents entraîneurs d'air

Découverts par hasard dans les années 30, les agents entraîneurs d'air ont connu, et connaissent toujours, un grand succès. Ces molécules, entraînant de l'air sous forme de sphères microscopiques de diamètre compris entre 50 μm et 1 mm (des plus petites bulles jusqu'à 10 μm peuvent cependant être trouvées) [128], sont considérées comme essentielles pour améliorer la durabilité des bétons. En effet, une teneur adéquate en air entraîné peut réduire considérablement les dommages liés aux cycles de gel/dégel [128] [129] [130]. Les agents entraîneurs d'air présenteraient également un autre avantage non négligeable, celui d'améliorer l'ouvrabilité des bétons [131] [132] [133]. Ces adjuvants, en plus des superplastifiants, pourraient permettre de formuler des bétons à faibles impacts environnementaux ayant une meilleure fluidité (cf. chapitre 4).

Les agents entraîneurs d'air sont des espèces chimiques amphipathiques, c'est à dire des molécules qui possèdent deux unités ayant une polarité différente : une unité appelée tête hydrophile qui a une forte attraction pour le solvant (l'eau), et une autre unité appelée queue hydrophobe qui n'aime pas l'eau. Ces molécules organiques ont, entre autre, des propriétés de surfactants, c'est-à-dire qu'elles abaissent la tension superficielle air/eau (cf. partie 1.6.2).

La classification la plus courante de ces agents de surface se base sur la nature de la tête hydrophile. Celle-ci peut être de trois types : anionique, cationique ou non ionique. Le terme amphotère est également utilisé pour indiquer que la charge totale est nulle (*i.e.* la tête hydrophile comprend à la fois une charge positive et négative).

De nombreux produits chimiques peuvent être utilisés comme agents entraîneurs d'air. Le choix de ce type d'adjuvants disponibles sur le marché est extrêmement large et bon nombre d'entre eux sont des mélanges de différents produits dérivés de l'industrie chimique (bois, papier, pétrole). Leur composition exacte est alors difficile à déterminer et leur efficacité peut varier d'un produit à l'autre, mais aussi pour un même produit selon les conditions d'utilisation. Bien qu'il soit difficile de dresser une liste exhaustive, nous pouvons citer quatre familles principales :

- les résines naturelles de bois,
- les composés de type sulfate ou sulfonate,
- les détergents synthétiques,
- les acides gras organiques.

La plupart des agents entraîneurs d'air utilisés sont cependant anioniques car ils génèrent une meilleure stabilité des bulles d'air (cf. partie 1.6.2). Le groupe hydrophobe est, quant à lui, généralement une chaîne droite ou ramifiée constituée d'hydrocarbures.

1.6 Polymères et rhéologie

Une fois ajoutés au système, les polymères utilisés dans la construction modifient ses propriétés à l'état frais et à l'état durci. Dans un premier temps, nous présentons les mécanismes d'action bien connus des superplastifiants permettant de diminuer la viscosité macroscopique. Dans un deuxième temps, nous décrivons les mécanismes d'action des agents entraîneurs d'air qui, normalement utilisés pour expliquer l'origine de leurs effets sur la durabilité, pourraient être également la cause d'un changement de fluidité.

1.6.1 Mécanismes d'action des superplastifiants

Dans la partie 1.4.3.1, nous avons évoqué la capacité des superplastifiants à diminuer les interactions colloïdales. Nous allons expliquer ici, plus en détail, quelles sont les forces mises en jeu.

1.6.1.1 Forces électrostatiques

En raison de la concentration importante d'ions calcium dans la solution interstitielle, et de l'adsorption de ces ions sur les C-S-H, les grains de ciment sont chargés positivement [134] [135] [136]. Les adjuvants de type plastifiants ou superplastifiants présents dans la plupart des matériaux cimentaires modernes sont, quant à eux, des polymères anioniques chargés négativement. Ainsi, par simple attraction électrostatique, les polymères peuvent s'adsorber sur les grains de ciment. Ils modifient alors les propriétés de surface des grains ainsi que leur potentiel de surface, et peuvent entraîner une répulsion électrostatique plus forte entre les grains de ciment [103] [137].

Pendant de nombreuses années, l'effet de répulsion électrostatique dû à la présence des polymères adsorbés est considéré comme étant le principal mécanisme de dispersion jusqu'à la remise en question des conclusions de Daimon et Roy [86] [138] par Banfill [139]. Ce dernier suggère que « the effect of zeta potential on rheology is not proved and steric stabilization may be equally important ». La répulsion électrostatique ne pourrait donc pas à elle seule empêcher les particules de rentrer en contact. Le développement des polymères peignes de type polycarboxylates, des années plus tard, a alors permis de confirmer cette idée.

1.6.1.2 Forces stériques

Les forces de répulsion stérique apparaissent lorsque des polymères de type polycarboxylates sont utilisés. Les polymères adsorbés forment une couche à la surface des grains de ciment dont la conformation évolue sans cesse sous l'effet de l'agitation thermique. Lorsque ces couches rentrent en contact, la liberté de mouvement des chaînes des polymères se trouve alors limitée. Celles-ci interagissent et contrôlent la distance d'approche des grains, évitant ainsi les séparations faibles pour lesquelles les interactions attractives de Van der Waals dominent (cf. partie 1.4.3.1). Des forces de répulsion stérique sont alors créées entraînant ainsi la défloculation des grains, et donc une stabilisation de la suspension. Afin que cette répulsion soit efficace, le polymère doit présenter une certaine affinité avec le solvant afin de permettre à ses chaînes de s'étendre suffisamment dans le fluide interstitiel. L'eau, qui est un bon solvant pour les superplastifiants utilisés dans les matériaux cimentaires, favorise les interactions solvant/polymère empêchant ainsi les chaînes de s'attirer mutuellement et d'entraîner la floculation des grains. Par ailleurs, l'adsorption des polymères sur les grains de ciment étant contrôlée par la densité de charge de la chaîne principale, la répulsion stérique est alors renforcée par le greffage sur la chaîne principale de chaînes latérales se prolongeant dans le fluide interstitiel.

Les études concernant les forces de répulsion stérique des polymères utilisés dans le domaine des matériaux cimentaires sont relativement récentes [87] [140] [141] [142]. Il est montré qu'elles jouent un rôle prépondérant dans le processus de défloculation des grains de ciment et qu'elles peuvent dominer les forces de répulsion électrostatique des polymères.

Dans [87], Uchikawa *et al.* mettent en évidence l'existence de forces stériques répulsives grâce à des mesures au microscope de force atomique. Ils étudient également différents types de polymère, un PNS et deux PC (cf. partie 1.5.1), et déterminent la contribution des forces de répulsion électrostatique et des forces de répulsion stérique dans le mécanisme de dispersion en fonction de la nature du polymère. Alors que pour le PNS, la répulsion est d'origine électrostatique, pour les PC, la dispersion est gouvernée par les forces stériques.

Dans [141], Yoshioka *et al.* calculent les intensités des forces de répulsion électrostatique et stérique engendrées par l'adsorption de PC avec des chaînes greffées de PEO. Ils montrent ainsi que les forces électrostatiques sont négligeables et que les forces de répulsion stérique dominent la dispersion de la suspension de ciment.

Dans [143], Kauppi *et al.* étudient les interactions entre les couches de superplastifiant adsorbé grâce à des mesures au microscope de force atomique. Ils montrent que les polymères testés (deux PC et un LS) entraînent des forces qui sont à la fois d'origine électrostatique et stérique, et dont l'intensité dépend des paramètres moléculaires du polymère et du solvant. Ils mettent en effet en évidence, pour des distances de séparation faibles, l'existence d'une force répulsive additionnelle qui ne peut pas être attribuée aux effets électrostatiques. Cependant, en fonction de leurs paramètres moléculaires, les polymères adsorbés adoptent des conformations différentes entraînant des variations dans leur mécanisme d'adsorption, et notamment dans la contribution de la répulsion stérique.

Dans [142], Ran *et al.* mettent en avant l'importance de la longueur des chaînes latérales dans le mécanisme de dispersion des polymères peignes et notamment dans l'intensité des forces de répulsion stérique.

Plus récemment, Ferrari *et al.* montrent dans [144] que l'origine des forces de répulsion dans une suspension en présence de PC est différente suivant la charge des particules. Des forces de répulsion électrostatique et stérique sont mises en évidence. Cependant, alors que les polymères s'adsorbent de préférence sur les particules chargées positivement et, grâce à leurs chaînes latérales, empêchent l'attraction des particules, une répulsion électrostatique existe aussi lorsque le polymère ne s'adsorbe pas.

Il est important de noter ici que, lorsqu'un encombrement stérique dû à la présence de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment existe, la distance de séparation inter-surfacique aux points de contact est dictée par la conformation du polymère adsorbé [124] [125] [127]. Les ordres de grandeur pour des polymères traditionnels de la construction sont de 5 à 10 nm environ [124] [145]. Des valeurs plus faibles peuvent être mesurées en fonction du PC testé [143]. Par ailleurs, des travaux récents montrent qu'il peut être possible de corrélérer la structure moléculaire du polymère à sa conformation de surface [119] [125] (cf. partie 1.5.1.5). Cependant, la réalité industrielle est plus délicate puisque des incompatibilités entre ciment et superplastifiant peuvent exister, entraînant des comportements parfois surprenants, et des interactions complexes peuvent apparaître [78] [108] [109] [110] [127] [146] [147] [148] [149] [150] (cf. partie 3.2).

Nous venons de montrer que le rôle dispersant des superplastifiants est dû à des effets électrostatiques et stériques plus ou moins importants suivant le type de polymère. Ceci est possible grâce à l'adsorption de ces polymères sur les particules de ciment. Cependant, dans [151], Lange *et al.* mettent en évidence, pour différents polymères de type PC, le rôle des molécules de polymère non adsorbé dans le processus de dispersion. Ils montrent ainsi que les molécules de polymère dans le fluide interstitiel peuvent jouer le rôle de lubrifiant.

1.6.2 Mécanismes d'action des agents entraîneurs d'air

L'efficacité de l'entraînement d'air afin de protéger le béton des dégradations dues aux cycles de gel/dégel est largement reconnue et documentée [129] [130] [152]. Cependant, les modes d'action des agents entraîneurs d'air, les mécanismes physico-chimiques responsables de la formation et de la stabilisation d'un réseau de fines bulles d'air dans le béton ainsi que la relation entre bulles d'air et rhéologie ont été beaucoup moins approfondis.

Suivant la nature chimique des agents entraîneurs d'air, différents mécanismes peuvent se produire suite à leur ajout. Parmi les principaux, nous pouvons citer : la réduction de la tension superficielle de l'eau, l'adsorption sur les particules de ciment, et la formation d'un film insoluble. Les molécules se retrouvent alors à trois endroits différents : une quantité est concentrée aux interfaces air/eau, une quantité est adsorbée sur les particules de ciment, et une quantité reste en solution. Par ailleurs, en règle générale, lorsqu'un agent entraîneur d'air s'absorbe ou s'adsorbe sur une interface, celui-ci va s'orienter de telle sorte que chacune de ses deux unités se retrouvent dans la phase qu'elle préfère (eau, air ou particules de ciment).

La représentation d'une bulle de savon avec un film de surfactant à l'interface pâte/air est souvent utilisée pour illustrer le mode d'action des agents entraîneurs d'air. Les molécules

adsorbées forment un film et ont leur tête hydrophile orientée dans la phase aqueuse, diminuant ainsi l'énergie requise pour créer des surfaces de contact air/eau (*i.e.* la tension superficielle air/eau). Ils facilitent alors la formation des bulles d'air lors du malaxage, stabilisent celles piégées par les turbulences générées par les pales du malaxeur et les particules, empêchent leur coalescence, et permettent ainsi d'obtenir un réseau homogène et dense de petites bulles d'air [131] [153]. Par ailleurs, si l'agent entraîneur d'air est ionique, les bulles vont alors acquérir une charge, entraînant ainsi des effets de répulsion électrostatique les maintenant séparées lors du mélange. Dans le cas où l'agent entraîneur d'air utilisé est non ionique, celui-ci ne pourra pas changer le potentiel électrique des bulles. Il peut alors entraîner l'orientation d'une couche d'eau, appelée « gaine d'hydratation », autour des bulles d'air permettant, de façon beaucoup moins efficace, de les séparer, de stabiliser et défloculer le système [129].

Les agents entraîneurs d'air peuvent aussi s'adsorber sur les particules de ciment. En effet, lorsque le ciment est mis en contact avec l'eau, les premières réactions d'hydratation ont lieu et les particules de ciment acquièrent une charge positive, due à la présence des ions calcium (cf. partie 1.6.1.1). Ainsi, du fait de l'attraction électrostatique entre charges positives et négatives, les tensioactifs anioniques s'adsorbent sur les particules de ciment. La partie hydrophobe de l'agent de surface se retrouve alors dans l'eau. Les particules de ciment deviennent hydrophobiques et se lient aux bulles d'air empêchant celles-ci de remonter ou de fusionner avec d'autres bulles d'air [129] [154].

Certains tensioactifs anioniques peuvent également former des précipités avec les composants contenus dans la phase aqueuse des matériaux cimentaires. En effet, lorsque la réaction d'hydratation a lieu, la quantité d'ions calcium en solution augmente rapidement rendant ainsi la phase aqueuse saturée en hydroxydes de calcium (Ca(OH)_2) (cf. partie 1.4.2.2). Ces agents entraîneurs d'air forment alors des précipités insolubles de sel de calcium localisés à la surface des bulles d'air où ils se sont adsorbés. Les bulles sont alors entourées d'un film d'une épaisseur et d'une force suffisante, créant ainsi un effet stérique permettant leur stabilité et empêchant leur fusion. La formation d'un film insoluble ne constitue pas un mécanisme essentiel pour entraîner de l'air. En effet, les tensioactifs cationiques et non ioniques, qui ne forment pas de précipités insolubles, ainsi que certains agents anioniques ayant des sels de calcium solubles, peuvent être de bons entraîneurs d'air [129] [154].

Par ailleurs, Jolicoeur *et al.* suggèrent dans [155] et [156] que la performance optimale d'un agent entraîneur d'air est atteinte lorsqu'un compromis entre son activité de surface et sa solubilité dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment a lieu. Ces deux mécanismes, combinés à d'autres effets colloïdaux et interfaciaux, gouvernent le volume d'air entraîné et la

stabilité des petites bulles d'air dispersées. De plus, dans les mortiers et les bétons, les agrégats peuvent influencer le processus d'entraînement d'air en coinçant et retenant les bulles d'air dans les interstices entre les particules [157] [158].

Ainsi, les phénomènes décrits précédemment, en plus de permettre la formation d'un réseau efficace de bulles d'air pour résister aux cycles de gel/dégel, pourraient expliquer également l'amélioration de l'ouvrabilité des bétons.

1.7 Positionnement et démarche scientifique

Les parties de ce chapitre ont permis de situer le contexte industriel actuel mais également de définir diverses notions relatives à la rhéologie des matériaux cimentaires et à leur formulation.

Nous avons d'abord présenté les problématiques liées au ciment et donc au béton et, en quelque sorte, justifié l'intérêt du travail de recherche mené pendant cette thèse. En effet, le changement de formulation des nouveaux bétons entraîne une diminution importante de leur fluidité. Il est alors indispensable de mieux prévoir leur comportement à l'état frais, afin de formuler des bétons plus respectueux de l'environnement mais tout aussi performants, durables et faciles à mettre en œuvre.

Après avoir rappelé les outils et modèles disponibles pour caractériser les propriétés d'écoulement, nous avons montré que le comportement rhéologique des bétons était dicté par celui de la pâte de ciment. Nous avons alors expliqué les origines physiques microscopiques de ce comportement en montrant l'implication des différentes interactions entre les particules à l'échelle de la pâte de ciment. Nous avons ainsi mis en avant le rôle des interactions colloïdales, de la dissipation visqueuse, de l'énergie cinétique des grains de ciment et des contacts directs frictionnels sur la contrainte seuil et la viscosité macroscopique.

Nous avons ensuite présenté deux types de polymère utilisés dans la construction, les superplastifiants et les agents entraîneurs d'air. Ces molécules jouent un rôle important sur le comportement macroscopique des pâtes de ciment mais, à cause de la présence de différentes interactions, il est parfois difficile d'identifier précisément leur mécanisme d'action, et notamment de distinguer leurs effets sur les interactions colloïdales et les interactions hydrodynamiques.

A travers ce premier chapitre, nous avons ainsi souhaité faire le bilan global des connaissances actuelles concernant la rhéologie des pâtes de ciment et notamment les moyens utilisés pour améliorer leur fluidité. Alors que les études de la littérature se focalisent sur les effets des polymères sur le seuil d'écoulement du béton évalué par l'affaissement ou l'étalement du

matériau, nous choisissons, dans les chapitres suivants, de mettre l'accent sur l'autre paramètre du comportement : la viscosité (*i.e.* la dissipation visqueuse).

Le chapitre 2 apporte toutes les informations relatives aux procédures expérimentales permettant d'obtenir les résultats présentés aux chapitres 3 et 4. Il met en avant l'importance du protocole de préparation des pâtes de ciment lorsque les effets des polymères sur la viscosité macroscopique sont étudiés.

Le chapitre 3 est consacré à l'analyse des effets des polymères adsorbants de type superplastifiants sur la viscosité macroscopique des pâtes de ciment. De nombreux résultats expérimentaux sont présentés dans le but de proposer des mécanismes d'action de ces polymères à l'origine d'une diminution de la viscosité macroscopique. Une distinction entre contribution colloïdale et contribution visqueuse est réalisée.

Pour finir, le chapitre 4 se focalise sur l'action des agents entraîneurs d'air sur la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires. L'étude concerne les pâtes de ciment et les mortiers. Alors que l'effet de ces polymères sur les propriétés rhéologiques a été peu étudié, nous souhaitons montrer ici qu'ils peuvent s'avérer être une solution intéressante afin d'améliorer la fluidité.

1.8 Références du chapitre 1

- [1] Cimbéton, Les bétons: formulation, fabrication et mise en œuvre, Fiches Techniques, Tome 2. (2006) 35-91.
- [2] P.-C. Aitcin, Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow, Cement and Concrete Research. 30 (2000) 1349-1359.
- [3] Cimbéton, Solutions Béton - Les nouveaux bétons, des solutions bétons éprouvées et performantes, Construction Moderne N°126. (2007) 15-25.
- [4] Cimbéton, Documentation Technique - Le développement durable, Routes N°84. (2003) 7-14.
- [5] Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement - "The Earth Summit", Rio de Janeiro, Site Web Des Nations Unies. (1992).
- [6] Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement - "The Earth Summit", Agenda 21, Rio de Janeiro, Site Web Des Nations Unies. (1992).
- [7] Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement - "The Earth Summit", Déclaration de Rio, Rio de Janeiro, Site Web Des Nations Unies. (1992).
- [8] Lafarge, Rapport de développement durable 2009, (2010).

- [9] R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, Concrete: an eco material that needs to be improved, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 2787–2798.
- [10] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, N. Roussel, Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 820–826.
- [11] P. Capros, N. Kouvaritakis, L. Mantzos, Economic evaluation of sectoral emission reduction objectives for climate change: top-down analysis of greenhouse gas emission reduction possibilities in the EU, Contribution to a Study for DG Environment, European Commission by Ecofys Energy and Environment, AEA Technology Environment and National Technical University of Athens. (2001).
- [12] J. Meijer, EcoConcrete, ECOserve Network. (2004).
- [13] J. Meijer, The power of Life Cycle Thinking, ECOserve Network. (2004).
- [14] NF EN ISO 14040 - Management environnemental - Analyse du cycle de vie - Principe et cadre, 2006.
- [15] ADEME Département Eco-Conception & Développement Durable, Introduction à l'Analyse du Cycle de Vie (ACV), Note de synthèse externe, (2005).
- [16] G. Habert, N. Roussel, Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 397–402.
- [17] J. Sharp, E. Gartner, D. Macphee, Novel cement systems (sustainability). Session 2 of the Fred Glasser Cement Science Symposium, *Advances in Cement Research*. 22 (2010) 195–202.
- [18] Proparco Groupe Agence française de développement, Le ciment, entre responsabilité écologique et impératifs économiques, Secteur Privé & Développement. (2011).
- [19] CEMBUREAU Association Européenne du Ciment, Rapport d'activité 2011, (2012).
- [20] C.V. Nielsen, M. Glavind, Danish experiences with a decade of green concrete, *Journal of Advanced Concrete Technology*. 5 (2007) 3–12.
- [21] E.M. Gartner, Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 1489–1498.
- [22] M. Glavind, Sustainability of cement, concrete and cement replacement materials in construction, *Sustainability of Construction Materials*. Wood Head Publishing in Materials, Great Abington, Cambridge. (2009) 120–47.
- [23] Syndicat français de l'industrie cimentière, Réduction des émissions de CO₂: la contribution de l'industrie cimentière, (2008).
- [24] European Commission, Reference document on best available techniques in the cement, lime and magnesium oxide manufacturing industries, (2010).

- [25] WBCSD Cement Sustainability Initiative, Cement industry energy and CO₂ performance “getting the numbers right,” (2009).
- [26] The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2006 IPCC guidelines for national greenhouse gas inventories, Institute for Global Environmental Strategies (IGES). (2006).
- [27] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, E.M. Gartner, Sustainable development and climate change initiatives, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 115–127.
- [28] Global Cement, Article “Lafarge UK plant hits 50% alternative fuel rate,” *Global Cement News*. (2012).
- [29] CEMBUREAU Association Européenne du Ciment, Sustainable cement production - Co-processing of alternative fuels and raw materials in the european cement industry, (2009).
- [30] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio, Sustainable cement production - Present and future, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 642–650.
- [31] NF EN 197-1 - Ciment - Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2012.
- [32] N. Roussel, P. Coussot, “Fifty-cent rheometer” for yield stress measurements: from slump to spreading flow, *Journal of Rheology*. 49 (2005) 705–718.
- [33] N. Roussel, Correlation between yield stress and slump: comparison between numerical simulations and concrete rheometers results, *Materials and Structures*. 39 (2006) 501–509.
- [34] N. Roussel, C. Stefani, R. Leroy, From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 817–822.
- [35] J.E. Wallevik, Relationship between the Bingham parameters and slump, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1214–1221.
- [36] N. Roussel, Rheology of fresh concrete: from measurements to predictions of casting processes, *Materials and Structures*. 40 (2007) 1001–1012.
- [37] L.J. Struble, G.K. Sun, Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration, *Advanced Cement Based Materials*. 2 (1995) 62–69.
- [38] R. Le Roy, N. Roussel, The Marsh Cone as a viscometer: theoretical analysis and practical limits, *Materials and Structures*. 38 (2005) 25–30.
- [39] N. Roussel, R. Le Roy, The Marsh cone: a test or a rheological apparatus?, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 823–830.

- [40] G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, *The rheology of fresh concrete*, Pitman Advanced Publishing Program, 1983.
- [41] J. Gołaszewski, J. Szwabowski, Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 235–248.
- [42] T.H. Phan, M. Chaouche, M. Moranville, Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1807–1813.
- [43] M. Lachemi, K.M.A. Hossain, V. Lambros, P.C. Nkinamubanzi, N. Bouzoubaa, Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 185–193.
- [44] F. de Larrard, T. Sedran, Mixture-proportioning of high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1699–1704.
- [45] P. Van den Heede, E. Gruyaert, N. Robeyst, N. De Belie, Life cycle assessment of a column supported isostatic beam in high-volume fly ash concrete (HVFA concrete), RILEM Publications. (2010) 437–444.
- [46] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton, Supplementary cementitious materials, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1244–1256.
- [47] N. Makaratat, C. Jaturapitakkul, T. Laosamathikul, Effects of calcium carbide residue–fly ash binder on mechanical properties of concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 22 (2010) 1164–1170.
- [48] M. Sofi, J.S.J. Van Deventer, P.A. Mendis, G.C. Lukey, Engineering properties of inorganic polymer concretes (IPCs), *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 251–257.
- [49] K. Kovler, N. Roussel, Properties of fresh and hardened concrete, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 775–792.
- [50] K.K. Sagoe-Crentsil, T. Brown, A.H. Taylor, Performance of concrete made with commercially produced coarse recycled concrete aggregate, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 707–712.
- [51] İ.B. Topçu, S. Şengel, Properties of concretes produced with waste concrete aggregate, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 1307–1312.
- [52] K.Y. Ann, H.Y. Moon, Y.B. Kim, J. Ryou, Durability of recycled aggregate concrete using pozzolanic materials, *Waste Management*. 28 (2008) 993–999.
- [53] A. Katz, Treatments for the improvement of recycled aggregate, *Journal of Materials in Civil Engineering*. 16 (2004) 597–603.
- [54] F. Tomosawa, T. Noguchi, M. Tamura, The way concrete recycling should be, *Journal of Advanced Concrete Technology*. 3 (2005) 3–16.

- [55] B. González-Fontebo, F. Martínez-Abella, Concretes with aggregates from demolition waste and silica fume. *Materials and mechanical properties, Building and Environment*. 43 (2008) 429–437.
- [56] A. Papo, Rheological models for cement pastes, *Materials and Structures*. 21 (1988) 41–46.
- [57] P. Coussot, *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials: applications in industry and environment*, John Wiley & Sons, 2005.
- [58] C. Hu, F. de Larrard, The rheology of fresh high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*. 26 (1996) 283–294.
- [59] F. De Larrard, C. Ferraris, T. Sedran, Fresh concrete: a Herschel-Bulkley material, *Materials and Structures*. 31 (1998) 494–498.
- [60] N. Roussel, Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1656–1664.
- [61] N. Roussel, A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1797–1806.
- [62] A. Ponton, G. Ovarlez, Systèmes évolutifs, *Rhéologie*. 17 (2010) 8–35.
- [63] G. Ovarlez, F. Bertrand, S. Rodts, Local determination of the constitutive law of a dense suspension of noncolloidal particles through magnetic resonance imaging, *Journal of Rheology*. 50 (2006) 259–292.
- [64] G. Ovarlez, Chap. 2 - Introduction to the rheometry of complex suspensions, in: *Understanding the Rheology of Concrete*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing in Materials, 2012: pp. 23–62.
- [65] Q. Nguyen, D. Boger, Characterization of yield stress fluids with concentric cylinder viscometers, *Rheologica Acta*. 26 (1987) 508–515.
- [66] S. Jarny, N. Roussel, R. Le Roy, P. Coussot, Modelling thixotropic behavior of fresh cement pastes from MRI measurements, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 616–623.
- [67] H.A. Barnes, Q.D. Nguyen, Rotating vane rheometry-a review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 98 (2001) 1–14.
- [68] A.W. Saak, H.M. Jennings, S.P. Shah, The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 205–212.
- [69] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, J. Faisant, Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *Journal of Rheology*. 43 (1999) 415–433.
- [70] P. Estellé, C. Lanos, A. Perrot, S. Amziane, Processing the vane shear flow data from Couette analogy, *Applied Rheology*. 18 (2008).

- [71] Z. Toutou, N. Roussel, Multi scale experimental study of concrete rheology: from water scale to gravel scale, *Materials and Structures*. 39 (2006) 189–199.
- [72] F. Mahaut, S. Mokeddem, X. Chateau, N. Roussel, G. Ovarlez, Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1276–1285.
- [73] R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Materials and Structures*. 37 (2004) 289–300.
- [74] N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 77–84.
- [75] J.L. Vignes, M. Moranville, J.P. Bournazel, Une vie de ciment - Expériences de chimie sur la mise en œuvre et les propriétés d'un matériau, *Bulletin de l'Union Des Physiciens*. 90 (1996).
- [76] M. Regourd, Chap. 11 - L'hydratation du ciment Portland, in: *Le Béton Hydraulique - Connaissance et Pratique*, J. Baron et R. Sauterey, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), 1995.
- [77] H.F. Taylor, *Cement chemistry*, Thomas Telford, 1997.
- [78] C. Jolicoeur, M.A. Simard, Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and Concrete Composites*. 20 (1998) 87–101.
- [79] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, et al., Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1208–1223.
- [80] I. Odler, Chap. 6 - Hydration, setting and hardening of Portland cement, in: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, P. Hewlett, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 1998.
- [81] D. Damidot, D. Sorrentino, D. Guinot, Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems: an experimental approach, in: *Proceedings of the Second International RILEM Symposium*, RILEM Publications, 1997: pp. 161–197.
- [82] S. Garrault Gauffinet, Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, France, 1998.
- [83] R.G. Horn, Surface forces and their action in ceramic materials, *Journal of the American Ceramic Society*. 73 (1990) 1117–1135.
- [84] P. Coussot, C. Ancey, Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes, *Physical Review E*. 59 (1999) 4445.
- [85] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 399–408.

- [86] M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies, *Cement and Concrete Research*. 9 (1979) 103–109.
- [87] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research*. 27 (1997) 37–50.
- [88] Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Mäder, J. Widmer, et al., Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste, in: *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Monterrey, Mexico, 1999: pp. 387–402.
- [89] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: a yield stress model for suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 1244–1256.
- [90] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 42 (2012) 148–157.
- [91] I.M. Krieger, T.J. Dougherty, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Transactions of the Society of Rheology*. 3 (1959) 137–152.
- [92] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier Science Limited, 1989.
- [93] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1306–1314.
- [94] S. Mansoutre, P. Colombet, H. Van Damme, Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1441–1453.
- [95] A. Lemaître, J.-N. Roux, F. Chevoir, What do dry granular flows tell us about dense non-Brownian suspension rheology?, *Rheologica Acta*. 48 (2009) 925–942.
- [96] C. Brumaud, *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [97] N. Roussel, P. Coussot, G. Ovarlez, F. Chevoir, *Ecoulement et mise en œuvre des bétons*, Sous la direction de Nicolas Roussel, LCPC, Paris, 2008.
- [98] G.H. Tattersall, Chap. 10 - Effect of chemical admixtures, in: *Workability and Quality Control of Concrete*, Taylor & Francis, 2003: pp. 136–152.
- [99] M.R. Rixom, N.P. Mailvaganam, *Chemical admixtures for concrete*, Taylor & Francis, 1999.
- [100] R. Rixom, The economic aspects of admixture use, *Cement and Concrete Composites*. 20 (1998) 141–147.

- [101] NF EN 934-2+A1 - Adjuvants pour bétons, mortier et coulis - Partie 2: adjuvants pour béton - Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, 2012.
- [102] V.H. Dodson, *Concrete admixtures*, Van Nostrand Reinhold New York, 1990.
- [103] V.S. Ramachandran, V. Malhotra, C. Jolicoeur, N. Spiratos, *Superplasticizers: properties and applications in concrete*, Edited by CANMET, 1998.
- [104] P.-C. Aitcin, C. Jolicoeur, J.G. MacGregor, *Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't*, *Concrete International*. 16 (1994) 45–52.
- [105] M. Collepardi, *Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete*, *Cement and Concrete Composites*. 20 (1998) 103–112.
- [106] S. Hanehara, K. Yamada, *Rheology and early age properties of cement systems*, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 175–195.
- [107] M. Pagé, N. Spiratos, *The role of superplasticizers in the development of environmentally-friendly concrete*, *Two-Day CANMET/ACI International Symposium on Concrete Technology for Sustainable Development*, Vancouver, Canada. (2000).
- [108] V. Fernon, A. Vichot, N. Le Goanvic, P. Colombet, F. Corazza, U. Costa, *Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates*, *ACI Special Publication*. 173 (1997) 225–248.
- [109] R.J. Flatt, Y.F. Houst, *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1169–1176.
- [110] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.-C. Aitcin, *Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste*, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 79–85.
- [111] Y. Nakajima, K. Yamada, *The effect of the kind of calcium sulfate in cements on the dispersing ability of poly β -naphthalene sulfonate condensate superplasticizer*, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 839–844.
- [112] R.J. Flatt, N.S. Martys, L. Bergström, *La rhéologie des matériaux cimentaires*, *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*. 867 (2004) 48–55.
- [113] T. Tsubakimoto, M. Hosoido, H. Tahara, *Copolymer and method for manufacture thereof*, US Patent 4471100, 1984.
- [114] M. Collepardi, M. Valente, *Recent developments in superplasticizers*, *ACI Special Publication*. 239 (2006).
- [115] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, et al., *Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project)*, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1197–1209.

- [116] D. Hamada, T. Sato, F. Yamato, T. Mizunuma, Development of new superplasticizer and its application to self-compacting concrete, *ACI Special Publication*. 195 (2000) 269–290.
- [117] G.H. Kirby, J.A. Lewis, Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (2004) 1643–1652.
- [118] C.-Z. Li, N.-Q. Feng, Y.-D. Li, R.-J. Chen, Effects of polyethylene oxide chains on the performance of polycarboxylate-type water-reducers, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 867–873.
- [119] A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1231–1239.
- [120] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Gotz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*. 29 (2007) 251–262.
- [121] M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, A.G. De la Torre, M.A.G. Aranda, Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology, *Materiales de Construcción*. 57 (2007) 65.
- [122] E. Janowska-Renkas, The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes, *Construction and Building Materials*. 38 (2013) 1204–1210.
- [123] P. Borget, L. Galmiche, J.-F. Le Meins, F. Lafuma, Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-PEO comb copolymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 260 (2005) 173–182.
- [124] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir*. 25 (2008) 845–855.
- [125] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: *Understanding the Rheology of Concrete*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing in Materials, 2012: pp. 144–208.
- [126] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Advances in Colloid and Interface Science*. 94 (2001) 229–236.
- [127] C. Giraudeau, J.-B. D'Espinose De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 2471–2488.
- [128] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties and materials*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 2006.

- [129] W.L. Dolch, Chap. 8 - Air-entraining admixtures, in: *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, V. S. Ramachandran, Second Edition, William Andrew Publishing, 1995: pp. 519–557.
- [130] M. Pigeon, R. Pleau, *Durability of concrete in cold climates*, Taylor & Francis, 1995.
- [131] N.P. Mailvaganam, M.R. Rixom, Chap. 3 - Air entraining agents, in: *Chemical Admixtures for Concrete*, Third Edition, Taylor & Francis, 2002: pp. 104–148.
- [132] O.H. Wallevik, Rheology - A scientific approach to develop self-compacting concrete, in: *Proceedings of the Third International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, RILEM Publications, Reykjavik, Iceland, 2003: pp. 23–31.
- [133] L.J. Struble, Q. Jiang, Effects of air entrainment on rheology, *ACI Materials Journal*. 101 (2004) 448–456.
- [134] E. Nägele, The zeta-potential of cement, *Cement and Concrete Research*. 15 (1985) 453–462.
- [135] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat, J.-C. Petit, Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations, *Journal of Colloid and Interface Science*. 244 (2001) 58–65.
- [136] B. Jönsson, H. Wennerström, A. Nonat, B. Cabane, Onset of cohesion in cement paste, *Langmuir*. 20 (2004) 6702–6709.
- [137] E. Sakai, M. Daimon, Mechanisms of superplasticification, *Materials Science of Concrete IV*. (1995) 91–111.
- [138] M. Daimon, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: I. Methods, preliminary experiments, and adsorption studies, *Cement and Concrete Research*. 8 (1978) 753–764.
- [139] P.F.G. Banfill, A discussion of the papers “Rheological properties of cement mixes” by M. Daimon and D.M. Roy, *Cement and Concrete Research*. 9 (1979) 795–796.
- [140] R.J. Flatt, Y.F. Houst, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, et al., Electrosteric repulsion induced by superplasticizers between cement particles - An overlooked mechanism?, *ACI Special Publication*. 173 (1997) 743–762.
- [141] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete, *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (1997) 2667–2671.
- [142] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 336 (2009) 624–633.

- [143] A. Kauppi, K.M. Andersson, L. Bergström, Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 133–140.
- [144] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*. 347 (2010) 15–24.
- [145] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 42 (2012) 937–944.
- [146] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, et al., Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 153–162.
- [147] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *Journal of Colloid and Interface Science*. 323 (2008) 301–312.
- [148] W. Prince, M. Espagne, P.-C. Aitcin, Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 635–641.
- [149] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F.V. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 45–57.
- [150] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1289–1309.
- [151] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion: experimental evidence for a new dispersion mechanism, *ACI Special Publication*. 288 (2012) 435–449.
- [152] T.C. Powers, *The properties of fresh concrete*, John Wiley & Sons, New York, 1968.
- [153] V.H. Dodson, Chap. 6 - Air entraining admixtures, in: *Concrete Admixtures*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990: pp. 129–158.
- [154] R.C. Mielenz, V.E. Wolkodoff, J.E. Backstrom, H.L. Flack, Origin, evolution, and effects of the air void system in concrete. Part 1 - Entrained air in unhardened concrete, in: *Journal of the American Concrete Institute*, 30, Proceedings 55, Detroit, Michigan, USA, 1958: pp. 95–121.
- [155] C. Jolicoeur, T.C. To, T.S. Nguyen, R. Hill, M. Pagé, Investigation of physico-chemical aspects of air entrainment in cementitious systems, *ACI Special Publication*. 217 (2003) 595–619.

- [156] C. Jolicoeur, T.C. To, T.S. Nguyen, R. Hill, M. Pagé, Mode of action of anionic surfactants for air entrainment in cement pastes, 2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference in Lexington, Kentucky, USA. (2009).
- [157] G. Bruere, Fundamental actions of air-entraining agents, in: Proceedings of the International Symposium on Admixtures for Mortar and Concrete, RILEM Publications, Brussels, Belgium, 1967.
- [158] T.C. Powers, Topics in concrete technology - Mixtures containing intentionally entrained air, Journal of Portland Cement Association Research and Development Laboratories. (1964) 19–42.

1.9 Table des illustrations du chapitre 1

Figure 1.1 – Constructions innovantes en béton : (a) Médiathèque, Colomiers, juin 2010, (b) Stade Jean-Bouin, Paris, juin 2012, (c) Burj Khalifa, Dubaï, janvier 2010.....	8
Figure 1.2 – Les trois composantes du développement durable.....	8
Figure 1.3 – Impacts environnementaux d’une poutre de béton armé de logement collectif normés par rapport aux impacts environnementaux annuels d’un citoyen Européen (base de données INIES, CSTB).....	11
Figure 1.4 – (a) Courbes d’écoulement en contrainte : (1) fluide Newtonien, (2) fluide rhéo-épaississant, (3) fluide rhéo-fluidifiant, (4) fluide à seuil ; (b) Courbes d’écoulement en viscosité : (1) fluide Newtonien, (2) fluide rhéo-épaississant, (3) fluide rhéo-fluidifiant, (4) fluide à seuil..	19
Figure 1.5 – Géométrie plan/plan.....	21
Figure 1.6 – Géométrie Couette.....	23
Figure 1.7 – Géométrie Vane.....	23
Table 1.1 – Principaux constituants d’un ciment Portland ordinaire [77].....	25
Figure 1.8 – Viscosité apparente de pâtes de ciment traditionnelles en fonction de la vitesse de cisaillement montrant la contribution des différentes interactions (échelles logarithmiques sur les deux axes).....	32
Figure 1.9 – Classification rhéo-physique des pâtes de ciment [74]......	34
Figure 1.10 – Représentation schématique des polymères peignes (P : nombre de monomères dans chaque chaîne latérale, n : nombre de chaînes latérales, N : nombre de monomères dans une unité de répétition de la chaîne principale) [124] [126]......	39
Figure 1.11 – Diagramme de phases pour des homopolymères peignes proposé par Gay et Raphaël (il est important de noter que les limites entre les différentes configurations ne sont pas exactes) [124] [125] [126]......	39

Figure 1.12 – Représentations schématiques d'un copolymère peigne en solution (haut : chaîne de sphères de rayon R_C) et d'un copolymère peigne adsorbé (bas : chaîne d'hémisphères de rayon R_{AC}) [124].....41

Chapitre 2

Mise au point de procédures expérimentales adaptées

Chapitre 2 – Mise au point de procédures expérimentales adaptées

Ce chapitre est entièrement dédié à la présentation des matériaux et appareils utilisés, ainsi qu'à la description des protocoles expérimentaux nécessaires aux études menées aux chapitres 3 et 4. Il a également pour objectif de mettre en avant les problèmes rencontrés, les choix réalisés, et donc le raisonnement suivi, afin d'aboutir aux protocoles définitifs jugés adaptés à l'observation et à l'analyse.

De manière générale, lorsque nous parlons de protocoles, cela prend en compte le protocole d'essai, c'est-à-dire la procédure de mesures une fois que le système à étudier est prêt, mais aussi le protocole de préparation du système, c'est à dire les étapes réalisées avant que l'essai démarre. Un intérêt tout particulier est porté ici au mode de préparation des pâtes de ciment pour les mesures de rhéologie et d'adsorption dans le cas de l'étude des polymères de types superplastifiants. Afin de mettre en évidence son rôle, et en même temps ne pas déborder sur le chapitre 3 destiné à l'analyse des phénomènes observés, nous limitons la présentation des résultats à ceux obtenus pour des pâtes de ciment préparées avec deux dosages différents en polymère.

Outre la problématique du mode de préparation des pâtes de ciment abordée dans ce chapitre, la simple description joue ici un rôle important. Les différents protocoles d'essai et de préparation des pâtes de ciment réalisés sont en effet regroupés, ce qui permettra de faire abstraction de la méthode expérimentale et de seulement se concentrer sur les résultats et les analyses aux chapitres 3 et 4.

2.1 Matériels

Le ciment utilisé est un ciment Portland équivalent à un ciment NF EN 197-1 de type 1 (St Vigor-Le Havre®) [1]. Sa composition est donnée dans la table 2.1. Sa fraction volumique d'empilement maximale est estimée être égale à environ 60% [2] et sa surface spécifique Blaine est 3650 ± 100 cm²/g. Pour la formulation des mortiers, du sable de Seine de diamètre 0/4 mm (carrière de Bernières-sur-Seine) est utilisé.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Cl	CaO libre
21,04%	3,34%	4,14%	65,43%	0,83%	0,22%	0,35%	2,31%	0,02%	1,55%

Table 2.1 – Composition chimique du ciment étudié.

Deux types de polymère appartenant à la catégorie des superplastifiants sont utilisés : le polymère PC et le polymère PNS. Une représentation schématique de leur structure, bien différente, est montrée sur la figure 2.1. Ces polymères ont été synthétisés pour cette étude.

Le polymère PC est un polymère peigne de configuration de type FBW [3] [4] (cf. partie 1.5.1.5). Il s'agit d'un polycarboxylate avec une chaîne principale composée d'acide méthacrylique et des chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène (cf. partie 1.5.1.4). Nous utilisons ici les paramètres P , N et n afin de le caractériser (cf. partie 1.5.1.5). Nous rappelons que n est le nombre de segments contenant une chaîne latérale, P est le nombre de monomères d'une chaîne latérale et N est le nombre de monomères de la chaîne principale. De ce fait, pour le polymère PC, $P = 23$, $N = 3$ et $n = 20$. Sa masse molaire, calculée à partir de sa structure, est de 25 000 g/mol.

Le polymère PNS est un homopolymère linéaire. Il s'agit d'un polynaphtalène sulfonate (cf. partie 1.5.1.2). Sa masse molaire est de 14 000 g/mol.

Ces deux polymères, sous forme liquide, sont caractérisés par un certain pourcentage en extrait sec, égal à 28% pour le polymère PC et à 30% pour le polymère PNS. Il est important de noter que l'extrait sec du polymère est pris en compte et que, lors de la préparation des pâtes, l'eau de mélange (définie par le rapport massique Eau sur Ciment (E/C)) est diminuée de la quantité d'eau apportée par le polymère.

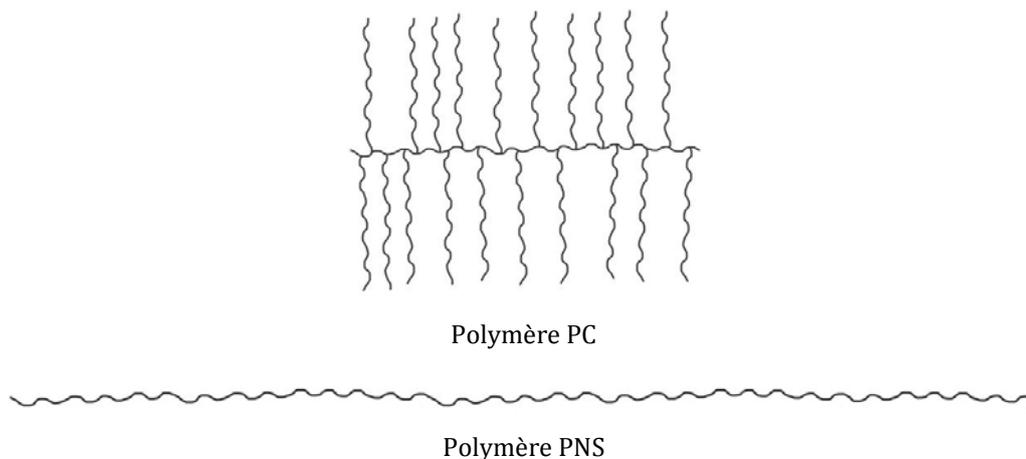


Figure 2.1 – Structure étirée des polymères étudiés.

Un autre polymère de la famille des agents entraîneurs d'air est également utilisé : le polymère EA. Il s'agit d'un produit commercial fourni par CHRYSO®, sous forme liquide et composé de 3,5% d'extrait sec. L'eau apportée par ce polymère est enlevée à la quantité totale d'eau de mélange.

Les dosages en polymère, sauf indication, sont exprimés en pourcentage de la masse de ciment. Pour les polymères PNS et PC, la plage d'utilisation recommandée est 0,20 à 3%, et pour le polymère EA, elle est de 0,04 à 0,6%. Il s'agit de dosages commerciaux, c'est-à-dire qu'ils ne font pas référence à la quantité de polymère pur.

Toutes les pâtes de ciment étudiées ici sont des pâtes concentrées ayant un rapport E/C variant de 0,275 à 0,50 suivant les essais expérimentaux. Leur formulation varie également en fonction du dosage et du type de polymère testé. Un rapport fixe E/C=0,35 est toutefois fréquemment utilisé lorsque que les pâtes de ciment sont préparées avec les polymères PNS et PC. En ce qui concerne les pâtes contenant le polymère EA, celles-ci ont toutes un rapport E/C=0,30.

Les mortiers préparés sont composés, en volume, de 40% de sable et 60% de pâte de ciment de rapport E/C=0,30. Leur formulation varie en fonction des polymères utilisés et de leur dosage.

2.2 Appareils de mesures

Afin d'étudier le comportement rhéologique des pâtes de ciment adjuvantées et le mode d'action des polymères PNS et PC (cf. chapitre 3), deux appareils de mesures ont été fréquemment utilisés : un rhéomètre et un analyseur de COT (Carbone Organique Total).

Des observations en DRX (Diffractométrie de Rayons X) ont également été réalisées. Il est important de préciser que la programmation des protocoles d'essai a été effectuée par des personnes compétentes et habilitées à utiliser cet appareil. Je n'ai qu'assisté au déroulement des essais et adopté une position d'observatrice.

Un autre appareil, un viscosimètre vibrant, a joué également un rôle important dans la détermination de certains mécanismes d'action des polymères PNS et PC.

Par ailleurs, de façon plus ponctuelle, nous avons eu recours à la DLS (Dynamic Light Scattering, *i.e.* diffraction dynamique de la lumière) dans le but de caractériser les polymères PNS et PC.

En ce qui concerne le mode d'action du polymère EA (cf. chapitre 4), le rhéomètre et le BTRHEOM ont été utilisés pour déterminer, respectivement, les propriétés d'écoulement des pâtes de ciment et des mortiers.

Pour déterminer la teneur en air des pâtes de ciment, une méthode expérimentale a été mise au point. Son principe sera présenté. De plus, un aéromètre de capacité 1 litre a servi à évaluer la teneur en air des mortiers.

Des mesures d'affaissement de mortiers au mini-cône ont également été réalisées.

2.2.1 Rhéomètre

Les essais au rhéomètre permettent d'obtenir diverses informations sur les systèmes testés, notamment des courbes d'écoulement, des valeurs de déformation, de contrainte seuil, de viscosité et de différence de contraintes normales. Les mesures sont effectuées avec un rhéomètre C-VOR Bohlin équipé d'une géométrie de type Vane ou de type plan/plan selon les essais [5] (cf. figure 2.2).



Figure 2.2 – Rhéomètre C-VOR Bohlin équipé de la géométrie Vane.

2.2.1.1 Courbes d'écoulement et paramètres rhéologiques

2.2.1.1.1 Description du protocole d'essai

Pour obtenir les courbes d'écoulement, la géométrie Vane est utilisée. Il s'agit d'une ailette composée de quatre pâles qui, une fois insérée dans un échantillon contenu dans une cuve extérieure, est mise en rotation et déforme et cisaille ainsi l'échantillon. L'outil a pour diamètre 25 mm et hauteur 40 mm, et la cuve extérieure a une profondeur de 60 mm et un diamètre de 50 mm.

Une fois que la cuve est remplie avec l'échantillon à tester, le protocole d'essai de mesures programmé dans le logiciel est lancé. L'échantillon est d'abord pré-cisaillé pendant 60 s puis

laissé au repos pendant 3 s. Pour les pâtes de ciment préparées avec les polymères PNS et PC, une rampe de vitesses de cisaillement croissantes puis une rampe de vitesses de cisaillement décroissantes sont appliquées pendant 200 s avec une acquisition logarithmique. La gamme de vitesses de cisaillement testée est comprise entre 10 et 100 s⁻¹. Suivant la consistance/fluidité de l'échantillon, la vitesse maximale peut être diminuée pour éviter toute projection. Pour les pâtes de ciment préparées avec le polymère EA, seule une rampe de vitesses de cisaillement décroissantes de 150 à 10 s⁻¹ avec une acquisition logarithmique est appliquée pendant 200 s directement après le pré-cisaillement.

2.2.1.1.2 Intérêt du protocole d'essai

Le protocole d'essai décrit précédemment permet de caractériser de façon relativement simple et rapide les propriétés d'écoulement des pâtes de ciment étudiées. Pour chaque valeur de vitesse de cisaillement, la valeur de la contrainte est mesurée. Le choix d'une acquisition logarithmique permet de couvrir une large gamme de vitesses de cisaillement et d'obtenir le même nombre de mesures de contraintes dans chaque décade de vitesses de cisaillement. Le pré-cisaillement appliqué juste après le chargement de l'échantillon dans la cuve du rhéomètre permet d'effacer son histoire et d'obtenir un état initial reproductible. L'enchaînement d'une rampe de vitesses de cisaillement croissantes puis d'une rampe de vitesses de cisaillement décroissantes permet de vérifier la reproductibilité des mesures pendant la montée et la descente, et de s'assurer que le système testé n'est pas thixotrope, ou du moins que la thixotropie est négligeable sur la durée de l'essai et la plage de vitesses de cisaillement étudiée. La rampe de vitesses de cisaillement croissantes peut également jouer le rôle de pré-cisaillement. Le choix d'appliquer uniquement une rampe de vitesses décroissantes s'explique notamment par la volonté d'essayer de perturber le moins possible le réseau de bulles d'air fragile à l'état frais.

Il est important de noter que, dans le cas où les pâtes de ciment sont soumises à des rampes de vitesses de cisaillement croissantes et décroissantes, seules les courbes d'écoulement obtenues pour des vitesses décroissantes sont montrées (les systèmes étant non thixotropiques sur cette gamme de vitesses). En utilisant ces courbes, il est alors possible de déterminer les paramètres rhéologiques, à savoir la contrainte seuil et la viscosité plastique, en utilisant une régression linéaire de type Bingham, ou les modèles de Bingham modifié et d'Herschel-Bulkley (cf. partie 1.3.1), et d'étudier ainsi l'influence de la présence de polymère sur ces deux valeurs (cf. chapitres 3 et 4).

2.2.1.2 Déformation et seuil d'écoulement

2.2.1.2.1 Description du protocole d'essai

La géométrie Vane est également utilisée pour cet essai (cf. partie 1.3.2.3). Une fois que la cuve est remplie avec l'échantillon à tester, le protocole d'essai de mesures programmé dans le logiciel est lancé. L'échantillon est d'abord pré-cisaillé pendant 120 s puis laissé au repos pendant 120 s. Un cisaillement constant de $0,005 \text{ s}^{-1}$ est ensuite appliqué pendant 200 s. L'acquisition est ici stationnaire.

2.2.1.2.2 Intérêt du protocole d'essai

Le protocole d'essai présenté ci-dessus est divisé en trois étapes essentielles [6]. Il est tout d'abord nécessaire de fortement pré-cisailler le matériau en régime liquide de façon à ce qu'il atteigne un état le plus déstructuré possible et qui soit toujours le même. Il faut ensuite appliquer une contrainte nulle au matériau, définissant ainsi une période de repos durant laquelle le matériau passe d'un état liquide à un état solide, puis vieillit. Celui-ci est finalement cisaillé à faible vitesse de façon à mesurer le seuil de remise en écoulement du matériau (ou seuil statique d'écoulement). Durant un tel essai, la contrainte augmente tout d'abord à peu près linéairement avec la déformation : cela correspond à la déformation élastique du matériau en régime solide. Une fois la déformation critique (souvent de l'ordre de 0,1) atteinte, il y a un pic suivi d'une décroissance lente de la contrainte de cisaillement. Le pic caractérise le seuil de remise en écoulement pour un temps de repos donné et la décroissance est la signature de la déstructuration du matériau sous un faible cisaillement en régime liquide. La contrainte tend ensuite vers une valeur plateau qui est proche de la contrainte seuil dynamique du matériau. Le matériau thixotrope a finalement atteint un état stationnaire unique pour un taux de cisaillement donné et quelle que soit l'histoire de cisaillement.

Ce protocole est normalement utilisé pour étudier la structuration d'un matériau en régime solide. En effet, les pâtes de ciment sont des matériaux thixotropes, c'est-à-dire que, laissées au repos, elles ont une viscosité qui augmente indéfiniment au cours du temps (cf. partie 1.3.1). Il permet ici de déterminer la contrainte seuil statique et la déformation critique associée aux interactions colloïdales des pâtes de ciment étudiées (pour une valeur de temps de repos de 120 s), et d'illustrer ainsi les conséquences de la présence de polymère sur ces deux valeurs (cf. partie 3.4.1).

2.2.1.3 Différence de contraintes normales

2.2.1.3.1 Description du protocole d'essai

La géométrie plan/plan est utilisée pour cet essai (cf. partie 1.3.2.1). Celle-ci est constituée de deux plans parallèles de diamètre 40 mm espacés d'un entrefer. Les plans supérieur et inférieur sont tous les deux striés afin d'éviter les effets de glissement à l'interface entre l'outil et l'échantillon. Le cisaillement est imposé par rotation du plateau supérieur autour de l'axe de symétrie. Une trappe à eau est utilisée afin d'éviter l'évaporation ou la projection de l'échantillon.

Une fois que la pâte de ciment à tester est placée sur le plan inférieur du rhéomètre, le protocole d'essai de mesures programmé dans le logiciel est lancé. Le plan supérieur se rapproche alors du plan inférieur de telle sorte à avoir un entrefer de 500 μm . La trappe est placée sur les deux plans. Le plan supérieur vient ensuite directement cisailier à vitesse constante la pâte pendant environ 400 s (il n'y a pas de pré-cisaillement). Trois vitesses de cisaillement différentes sont testées : 50 s^{-1} , 100 s^{-1} et 500 s^{-1} . L'acquisition est ici stationnaire.

2.2.1.3.2 Intérêt du protocole d'essai

Le protocole d'essai décrit précédemment permet d'obtenir la différence de forces normales qui s'exerce sur le plateau supérieur en fonction du temps. En effet, la pâte de ciment placée sur le plateau inférieur exerce un effort sur le plateau supérieur. Suivant sa formulation, l'effort exercé est plus ou moins intense. Les valeurs de différence de forces normales sont ensuite exploitées afin d'obtenir des valeurs de différence de contraintes normales. En effet, en divisant par la surface du plateau, des valeurs de différence de contraintes normales peuvent être obtenues à chaque instant. La contrainte tangentielle étant directement mesurée par le rhéomètre, il est alors possible de tracer le graphe représentant le rapport entre la différence de contraintes normales et la contrainte tangentielle en fonction du temps pour ensuite l'analyser et, comme pour les essais précédents, en déduire les conséquences de la présence de polymère (cf. partie 3.3).

2.2.2 BTRHEOM

2.2.2.1 Description du protocole d'essai

Le BTRHEOM est un rhéomètre pour bétons et mortiers mis au point par De Larrard [7]. Une géométrie Vane composée de 6 pâles est utilisée et, une fois en rotation, cisaille l'échantillon

entre la base et la section supérieure. L'outil a pour diamètre 150 mm et la cuve extérieure a une profondeur de 300 mm et un diamètre de 350 mm (cf. figure 2.3).



Figure 2.3 – BTRHEOM équipé de la géométrie Vane.

Une fois que la cuve du BTRHEOM est remplie avec le mortier à tester (nous ne testons pas de bétons), le protocole d'essai de mesures programmé dans le logiciel est lancé. Le mortier est d'abord pré-cisaillé pendant 30 s à la vitesse de 1 tr.s^{-1} (*i.e.* 5 s^{-1}). Une rampe de vitesses de cisaillement croissantes est ensuite directement appliquée. La contrainte seuil est alors mesurée pour des vitesses de cisaillement comprises entre $0,1$ et 1 tr.s^{-1} . Chaque vitesse est appliquée pendant 30 s.

2.2.2.2 Intérêt du protocole d'essai

L'appareil BTRHEOM est un équipement initialement conçu pour mesurer certaines propriétés rhéologiques du béton frais en présence ou non de vibration [7] [8]. Les cinq principales grandeurs mesurées sont : le seuil de cisaillement avec ou sans vibration, la viscosité plastique, le seuil au repos et la dilatance du béton [9]. Dans notre cas, les essais au BTRHEOM, comme ceux au rhéomètre pour les pâtes de ciment, permettent de déterminer la valeur de la contrainte seuil et de la viscosité plastique de mortiers non vibrés.

Le protocole d'essai personnalisé programmé dans le logiciel permet, à partir des mesures de couples et de vitesses de rotation de l'outil, de déterminer pour chaque vitesse la valeur de la contrainte. Il est alors possible de remonter à la loi de comportement du mortier frais en traçant le graphe représentant la contrainte en fonction de la vitesse de rotation (*i.e.* la vitesse de cisaillement) et en utilisant une régression linéaire de type Bingham (cf. partie 4.4.2).

2.2.3 Dispositifs de mesures de la teneur en air

2.2.3.1 Description des protocoles d'essai

La teneur en air des pâtes de ciment à l'état frais est déterminée par mesures de densité. Directement après le malaxage, une portion de pâte est transférée dans un verre en plastique de volume connu V_0 ($V_0 = 0,2$ l). L'excès de pâte à la surface du verre est alors enlevé puis la masse du verre rempli M_f est pesée (cf. figure 2.4). Comme la masse volumique ρ_0 de la pâte de ciment juste après le malaxage est connue, le volume V_f qu'elle occupe dans le verre en plastique peut être calculé en utilisant la valeur de M_f . La différence de volume entre le verre vide V_0 et le verre plein V_f donne le volume d'air V_a dans la pâte de ciment. La teneur en air $A\%$ est donc facilement calculée à partir de la relation suivante :

$$A = 100 \frac{\frac{M_f}{\rho_0} - V_0}{\rho_0} \quad (2.1)$$



Figure 2.4 – Verre en plastique rempli d'une pâte fraîche de ciment.

La teneur en air des mortiers frais est mesurée avec un aéromètre de CONTROLAB de capacité 1 litre selon la méthode décrite dans la norme NF P 18-353 ou NF EN 413-2 [10] (cf. figure 2.5). Directement après le malaxage, le mortier est placé dans l'aéromètre et la teneur en air est déterminée à partir de la moyenne de deux mesures.



Figure 2.5 – Aéromètre à mortiers CONTROLAB.

2.2.3.2 Intérêts des protocoles d'essai

Les protocoles d'essais décrits précédemment permettent de déterminer rapidement la teneur en air d'une pâte de ciment et d'un mortier à l'état frais pour différents dosages en polymère EA (cf. parties 4.3.1 et 4.3.2).

La méthode mise au point pour les pâtes de ciment nécessite peu de matériels et s'avère être utile dans le cadre d'une étude comparative où des valeurs approximatives sont permises. Une certaine pratique de l'opérateur est nécessaire afin d'obtenir des mesures répétables pour un même dosage et conserver les mêmes conditions expérimentales d'un dosage à l'autre.

L'utilisation de l'aéromètre s'avère être pertinente pour évaluer la teneur en air des mortiers. Cet appareil nécessite un faible volume d'échantillon et la mesure peut être réalisée en parallèle des essais au BTRHEOM. Pour plus de précision, il est nécessaire de recommencer la mesure et de faire ensuite la moyenne.

2.2.4 Mini-cône

2.2.4.1 Description du protocole d'essai

Le mini-cône permet ici de déterminer l'affaissement des mortiers. Directement après le malaxage, un échantillon de mortier est placé dans le cône de dimensions suivantes : 150 mm de hauteur, 100 mm de diamètre à la base et 50 mm de diamètre en partie supérieure. Le mortier contenu dans le cône est piqué 10 fois puis l'excès de mortier en surface est enlevé. Le cône est finalement levé et la hauteur du mortier est mesurée (cf. figure 2.6).



Figure 2.6 – Essai au mini-cône : piquage du mortier (à gauche) et mortier affaissé (à droite).

2.2.4.2 Intérêt du protocole d'essai

Le mini-cône est un essai empirique dont le résultat est une quantité géométrique reliée à la forme de l'échantillon à l'arrêt de l'écoulement. Il est très facile à réaliser et ne nécessite qu'un faible échantillon de mortier. Dans une étude comparative, il fournit des informations intéressantes sur la fluidité des systèmes testés. Une observation visuelle permet également de constater si une ségrégation horizontale a lieu ou non.

Lorsque le cône est soulevé, le mortier est soumis à son propre poids et peut s'écouler sous l'effet de contraintes résultantes. Deux cas peuvent alors se présenter : la contrainte générée par la gravité n'est plus suffisante pour dépasser le seuil de contrainte et l'écoulement s'arrête, ou bien la contrainte générée reste supérieure au seuil et l'écoulement se poursuit. Suivant la forme après l'arrêt de l'écoulement, deux régimes peuvent être dissociés : le régime d'affaissement où la hauteur du mortier écoulé est grande devant sa largeur, et le régime d'étalement où le rayon de la galette de mortier écoulé est grand devant sa hauteur.

Dans notre cas, seuls des affaissements de mortiers contenant différents dosages en polymère EA sont mesurés (cf. partie 4.4.2). Ces valeurs peuvent être éventuellement utilisées pour mettre en évidence l'influence de l'entraînement d'air sur la contrainte seuil. Alors que, dans certaines conditions, une expression analytique entre affaissement/étalement et contrainte seuil est clairement définie [11], la relation est moins évidente pour les mortiers. Il existe toutefois une corrélation entre affaissement et contrainte seuil : plus l'affaissement est élevé, plus la contrainte seuil est faible [12].

2.2.5 Analyseur de COT

2.2.5.1 Description du protocole d'essai

Les mesures d'adsorption sont réalisées avec un analyseur de Carbone Organique Total (TOC série V_{CSH}) de Shimadzu (cf. figure 2.7). Cette technique permet de déterminer la quantité de carbone inorganique (CI) par acidification de l'échantillon et la quantité de carbone total (CT) de l'échantillon. La valeur du carbone organique total est alors obtenue par une méthode différentielle, c'est-à-dire par soustraction de la quantité de CI à la quantité de CT d'un échantillon donné.



Figure 2.7 – Analyseur de carbone organique total TOC V_{CSH} Shimadzu.

Après la préparation des pâtes de ciment (cf. partie 2.3.3.2), celles-ci sont centrifugées pendant 10 min à une accélération de 1000g, soit une vitesse de 5630 tr/min. Après centrifugation, le surnageant, c'est-à-dire le fluide interstitiel, est alors prélevé à l'aide d'une pipette et analysé avec l'analyseur de COT. Des mesures de carbone organique sont également réalisées sur les solutions de référence de polymère, dont la procédure de préparation est décrite dans la partie 2.3.1. Pour chaque dosage en polymère testé, il y a donc une mesure de carbone organique sur pâte et une mesure de carbone organique en solution. Il est également nécessaire de faire un étalonnage avec la pâte de référence ne contenant pas de polymère.

Ainsi, pour un dosage initial en polymère (Y%), trois valeurs sont utilisées : la valeur de COT de la solution de référence de polymère (*COT solution*) et la valeur de COT de la pâte de ciment adjuvantée (*COT pâte*), préalablement corrigée par la valeur de COT de la pâte de ciment de référence sans polymère (*COT pâte ref*). Les quantités de polymère en solution et adsorbé sont ensuite déterminées par les relations suivantes :

$$\text{Polymère en solution (\%)} = \frac{(COT \text{ pâte} - COT \text{ pâte ref}) \times Y}{COT \text{ solution}} \quad (2.2)$$

$$\text{Polymère adsorbé (\%)} = Y - \text{Polymère en solution} \quad (2.3)$$

2.2.5.2 Intérêt du protocole d'essai

Le protocole présenté précédemment permet de déterminer, pour différents dosages en polymère, la quantité de polymère adsorbé sur les particules de ciment. Parmi les mécanismes d'action des polymères adsorbants de type superplastifiants, l'adsorption est un des plus importants. De manière générale, lors d'une étude, il est donc primordial d'évaluer la capacité d'adsorption des polymères testés (cf. parties 3.1 et 3.2.1).

L'étalonnage sur la pâte de ciment de référence sans polymère est important. En effet, cela permet de prendre en compte la quantité de carbone organique apporté par les agents de mouture. Il s'agit d'une quantité non négligeable qui, en cas d'oubli, peut fausser les valeurs d'adsorption pour chaque dosage en polymère.

L'étape de centrifugation est également essentielle puisqu'elle permet de séparer la phase liquide de la phase solide. Cependant, celle-ci peut poser des problèmes suivant le rapport E/C utilisé. Les pâtes de ciment étudiées ici sont des suspensions concentrées de rapport E/C=0,35. Lorsque peu ou pas de polymère est présent dans le système, celui-ci présente une fluidité relativement faible, ce qui rend difficile, voire impossible, la préparation des échantillons pour réaliser la centrifugation. Afin de pouvoir verser les échantillons de pâtes dans les tubes à essai de la centrifugeuse, une étape de dilution est réalisée lors de la préparation des pâtes de ciment (cf. partie 2.3.3.2). Il est alors légitime de se poser la question de l'influence de la dilution sur les mesures d'adsorption. Cet aspect est donc abordé dans la partie suivante.

Il est important de noter que, même si la préparation des solutions de polymère ne pose pas de problème quelque soit le rapport E/C, une dilution est également réalisée afin d'être dans les mêmes conditions que celles des pâtes de ciment.

2.2.5.3 Influence de la dilution

Pour vérifier si la dilution a un effet significatif sur les résultats, des pâtes de ciment de mêmes dosages en polymère PC sont préparées avec et sans dilution. Dans le cas où la dilution n'est pas réalisée, afin de ne pas rencontrer de problème de fluidité avec la pâte de ciment de référence sans polymère et les pâtes faiblement adjuvantées, un rapport E/C=0,50 est choisi.

L'influence de la dilution est vérifiée pour trois dosages en polymère PC : 0,25%, 0,50% et 0,75%. Les pâtes de ciment de rapport E/C=0,50 sont préparées en ajout instantané, avec et sans dilution, suivant les procédures décrites dans la partie 2.3.3.2.1. De la même façon, les solutions sont préparées avec ou sans dilution suivant les procédures décrites dans la partie 2.3.1.

La figure 2.8 représente la fraction de polymère PC adsorbé en fonction du pourcentage de polymère PC en solution pour des pâtes de ciment préparées avec et sans dilution. Les points tracés sont dépendants du rapport E/C utilisé ici et de la concentration en extrait sec du polymère PC. Une incertitude de 15% est par ailleurs estimée pour chaque point à partir de l'écart-type déterminé expérimentalement.

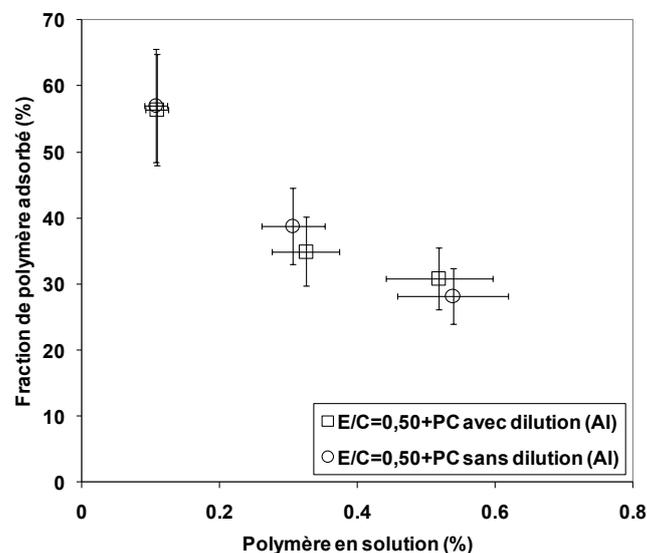


Figure 2.8 – Fraction de polymère PC adsorbé en fonction du pourcentage de polymère PC en solution (comparaison entre le protocole avec dilution et sans dilution en Ajout Instantané (AI)).

Ces résultats montrent que la dilution n'a pas d'influence significative sur les mesures d'adsorption. En effet, les points obtenus selon les deux procédures de préparation des pâtes de ciment et des solutions sont similaires en prenant en compte l'incertitude des mesures. Par ailleurs, la dilution est suffisamment rapide pour ne pas permettre une désorption du polymère.

Afin de pouvoir mesurer l'adsorption des pâtes de ciment concentrées de rapport E/C=0,35, et faire ainsi des rapprochements avec les mesures de rhéologie pour des pâtes de ciment de même rapport E/C, la procédure avec dilution est conservée.

2.2.6 Diffractomètre de rayons X

2.2.6.1 Description du protocole d'essai

Le diffractomètre utilisé est un D8 Advance de chez Bruker sans monochromateur, avec un porte-échantillon tournant et un détecteur rapide LynxEye (cf. figure 2.9). Un tube à rayons X avec une anode de cobalt ($\lambda_{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$) est utilisé. Au niveau du générateur de rayons X, la tension de travail est égale à 35 kV et l'intensité correspond à 40 mA.



Figure 2.9 – Diffractomètre D8 Advance Bruker (photo de la documentation Bruker).

Les observations sont réalisées sur des échantillons de poudre de pâtes de ciment préalablement lyophilisées puis broyées (cf. partie 2.3.3.2.1). Ceux-ci sont disposés dans un porte-échantillon et la surface à analyser est tassée à l'aide d'une lame de verre pour qu'elle soit plane et régulière. Ils sont ensuite soumis à un champ de rayons X, et l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace, c'est-à-dire en fonction des valeurs de la distance entre les plans cristallographiques d'une phase cristalline, est finalement retenue.

Les paramètres d'acquisition sont les suivants : angle de déviation ($2\theta_B$) compris entre 3° et 60° , pas angulaire de $0,01^\circ$ et 0,5 s de temps d'acquisition. Un diffractogramme est alors acquis en environ 6 h.

L'analyse des résultats est réalisée avec le logiciel EVA et la base de données ICDD Pdf2 (International Center for Diffraction Data).

2.2.6.2 Intérêt du protocole d'essai

La diffraction ou diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour connaître l'organisation à l'échelle atomique de la matière cristalline (roche,

ciment), et donc identifier les phases cristallines présentes dans un matériau (dans notre cas des pâtes de ciment).

La diffraction de rayons X utilise la loi de Bragg :

$$2d_B \sin\theta_B = n_B \lambda_B \quad (2.4)$$

où d_B est la distance entre deux plans cristallographiques (une phase cristalline est caractérisée par des plans cristallographiques), θ_B est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur), n_B est l'ordre de réflexion (nombre entier), et λ_B est la longueur d'onde des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X est envoyé sur un cristal, les plans cristallographiques se comportent comme des réseaux de fentes de diffraction : le faisceau d'onde caractérisé par une longueur d'onde dans la gamme des rayons X est en partie transmis et en partie diffusé par le cristal. La loi de Bragg donne alors les directions pour lesquelles les interférences sont constructives, c'est-à-dire que le flux de rayons X diffusés est important : un pic de diffraction est alors observé sur le diffractogramme.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de la DRX permet de détecter et caractériser la présence ou non de certaines phases cristallines. En comparant la pâte de ciment de référence avec des pâtes de ciment préparées avec deux types de polymère différents, l'influence de la présence de polymère sur la formation des premiers produits d'hydratation, et notamment l'ettringite, peut être étudiée (cf. partie 3.2.2). L'identification des phases est réalisée en comparant le diffractogramme obtenu avec une base de données contenant les diffractogrammes de référence de plusieurs dizaines de milliers de phases.

Il est important de préciser que certaines phases peuvent rester indétectables par DRX lorsque leur teneur massique est faible (en général inférieure à 1% sauf pour certaines phases peu absorbantes et qui sont généralement bien cristallisées, comme par exemple le quartz). De plus, lorsque la phase minérale n'est pas bien cristallisée (elle tend vers de l'amorphe), ou lorsque la taille des cristallites est très petite (taille nanométrique), les pics de diffraction s'élargissent jusqu'à se confondre avec la ligne de base (apparition d'une large bosse associée généralement à la présence d'amorphe). Dans ce cas, les phases ne sont plus détectables.

2.2.7 Viscosimètre vibrant

2.2.7.1 Description du protocole d'essai

Le viscosimètre vibrant à onde sinusoïdale SV-10 de A&D Company Limited est utilisé afin de déterminer la viscosité de solutions de polymère (cf. figure 2.10). Il est important de conserver une température constante entre chaque mesure.



Figure 2.10 – Viscosimètre vibrant à onde sinusoïdale SV-10 A&D Company Limited.

Avant de commencer les mesures, une simple calibration avec une compensation automatique de la température est réalisée avec de l'eau distillée. Un échantillon d'une solution de polymère compris entre 35 et 45 ml est ensuite versé dans une cuve adaptée avant de lancer les mesures. La viscosité est alors affichée sur un écran 15 s plus tard.

2.2.7.2 Intérêt du protocole d'essai

Cet appareil détecte et calcule la viscosité d'une solution à partir de la mesure du courant électrique nécessaire pour faire résonner deux lames à une fréquence constante de 30 Hz et une amplitude inférieure à 1 mm. Des valeurs de viscosité comprises entre 0,3 mPa.s et 10 000 mPa.s peuvent être mesurées avec une reproductibilité de $\pm 1\%$. Pour une viscosité proche de celle de l'eau, cette méthode permet une mesure rapide et bien plus précise que la plupart des rhéomètres. Le viscosimètre vibrant ne mesure toutefois que la viscosité de fluides Newtoniens, et donc de solutions de polymère en régime dilué.

Dans le cadre de cette thèse, l'utilisation du viscosimètre permet de mesurer la viscosité de la solution interstitielle d'une pâte de ciment préparée avec différents dosages en polymère (cf. partie 3.5.3.5). En comparant les viscosités des solutions interstitielles des différentes pâtes de

ciment testées, et en couplant ces observations à celles de rhéologie et d'adsorption, l'influence du polymère sur la viscosité interstitielle, et le rôle joué par celle-ci dans la compréhension des mécanismes d'action des polymères, peuvent être étudiés (cf. partie 3.5).

2.2.8 Diffraction dynamique de la lumière

2.2.8.1 Description du protocole d'essai

Des mesures de diffraction dynamique de la lumière sont réalisées avec un Zetasizer Nano S de Malvern Instruments (cf. figure 2.11). La longueur d'onde de la lumière incidente est 633 nm et la lumière est diffractée suivant un angle de 173° . Il est important de conserver une température constante entre chaque mesure.

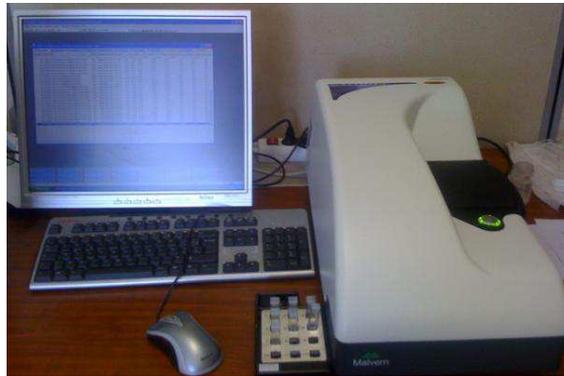


Figure 2.11 – Zetasizer Nano S Malvern Instruments relié à un ordinateur.

Après la préparation de la solution de polymère à tester, celle-ci est filtrée avec un filtre de $0,45\ \mu\text{m}$ pour enlever toutes les particules polluantes et la poussière. Un échantillon de la solution est alors placé dans une cuve adaptée et les mesures sont lancées après avoir défini les paramètres du protocole de mesures dans le logiciel de l'appareil.

2.2.8.2 Intérêt du protocole d'essai

Cet appareil détermine la taille en mesurant le mouvement Brownien des particules grâce à la diffraction dynamique de la lumière. Un aspect important du mouvement Brownien est la dépendance de la vitesse du mouvement de la particule à sa taille : les petites particules se déplacent plus rapidement que les grosses. La relation entre la taille de la particule et sa vitesse est définie dans l'équation de Stokes-Einstein.

Les particules sont éclairées par un laser et diffusent alors de la lumière, dont l'intensité dépend de la taille, dans toutes les directions. Ainsi, en analysant les fluctuations dans l'intensité de la lumière dispersée à l'aide d'une fonction d'autocorrélation et de divers algorithmes, le rayon

hydrodynamique du polymère peut être déterminé (cf. partie 3.5.3.6). Le rayon hydrodynamique est le rayon d'une sphère théorique qui aurait le même coefficient de diffusion que la particule considérée.

La solution synthétique utilisée pour préparer les solutions de polymère ainsi que l'étape de filtrage permettent d'enlever toutes les petites particules qui pourraient fausser la valeur du rayon hydrodynamique.

2.3 Protocoles de préparation des échantillons

Les protocoles de préparation des échantillons analysés aux chapitres 3 et 4 sont présentés ici. Des essais différents entre l'étude des effets des polymères PNS et PC (*i.e.* famille des superplastifiants) et du polymère EA (*i.e.* famille des agents entraîneurs d'air) sont réalisés (cf. partie 2.2). De ce fait, les procédures détaillées ci-dessous ne s'appliquent pas forcément simultanément aux deux familles de polymère.

2.3.1 Protocoles de préparation des solutions

Pour l'analyseur de COT

En parallèle des pâtes de ciment (cf. partie 2.3.3.2), des solutions de polymère contenant les mêmes dosages sont préparées. La procédure consiste à mélanger mécaniquement, à l'aide d'un blender et pendant 2 min, un (sans dilution) ou deux (si dilution) volume(s) d'eau (défini par le rapport E/C) et le polymère préalablement pesés (cf. figure 2.12). Les mesures d'absorption sont ensuite réalisées. Si la solution de polymère présente un aspect mousseux, celle-ci est laissée au repos avant d'être passée à l'analyseur de COT.

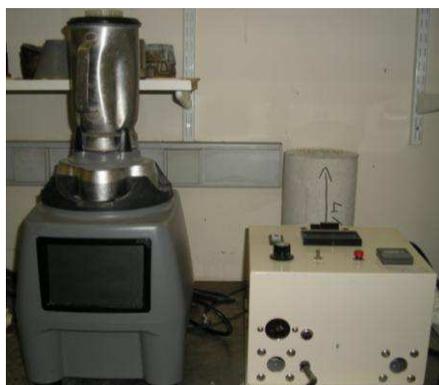


Figure 2.12 – Blender utilisé pour mélanger les solutions de polymère. Le mélange est placé dans un récipient (gauche) puis les réglages (durée, vitesse) sont effectués (dispositif de droite).

Pour le viscosimètre vibrant

Des solutions de polymère, PNS et PC, de différentes concentrations sont préparées. Pour cela, une solution d'hydroxyde de calcium est utilisée comme solvant à la place de l'eau distillée afin de recréer la solution interstitielle réelle d'une pâte de ciment. La masse nécessaire de polymère est pesée puis mélangée manuellement à la solution d'hydroxyde de calcium. Ces solutions synthétiques de polymère sont à comparer aux solutions interstitielles extraites après centrifugation et utilisées pour les mesures au COT (cf. partie 2.2.5.1).

Pour la DLS

Deux solutions de polymère sont préparées. Celles-ci contiennent un dosage fixe en extrait sec de chaque polymère, PNS ou PC, égal à 1% de la masse de la solution. Comme pour les mesures au viscosimètre vibrant, une solution d'hydroxyde de calcium est utilisée. La masse nécessaire de polymère est pesée puis mélangée manuellement à la solution d'hydroxyde de calcium.

2.3.2 Protocole de préparation des mortiers

Deux types de mortier de référence contenant divers dosages en polymère EA sont préparés : un mortier fluide contenant un dosage fixe de 0,25% en polymère PC et un mortier ferme sans ajout de polymère PC.

Pour les mortiers fermes, le polymère EA, l'eau et le ciment sont d'abord mélangés dans un malaxeur pendant 4 min (cf. figure 2.13). Le sable est ensuite rajouté et l'ensemble est finalement mélangé pendant 6 min avant de lancer les mesures.

Pour les mortiers fluides, le polymère EA, un tiers du polymère PC, l'eau et le ciment sont d'abord mélangés dans le malaxeur pendant 2 min 30 s. Le sable est ensuite rajouté et l'ensemble est mélangé pendant 1 min 30 s. Les parois de la cuve du malaxeur sont raclées et le reste de polymère PC est ajouté. Le mortier est finalement mélangé pendant 6 min avant de lancer les mesures.



Figure 2.13 – Malaxeur ZK30 ZYKLOS.

2.3.3 Protocoles de préparation des pâtes de ciment

2.3.3.1 Pâtes de ciment préparées avec le polymère EA

La procédure de préparation consiste à peser d'abord les masses nécessaires de ciment, d'eau et de polymère. La solution de polymère, obtenue en mélangeant préalablement l'eau et le polymère, est ensuite ajoutée au ciment et l'ensemble est mélangé quelques secondes manuellement puis mécaniquement pendant 2 min à l'aide d'un batteur électrique de cuisine (cf. figure 2.14). Les mesures sont ensuite directement lancées, sans repos de la pâte de ciment afin d'éviter que les bulles d'air s'échappent.

La pâte de ciment de référence est préparée suivant la procédure décrite ci-dessus sans ajout de polymère.

Il est important de préciser que seules les pâtes de ciment pour lesquelles les fractions volumiques en bulles d'air sont suffisamment faibles pour empêcher leur transformation en mousses sont considérées.



Figure 2.14 – Batteur électrique Casino.

2.3.3.2 Pâtes de ciment préparées avec les polymères PNS et PC

Durant cette thèse, différents protocoles de préparation des systèmes contenant les polymères PNS et PC ont été testés avant de trouver celui qui permette de créer des systèmes dans des conditions similaires et favorables à l'analyse et la comparaison de leur comportement rhéologique. Seuls les protocoles permettant la mise en évidence de mécanismes importants pour la compréhension du mode d'action de ces polymères sont reportés ici. Le choix de ces protocoles est justifié dans la partie 2.4.

2.3.3.2.1 Ajout instantané du polymère : protocole AI

Cas général

Lorsque nous parlons d'ajout instantané, cela signifie que le polymère est ajouté en même temps que l'eau de mélange. La procédure de préparation consiste à peser d'abord les masses nécessaires de ciment, d'eau et de polymère. La solution de polymère, obtenue en mélangeant préalablement l'eau et le polymère, est ensuite ajoutée au ciment et l'ensemble est mélangé quelques secondes manuellement puis mécaniquement pendant 2 min à la vitesse de 840 tr/min (cf. figure 2.15). La pâte de ciment est laissée au repos 10 min avant de lancer les mesures.

La pâte de ciment de référence est préparée suivant la procédure décrite ci-dessus sans ajout de polymère.

Il est important de préciser que les pâtes de ciment pour lesquelles du ressuage a pu être observé visuellement ne sont pas considérées.



Figure 2.15 – Agitateur magnétique Turbo Test Rayneri Groupe VMI.

Cas particulier : dilution pour l'analyseur de COT

Pour les mesures à l'analyseur de COT (cf. partie 2.2.5), la dilution a lieu après les 10 min de repos de la pâte. Elle consiste à rajouter à la pâte de ciment un volume d'eau équivalent à l'eau de mélange. La pâte de ciment diluée est de nouveau mélangée manuellement quelques secondes puis mécaniquement pendant 1 min à la vitesse de 840 tr/s. Une centrifugation est finalement réalisée avant de lancer les mesures d'adsorption (cf. figure 2.16).



Figure 2.16 – Centrifugeuse Sigma.

Cas particulier : cryo-sublimation pour la DRX

La pâte de ciment est laissée au repos 30 min, au lieu de 10 min, après les 2 min de mélange. Le repos est ici plus long afin de laisser le temps aux premiers hydrates de se former. La pâte de ciment subit ensuite une cryo-sublimation. Ceci consiste d'abord à geler à -195°C un échantillon de pâte de ciment en l'immergeant d'azote liquide pendant 5 min. Cette étape a pour but d'arrêter les réactions d'hydratation et de conserver les grains de ciment dans leur aspect d'origine au début de l'hydratation. L'échantillon est ensuite introduit, pour une durée de 72 h, dans un lyophilisateur où la température et l'humidité sont maintenues respectivement à -40°C et 0,1 kPa. Cette étape permet de faire passer l'eau contenue dans l'échantillon directement de l'état solide à l'état gazeux. La vapeur d'eau ainsi produite est capturée par congélation, à l'aide d'un condenseur. L'échantillon de pâte de ciment est finalement broyé et transformé en poudre avant d'être observé. Si besoin, afin de ne pas contaminer les échantillons, ceux-ci sont conservés dans un dessiccateur sous vide avant d'être analysés plus tard.

2.3.3.2 Ajout différé du polymère : protocole AD 1Cas général

En ajout différé, le polymère n'est pas ajouté initialement à l'eau. Une période d'hydratation de la pâte de ciment a lieu en l'absence du polymère. Le protocole consiste à peser d'abord les masses

nécessaires de ciment, de polymère et 85% de la masse d'eau. Ce volume d'eau est ajouté au ciment et l'ensemble est mélangé quelques secondes manuellement puis mécaniquement pendant 2 min à la vitesse de 840 tr/min. La pâte de ciment est laissée au repos 10 min. Le polymère est ensuite ajouté au volume restant d'eau, soit 15%. La solution de polymère est mélangée quelques secondes manuellement avant d'être ajoutée à la pâte de ciment qui est soumise de nouveau à 2 min de malaxage mécanique à la vitesse de 840 tr/min. La pâte de ciment est finalement laissée au repos 10 min avant de lancer les mesures.

En ce qui concerne la pâte de ciment de référence sans polymère, celle-ci est préparée également avec un ajout d'eau en deux étapes : d'abord 85% de la masse d'eau totale puis 15% de la masse d'eau totale après les 10 min de repos.

Cas particulier : dilution pour l'analyseur de COT

Après la dernière période de repos, un volume d'eau équivalent à l'eau de mélange est rajouté à la pâte de ciment. La pâte de ciment diluée est de nouveau mélangée manuellement quelques secondes puis mécaniquement pendant 1 min à la vitesse de 840 tr/s. Une centrifugation est finalement réalisée avant de lancer les mesures d'adsorption (cf. figure 2.16). Contrairement à la préparation en ajout instantané avec dilution (cf. partie 2.3.3.2.1), la pâte de ciment a subi au total un repos de 20 min avant d'être diluée.

2.3.3.2.3 Ajout différé du polymère : protocole AD 2

Le protocole en ajout différé AD 2 se distingue du protocole précédent AD 1 par son temps de repos plus long.

Il consiste à peser d'abord les masses nécessaires de ciment, de polymère et 85% de la masse d'eau. Ce volume d'eau est ajouté au ciment et l'ensemble est mélangé quelques secondes manuellement puis mécaniquement pendant 2 min à la vitesse de 840 tr/min. La pâte de ciment est laissée au repos 20 min. Le temps de pause durant lequel les premiers produits d'hydratation peuvent se former est ici plus long (10 min pour AD 1). Cela permet d'éliminer le plus possible les interactions entre les hydrates et le polymère. Le polymère est ensuite ajouté au volume restant d'eau, soit 15%. La solution de polymère est mélangée quelques secondes manuellement avant d'être ajoutée à la pâte de ciment qui est soumise de nouveau à 2 min de malaxage mécanique à la vitesse de 840 tr/min. La pâte de ciment est finalement laissée au repos 10 min avant de lancer les mesures.

En ce qui concerne la pâte de ciment de référence sans polymère, celle-ci est préparée également avec un ajout d'eau en deux étapes : d'abord 85% de la masse d'eau totale puis 15% de la masse d'eau totale après les 20 min de repos.

2.4 Un protocole de préparation des échantillons adapté à chaque essai

Lorsque les propriétés rhéologiques d'un système sont étudiées, le protocole de préparation avant l'essai est très important, d'autant plus si une comparaison entre plusieurs systèmes est envisagée. En effet, dans ce cas, il est primordial que les systèmes soient dans le même état initial et que les phénomènes perturbateurs pouvant compromettre l'analyse des mécanismes d'action soient neutralisés. La mise au point de ce protocole est alors une tâche délicate qui peut nécessiter plusieurs mois de travail.

Dans la partie précédente, nous avons fait une distinction selon le mode d'ajout des polymères PNS et PC, soit en instantané, soit en différé. Ces deux modes de préparation sont en effet souvent reportés dans la littérature lors d'études sur les superplastifiants [13] [14] [15] [16] [17]. L'influence de l'ajout du polymère sur le comportement du système dépend de différents paramètres, notamment la nature des éléments constitutifs du système, le type de ciment et la structure du polymère [18] [19] [20] [21].

Dans la partie suivante, quelques résultats expérimentaux sélectionnés judicieusement sont présentés afin de justifier le choix du protocole de préparation. Ceux-ci sont décrits et analysés de manière détaillée au chapitre 3.

2.4.1 Courbes d'écoulement et paramètres rhéologiques

Dans cette partie, les résultats obtenus pour des pâtes de ciment préparées avec 0,25% et 0,75% de polymères PNS et PC en ajout instantané et en ajout différé (cf. partie 2.3.3.2) sont présentés. Il s'agit ici de mettre en évidence l'importance de la procédure de préparation des pâtes et d'expliquer le protocole définitif choisi.

2.4.1.1 Comparaison entre les protocoles AI et AD 1

Les figures 2.17 et 2.18 représentent la viscosité instantanée en fonction de la vitesse de cisaillement pour les deux polymères et pour deux protocoles de préparation (AI et AD 1).

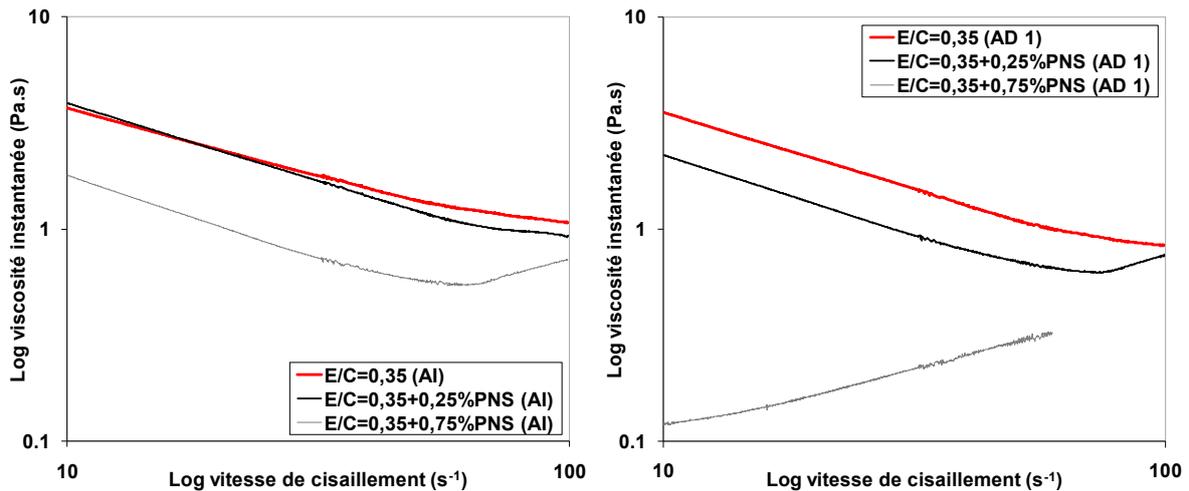


Figure 2.17 – Viscosité instantanée en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence sans polymère et deux pâtes contenant 0,25% et 0,75% de polymère PNS (gauche : protocole AI, droite : protocole AD 1).

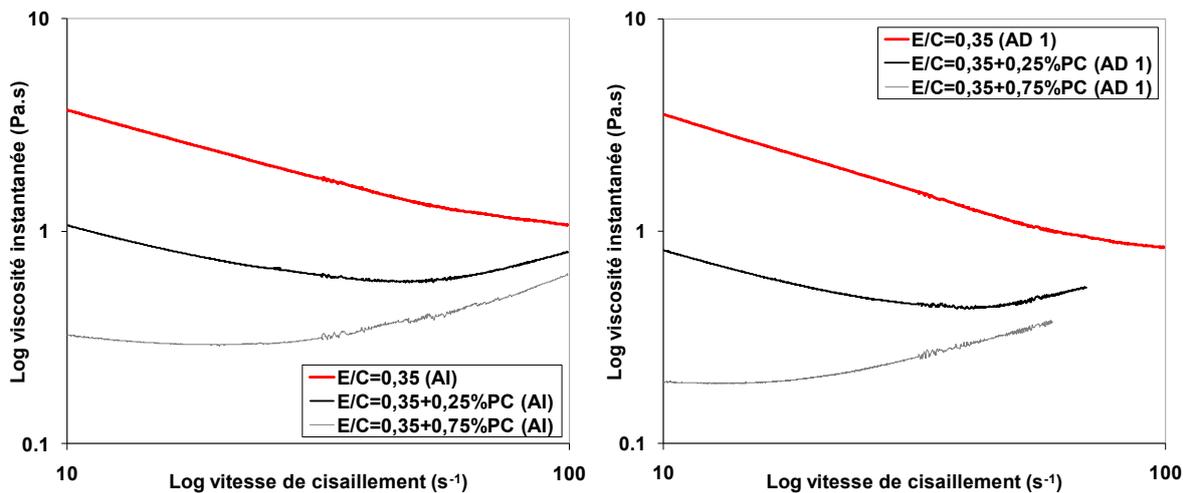


Figure 2.18 – Viscosité instantanée en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence sans polymère et deux pâtes contenant 0,25% et 0,75% de polymère PC (gauche : protocole AI, droite : protocole AD 1).

Ces courbes d'écoulement montrent que, suivant le protocole de préparation des pâtes de ciment, la réponse du système est différente. La nature du polymère joue également un rôle. A partir de ces courbes, nous allons extrapoler la valeur de la contrainte seuil en utilisant une régression linéaire de type Bingham modifié (cf. partie 1.3.1).

La figure 2.19 montre la contrainte seuil en fonction du dosage en polymères PNS et PC pour deux procédures de préparation (AI et AD 1).

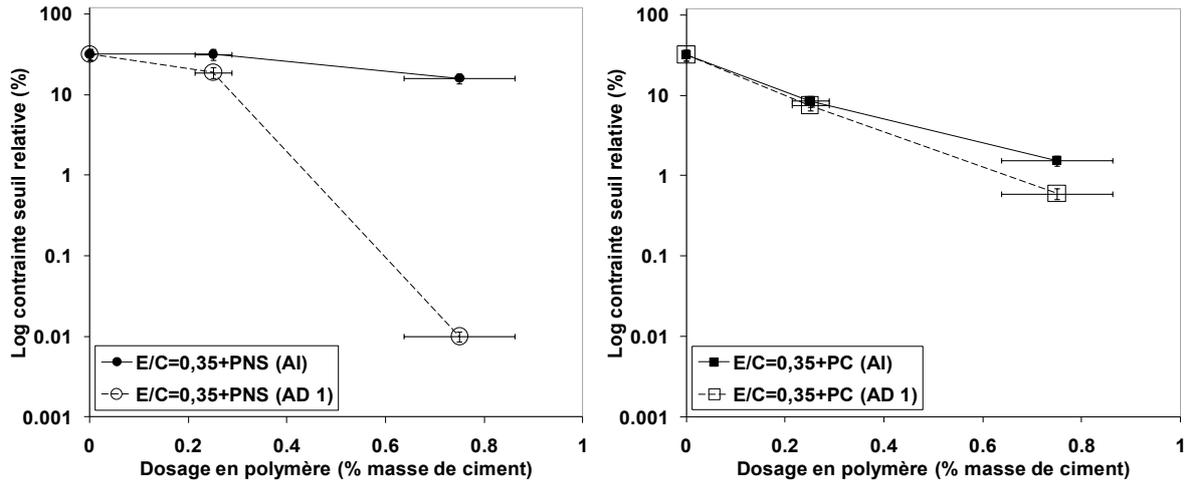


Figure 2.19 – Contrainte seuil en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AI et AD 1 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC).

Nous pouvons voir que, selon mode d'ajout du polymère PNS, la valeur de la contrainte seuil est différente. Lorsque le polymère PNS est ajouté en instantané à un dosage de 0,25%, il n'y a pas de diminution de la contrainte seuil par rapport à la pâte de ciment de référence. A l'inverse, pour le même dosage en PNS ajouté en différé, la contrainte seuil est 1,7 fois plus faible. De la même façon, un écart est observé entre ajout instantané et ajout différé pour le dosage de 0,75% de polymère PNS. Alors que la valeur de la contrainte seuil est quasiment nulle en ajout différé, elle est loin d'être négligeable dans le cas de l'ajout instantané.

En ce qui concerne le polymère PC, nous pouvons voir que le mode d'ajout n'influence que très légèrement, voire pas du tout, la valeur de la contrainte seuil. Nous sommes loin des écarts observés pour le polymère PNS. Quelque soit le mode d'ajout, une forte diminution de la valeur de la contrainte seuil est observée avec un dosage de 0,25% : celle-ci est divisée par un facteur supérieur à 4. Etant donné l'incertitude des mesures, cette chute peut être considérée comme identique pour les deux modes d'ajout. Il en est de même pour le dosage de 0,75% de polymère PC.

2.4.1.2 Importance du mode d'ajout du polymère

La comparaison précédente entre les deux modes d'ajout, instantané et différé, pour deux types de polymère, met bien en évidence l'importance de la procédure de préparation. En effet, il est clair que lorsque certains paramètres et phénomènes doivent être étudiés (dans notre cas, les propriétés rhéologiques), il n'est pas anodin de porter une attention particulière à la façon dont les échantillons à tester sont préparés.

Si nous reprenons le cas du polymère PNS, les résultats peuvent être interprétés différemment selon le mode d'ajout choisi. Il s'agit d'un homopolymère linéaire et, pour ce type de polymère, le mode d'ajout est très important (cf. partie 3.2). Son mécanisme d'action et sa faible taille le conduisent à être coincé dans les premiers produits d'hydratation, s'il est ajouté dans sa totalité en même temps que l'eau de mélange (cf. partie 3.2). Les effets de répulsion électrostatique dus à l'adsorption du polymère PNS sur les particules de ciment (cf. partie 1.6.1.1) sont largement diminués, voire inexistantes (cas du dosage de 0,25%), lorsqu'il est ajouté en instantané. Un ajout en différé apparaît alors être une procédure plus adaptée afin d'éliminer les différents phénomènes qui pourraient nuire à l'analyse des mécanismes d'action réellement mis en jeu et expliquant les effets sur les propriétés rhéologiques (cf. chapitre 3).

A l'inverse, le polymère PC est un copolymère peigne possédant une chaîne principale et de nombreuses chaînes latérales en mouvement dans le fluide interstitiel (cf. partie 1.5.1.4). Sa capacité d'adsorption sur les particules de ciment est beaucoup plus faible que celle du polymère PNS et, grâce à ses chaînes latérales, il crée des effets de répulsion stérique (cf. partie 1.6.1.2). Même si, en ajout instantané, il est possible qu'il soit coincé dans les premiers produits d'hydratation, les chaînes latérales, suffisamment longues, peuvent continuer à assurer leur rôle (cf. partie 3.2).

2.4.1.3 Comparaison entre les protocoles AD 1 et AD 2

Suite aux observations précédentes, le protocole AD 1 est de loin préférable au protocole AI. Une autre procédure de préparation des pâtes de ciment en ajout différé a toutefois été mise au point : il s'agit du protocole AD 2.

La figure 2.20 montre la contrainte seuil relative en fonction du dosage en polymères PNS et PC pour les deux protocoles en ajout différé testés (AD 1 et AD 2). La contrainte seuil relative est obtenue en divisant la contrainte seuil de la pâte de ciment adjuvantée avec un certain dosage en polymère par la contrainte seuil de la pâte de ciment de référence sans polymère.

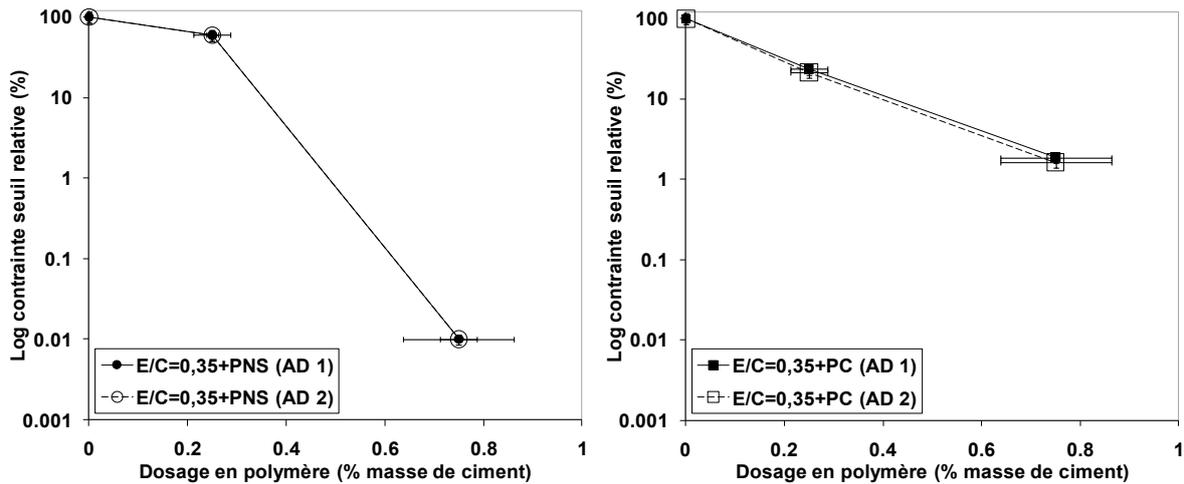


Figure 2.20 – Contrainte seuil relative en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AD 1 et AD 2 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC).

Nous pouvons voir que les deux protocoles en ajout différé testés donnent les mêmes valeurs de contrainte seuil pour les deux polymères. Les 10 min de repos du protocole AD 1 semble ainsi être suffisantes pour empêcher les polymères (dans notre cas, le polymère PNS) d'être intercalés, consommés dans les premiers produits d'hydratation nucléés à la surface des grains de ciment. Cependant, nous choisissons de garder un temps de repos de 20 min afin d'éliminer tout risque et permettre au système d'avoir un état d'équilibre dans lequel le polymère a trouvé sa place, soit adsorbé soit en solution.

2.4.1.4 Protocole définitif de préparation des pâtes de ciment

Alors que les résultats des mesures de rhéologie sont analysés de manière plus approfondie au chapitre 3, les observations précédentes montrent l'importance du mode d'ajout sur l'adsorption du polymère PNS. Une simple comparaison entre ajout instantané et ajout différé permet de mettre en avant la différence de comportement entre les deux polymères, et la nécessité de se placer dans les bonnes et mêmes conditions avant de tirer des conclusions.

Ainsi, afin de pouvoir comparer les systèmes en faisant abstraction de tous les phénomènes intervenant avant l'essai et pouvant perturber l'analyse des effets observés, notamment des interactions entre polymères et produits d'hydratation, le protocole AD 2 est définitivement utilisé pour la détermination des paramètres rhéologiques.

2.4.2 Mesures d'adsorption

Comme dans la partie précédente, les pâtes de ciment sont préparées suivant deux procédures différentes de par le moment d'addition du polymère dans la pâte de ciment : le protocole AI et

le protocole AD 1. Les mesures d'absorption sur des pâtes de ciment préparées suivant ces deux procédures montrent, là aussi, que le choix du mode de préparation des systèmes n'est pas anodin.

2.4.2.1 Comparaison entre les protocoles AI et AD 1

La figure 2.21 représente la fraction de polymère adsorbé en fonction du dosage en polymères PNS et PC pour deux procédures de préparation (AI et AD 1). Les points tracés sont dépendants du rapport E/C utilisé ici et de la concentration en extrait sec des polymères. Une incertitude de 15% est par ailleurs considérée pour chaque point.

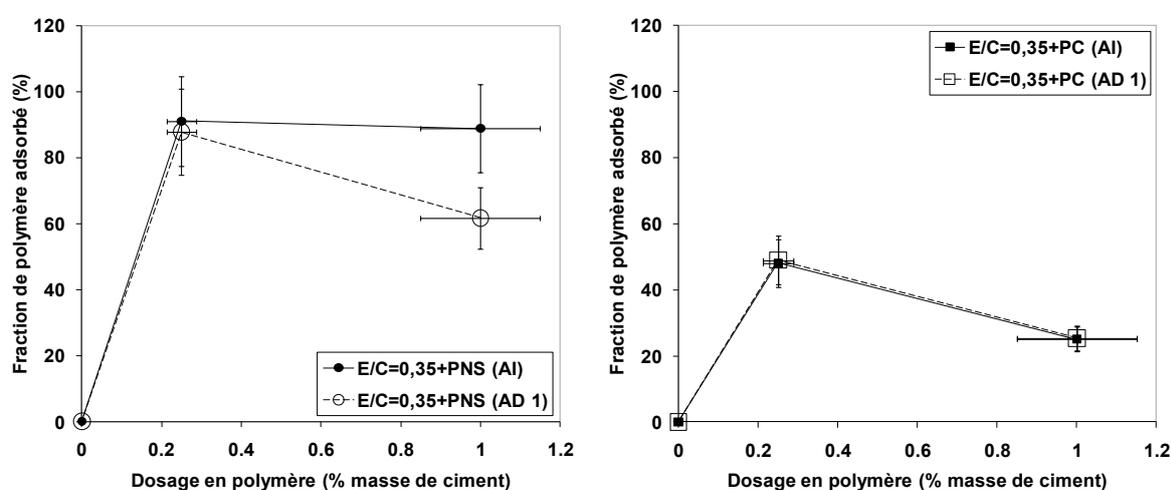


Figure 2.21 – Fraction de polymère adsorbé en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AI et AD 1 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC).

Nous pouvons remarquer là encore que, selon le type de polymère, le protocole de préparation a une influence non négligeable. Pour le polymère PNS, le mode d'ajout instantané conduit à une quantité de polymère adsorbé presque 1,5 fois plus importante pour le dosage de 1%. Pour un dosage plus faible de 0,25%, la différence d'adsorption n'est pas visible. A l'inverse, pour le polymère PC, le mode d'ajout n'a pas d'influence sur l'adsorption pour les deux dosages testés, 0,25% et 1%. Comme évoqué dans la partie 2.4.1.2, ces observations laissent suggérer l'existence de phénomènes d'intercalation du polymère PNS dans les premiers produits d'hydratation. Etant donné la différence de comportement entre les deux polymères, leur structure doit jouer également un rôle important. Ces aspects sont détaillés au chapitre 3.

Ces résultats montrent également qu'il est nécessaire d'étudier une gamme de dosages suffisamment large, identique à celle utilisée pour les mesures de rhéologie, et correspondant le plus souvent à la plage d'utilisation des adjuvants dans le cadre de pratiques industrielles.

2.4.2.2 Protocole définitif de préparation des pâtes de ciment

Alors que les résultats des mesures d'adsorption sont analysés de manière plus approfondie au chapitre 3, les observations précédentes montrent de nouveau que le mode d'ajout instantané peut conduire à une mauvaise interprétation des résultats.

Comme pour les mesures de rhéologie, il est nécessaire d'adopter un protocole de préparation des pâtes de ciment bien défini. Le protocole AD 1 avec une dilution est conservé. Toute association de résultats entre mesures de rhéologie et mesures d'adsorption est alors faite pour un mode de préparation des pâtes de ciment en ajout différé. Les résultats de mesures d'adsorption obtenus en ajout instantané sont toutefois utilisés par la suite afin de mettre en évidence certains phénomènes (cf. partie 3.2.1).

2.4.3 Les autres essais

Nous venons de voir l'importance du mode de préparation des pâtes de ciment et plus particulièrement l'influence du mode d'ajout du polymère sur les courbes d'écoulement, et donc sur la détermination des paramètres rhéologiques, ainsi que sur les mesures d'adsorption. Deux protocoles définitifs de préparation des pâtes de ciment en ajout différé ont été ainsi proposés. En exploitant les courbes d'écoulement et les résultats d'adsorption obtenus pour des pâtes de ciment préparées selon ces protocoles, des mécanismes d'action des polymères PNS et PC sont mis en évidence au chapitre 3. Afin de confirmer ces mécanismes ainsi que les phénomènes mis en jeu, d'autres essais ont été réalisés pendant cette thèse (cf. partie 2.2). Ceux-ci permettent d'illustrer, qualitativement, les conséquences de la présence de polymère sur différentes caractéristiques des pâtes de ciment (contrainte seuil, déformation critique, différence de contraintes normales, produits d'hydratation) et ne servent pas, contrairement aux mesures de rhéologie et d'adsorption obtenues à la suite d'un protocole en ajout différé (cf. parties 2.4.1 et 2.4.2), à comparer de façon quantitative le mode d'action des polymères. De ce fait, les pâtes de ciment sont préparées en ajout instantané pour tous les autres essais.

2.5 Conclusion du chapitre 2

Après la description du matériel et des appareils utilisés, nous avons présenté l'ensemble des protocoles expérimentaux mis au point durant cette thèse, à la fois pour l'étude des polymères PNS et PC (cf. chapitre 3) et pour celle du polymère EA (cf. chapitre 4). Nous avons décrit aussi bien les protocoles de préparation des échantillons que les protocoles d'essai.

Par ailleurs, en ce qui concerne les polymères PNS et PC, à l'aide des mesures de rhéologie et d'adsorption, nous avons mis en évidence l'importance de la procédure de préparation des pâtes de ciment lorsque ces polymères sont étudiés. En effet, pour chacune de ces mesures, les pâtes de ciment ont été préparées suivant deux modes d'ajout du polymère : un ajout instantané et un ajout différé. Suivant le polymère testé, des différences non négligeables, et qui prennent tout leur sens au chapitre 3, ont été observées. Un protocole définitif de préparation des pâtes de ciment en ajout différé a ainsi été proposé afin de pouvoir étudier le mode d'action des polymères PNS et PC.

De plus, nous avons complété ce chapitre par la description des autres procédures expérimentales réalisées avec ces polymères. Même si les mesures de déformation et de seuil d'écoulement, les mesures de différence de contraintes normales et les observations en DRX n'ont été faites que sur des pâtes de ciment préparées avec une addition instantanée de polymère, il était important de présenter leur protocole de préparation et d'essai. En effet, les résultats de ces mesures jouent un rôle important, même si davantage qualitatif que quantitatif, dans la compréhension des phénomènes observés lors des mesures de rhéologie et d'adsorption (cf. chapitre 3).

Nous souhaitons préciser que deux procédures expérimentales supplémentaires sont présentées au chapitre 4. Etant donné le caractère exploratoire de ces méthodes, nous avons jugé qu'il n'était pas adapté de les décrire ici.

2.6 Références du chapitre 2

- [1] NF EN 197-1 - Ciment - Partie 1: composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, 2012.
- [2] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 42 (2012) 937–944.
- [3] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Advances in Colloid and Interface Science*. 94 (2001) 229–236.
- [4] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir*. 25 (2008) 845–855.
- [5] G. Ovarlez, Chap. 2 - Introduction to the rheometry of complex suspensions, in: *Understanding the Rheology of Concrete*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing in Materials, 2012: pp. 23–62.
- [6] A. Ponton, G. Ovarlez, Systèmes évolutifs, *Rhéologie*. 17 (2010) 8–35.

-
- [7] C. Hu, F. de Larrard, T. Sedran, C. Boulay, F. Bosc, F. Deflorenne, Validation of BTRHEOM, the new rheometer for soft-to-fluid concrete, *Materials and Structures*. 29 (1996) 620–631.
- [8] F. De Larrard, T. Sedran, C. Hu, J. Szitkar, M. Joly, F. Derkx, Evolution of the workability of superplasticised concretes: assessment with the BTRHEOM rheometer, in: *Production Methods and Workability of Concrete*, Proceedings of the RILEM International Conference, Glasgow, Scotland, 1996: pp. 377–388.
- [9] Ministère de l'Équipement, du Logement, des Transports et du Tourisme, Centre d'Études Techniques de l'Équipement, Centre d'Études et de Construction de Prototypes, BTRHEOM - Mesure des propriétés rhéologiques des bétons, 2005.
- [10] NF P 18-353 - Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis - Mesure du pourcentage d'air occlus dans un béton frais à l'aéromètre à béton, 1985.
- [11] N. Roussel, P. Coussot, "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow, *Journal of Rheology*. 49 (2005) 705–718.
- [12] G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, *The rheology of fresh concrete*, Pitman Advanced Publishing Program, 1983.
- [13] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*. 25 (1995) 353–364.
- [14] K.-C. Hsu, J.-J. Chiu, S.-D. Chen, Y.-C. Tseng, Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability, *Cement and Concrete Composites*. 21 (1999) 425–430.
- [15] G. Chiocchio, A.E. Paolini, Optimum time for adding superplasticizer to Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 15 (1985) 901–908.
- [16] I. Aiad, S. Abd El-Aleem, H. El-Didamony, Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1839–1843.
- [17] I. Aiad, Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1229–1234.
- [18] A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1231–1239.
- [18] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, et al., Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 153–162.
- [20] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1169–1176.

[21] J.A. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Morissette, J.F. Young, Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 1905–1913.

2.7 Table des illustrations du chapitre 2

Table 2.1 – Composition chimique du ciment étudié.....	64
Figure 2.1 – Structure étirée des polymères étudiés.....	64
Figure 2.2 – Rhéomètre C-VOR Bohlin équipé de la géométrie Vane.....	66
Figure 2.3 – BTRHEOM équipé de la géométrie Vane.....	70
Figure 2.4 – Verre en plastique rempli d’une pâte fraîche de ciment.....	71
Figure 2.5 – Aéromètre à mortiers CONTROLAB.....	72
Figure 2.6 – Essai au mini-cône : piquage du mortier (à gauche) et mortier affaissé (à droite).....	73
Figure 2.7 – Analyseur de carbone organique total TOC V _{CSH} Shimadzu.....	74
Figure 2.8 – Fraction de polymère PC adsorbé en fonction du pourcentage de polymère PC en solution (comparaison entre le protocole avec dilution et sans dilution en Ajout Instantané (AI)).....	76
Figure 2.9 – Diffractomètre D8 Advance Bruker (photo de la documentation Bruker).....	77
Figure 2.10 – Viscosimètre vibrant à onde sinusoïdale SV-10 A&D Company Limited.....	79
Figure 2.11 – Zetasizer Nano S Malvern Instruments relié à un ordinateur.....	80
Figure 2.12 – Blender utilisé pour mélanger les solutions de polymère. Le mélange est placé dans un récipient (gauche) puis les réglages (durée, vitesse) sont effectués (dispositif de droite).....	81
Figure 2.13 – Malaxeur ZK30 ZYKLOS.....	83
Figure 2.14 – Batteur électrique Casino.....	83
Figure 2.15 – Agitateur magnétique Turbo Test Rayneri Groupe VMI.....	84
Figure 2.16 – Centrifugeuse Sigma.....	85
Figure 2.17 – Viscosité instantanée en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence sans polymère et deux pâtes contenant 0,25% et 0,75% de polymère PNS (gauche : protocole AI, droite : protocole AD 1).....	88
Figure 2.18 – Viscosité instantanée en fonction de la vitesse de cisaillement pour la pâte de ciment de référence sans polymère et deux pâtes contenant 0,25% et 0,75% de polymère PC (gauche : protocole AI, droite : protocole AD 1).....	88

Figure 2.19 – Contrainte seuil en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AI et AD 1 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC). 89

Figure 2.20 – Contrainte seuil relative en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AD 1 et AD 2 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC). 91

Figure 2.21 – Fraction de polymère adsorbé en fonction du dosage en polymère pour les protocoles AI et AD 1 (gauche : polymère PNS, droite : polymère PC)..... 92

Chapitre 3

Polymères adsorbants et viscosité des pâtes de ciment

Chapitre 3 – Polymères adsorbants et viscosité des pâtes de ciment

Les conséquences d'un changement dans la formulation sur le comportement en écoulement d'un matériau cimentaire sont généralement quantifiées en termes de variations de la contrainte seuil, c'est-à-dire les variations de la contrainte minimale à appliquer pour initier l'écoulement. Les essais de l'affaissement ou de l'étalement, largement utilisés, permettent de mesurer un changement de cette contrainte seuil [1] [2] [3] [4]. Même si les matériaux cimentaires ne sont pas seulement des fluides à seuil [5] [6], la contrainte seuil reste le paramètre le plus pertinent pour décrire la capacité d'un matériau à remplir un coffrage ou un moule sous l'effet de son propre poids [7], d'autant plus qu'il est possible de contrôler sa valeur, de façon industrielle, par l'emploi de superplastifiants.

Les tendances actuelles concernant la formulation des bétons à hautes performances et à faibles impacts environnementaux ont été abordées au chapitre 1. Elles montrent que le rapport massique eau sur ciment des bétons modernes diminue progressivement [8], et donc que la fraction volumique solide est de plus en plus élevée. La porosité du matériau à l'état durci est ainsi réduite et les propriétés mécaniques et de durabilité améliorées [9]. Par ailleurs, la diminution de la porosité rend souvent possible la substitution du clinker Portland par des liants alternatifs tout en maintenant les performances du béton durci [10]. Cependant, l'augmentation de la fraction volumique solide a de lourdes conséquences sur la fluidité de ces nouveaux bétons, et notamment leur viscosité, et les compagnons sur les sites de construction se plaignent souvent de leur caractère collant. Il semblerait en fait que la contrainte supplémentaire nécessaire pour vibrer et mettre en place ces matériaux n'ait rien à voir avec la contrainte seuil, mais, étant donné qu'elle augmente avec la vitesse de cisaillement appliquée, soit plutôt corrélée à une forme de dissipation visqueuse de l'énergie lors de l'écoulement. Ainsi, d'un point de vue pratique, la question de la diminution de la dissipation visqueuse de ces nouveaux bétons est alors inévitable.

Une diminution de la viscosité suite à l'ajout de polymères adsorbants de type plastifiants ou superplastifiants, est parfois mesurée dans la littérature [11] [12] [13] [14] [15]. Ceci peut être *a priori* surprenant puisque, en première approximation, ces molécules, connues pour modifier le

réseau des interactions colloïdales entre les grains de ciment, devraient seulement diminuer la contrainte seuil et ne pas affecter la dissipation visqueuse. En effet, comme décrit au chapitre 1, en s'adsorbant à la surface des grains de ciment, elles créent des effets de répulsion stérique et électrostatique et modifient ainsi l'intensité des interactions colloïdales entre les grains de ciment, et donc la contribution colloïdale à la viscosité macroscopique. Par contre, pour des vitesses de cisaillement élevées pour lesquelles les interactions colloïdales sont négligeables, la viscosité des pâtes de ciment est censée, en théorie, ne dépendre que de la dissipation hydrodynamique dans le fluide interstitiel et ne devrait donc pas être modifiée par la présence de superplastifiants. Cependant, il est maintenant accepté, dans le domaine des suspensions concentrées de particules colloïdales [16], que la floculation des particules, qui trouve son origine dans des interactions colloïdales attractives, peut avoir une influence importante sur la dissipation visqueuse en modifiant la microstructure de la suspension et la façon dont le cisaillement se concentre entre les floccs. De ce fait, en changeant l'état de floculation de la pâte de ciment, les polymères adsorbants devraient être capables de réduire à la fois la contrainte seuil et la dissipation visqueuse.

Ce chapitre a pour but d'améliorer la compréhension des mécanismes physiques à l'origine des effets décrits ci-dessus. En utilisant différentes techniques expérimentales, nous montrons d'abord comment les polymères, en s'adsorbant à la surface des grains de ciment, peuvent modifier les produits d'hydratation, la contribution des contacts frictionnels et l'intensité des interactions colloïdales. Nous présentons ensuite les différents paramètres pouvant affecter la viscosité macroscopique des pâtes de ciment. Nos résultats suggèrent que les polymères adsorbants modifient les interactions visqueuses hydrodynamiques et que la diminution de la viscosité macroscopique n'est pas seulement due à la baisse de la contrainte seuil. Nous proposons enfin un mode d'action de ces polymères expliquant le changement de viscosité mesuré.

3.1 Adsorption des polymères à la surface des grains

Les pâtes de ciment étudiées ici sont préparées avec un ajout différé de polymère et une dilution (protocole AD 1, cf. parties 2.3.1, 2.3.3.2.2 et 2.4.2). Alors que dans le chapitre 2 seuls quelques résultats expérimentaux sont reportés afin de mettre en évidence l'importance du protocole de préparation des pâtes de ciment, nous montrons ici les isothermes d'adsorption obtenues pour les deux polymères testés en ajout différé.

3.1.1 Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux d'adsorption pour les polymères PNS et PC sont représentés sur la figure 3.1. Le pourcentage de polymère adsorbé est tracé en fonction du pourcentage de polymère restant dans la solution interstitielle (cf. équations (2.2) et (2.3)). Les points de la figure 3.1 sont dépendants du rapport E/C utilisé (E/C=0,35) et de la teneur en extrait sec du polymère (0,30% pour le polymère PNS et 0,28% pour le polymère PC, cf. partie 2.1). Une incertitude de 15% est estimée pour chaque point à partir de l'écart-type déterminé expérimentalement.

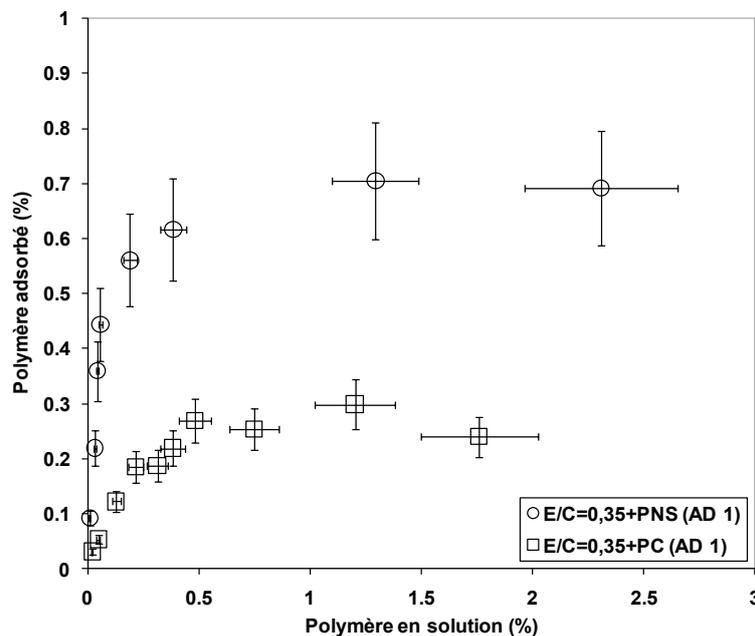


Figure 3.1 – Isothermes d'adsorption pour les polymères PNS et PC en ajout différencié (protocole AD 1) déterminées avec l'analyseur de COT (dosages testés pour PNS : 0,1, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 1, 2 et 3%, dosages testés pour PC : 0,05, 0,10, 0,25, 0,4, 0,5, 0,6, 0,75, 1, 1,5 et 2%, dosages exprimés en % de la masse de ciment).

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement peuvent être correctement représentées par le modèle de Langmuir [17] [18]. L'approche de Langmuir est une approche cinétique, initialement développée pour l'adsorption de molécules de gaz sur un solide. Elle se limite à une adsorption mono-moléculaire, et est valable pour des conditions d'équilibre où la vitesse d'adsorption des molécules est égale à leur vitesse de désorption. Elle considère, par ailleurs, qu'une surface possède un nombre fini de sites d'adsorption. La quantité de molécules adsorbées à l'équilibre peut alors s'écrire selon l'équation suivante [17] :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_M K_L C_E}{1 + K_L C_E} \quad (3.1)$$

où Γ est la quantité de molécules adsorbées à la surface des particules (en g/g ou g/m² ou mol/g), Γ_M est la quantité maximale de molécules adsorbées à la surface des particules (en g/g ou g/m² ou mol/g), K_L est la constante de l'isotherme de Langmuir (en l/g ou l/mol), et C_E est la concentration de molécules en solution (g/l ou g/mol).

Les figures 3.2 et 3.3 représentent les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement et les isothermes de Langmuir pour chacun des polymères. La quantité de polymère adsorbé exprimée en g/kg de ciment est tracée en fonction de la quantité de polymère en solution exprimée en g/l. Les points des figures 3.2 et 3.3, contrairement à ceux de la figure 3.1, sont indépendants du rapport E/C et de la teneur en extrait sec du polymère. De cette façon, il est possible, grâce au modèle de Langmuir, de déterminer deux paramètres caractéristiques du polymère et indépendants du système, à savoir la quantité maximale de polymère adsorbé Γ_M et la constante d'adsorption K_L .

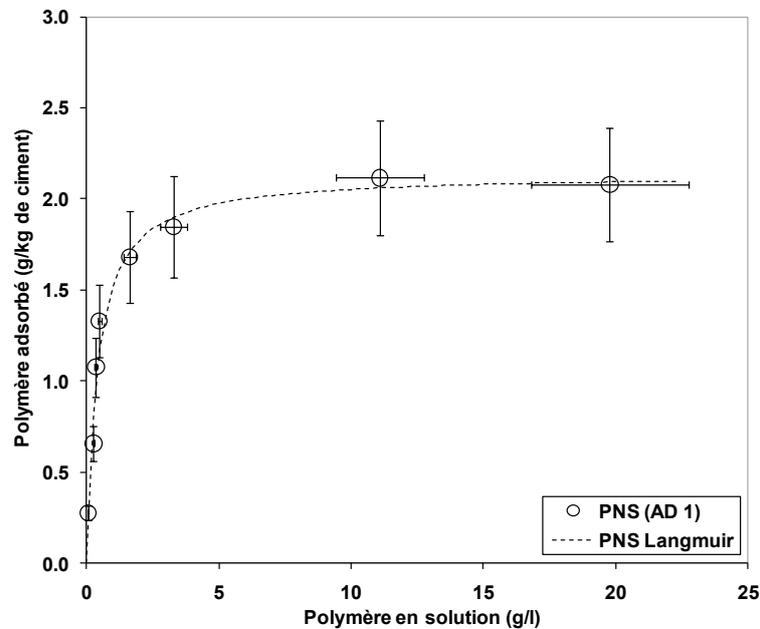


Figure 3.2 – Isothermes d'absorption pour le polymère PNS : valeurs expérimentales en ajout différenciel (protocole AD 1) déterminées avec l'analyseur de COT et valeurs théoriques d'après le modèle de Langmuir.

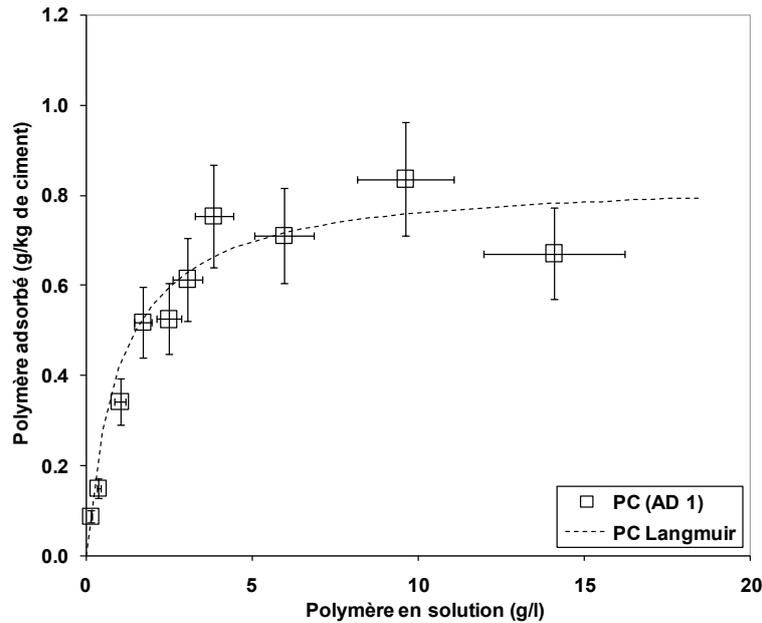


Figure 3.3 – Isothermes d'absorption pour le polymère PC : valeurs expérimentales en ajout différencié (protocole AD 1) déterminées avec l'analyseur de COT et valeurs théoriques d'après le modèle de Langmuir.

Nous pouvons remarquer que les deux polymères PNS et PC présentent des isothermes d'adsorption d'allure identique mais qui, d'un point de vue quantitatif, sont bien différentes.

En ce qui concerne la forme, trois parties peuvent être distinguées :

- 1^{ère} partie (variation linéaire) : pour de faibles dosages en polymère initialement introduit, la quantité de polymère adsorbé augmente de façon proportionnelle à la quantité de polymère présent en solution. Les surfaces des grains sont faiblement recouvertes de polymère, ce qui laisse ainsi de nombreux sites d'adsorption libres. La pente de la droite représente, en théorie, l'affinité du polymère pour la surface.
- 2^{ème} partie (variation non linéaire) : à partir d'un certain dosage en polymère initialement introduit, la quantité de polymère adsorbé n'est plus proportionnelle à la quantité en solution. De plus en plus de surfaces sont recouvertes de polymère, et donc moins de sites d'adsorption sont disponibles, ce qui entraîne une diminution progressive de la quantité de polymère adsorbé.
- 3^{ème} partie (stabilisation/plateau) : pour des dosages plus élevés en polymère initialement introduit, la quantité de polymère adsorbé augmente très lentement puis se stabilise. Il reste peu de sites d'adsorption disponibles qui peuvent être difficiles d'accès. La présence d'un plateau peut s'expliquer soit par l'absence de sites d'adsorption disponibles, soit par un équilibre entre les réactions d'adsorption et de désorption [17] [19]. La couverture des surfaces des particules par le polymère atteint ici son maximum.

D'un point de vue quantitatif, les molécules testées ne présentent pas la même capacité d'adsorption. La table 3.1 reprend les valeurs des paramètres Γ_M et K_L déterminées avec le modèle de Langmuir.

	PNS	PC
Γ_M (g/kg)	2,14	0,84
K_L (l/g)	2,45	0,99

Table 3.1 – Valeurs de Γ_M et K_L pour les deux polymères PNS et PC.

Le polymère PNS a une capacité d'adsorption beaucoup plus importante que le polymère PC. La valeur de la constante de Langmuir ($K_L = 2,45$ g/l) et la pente plus raide de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption (cf. figures 3.2 et 3.3) montrent que son affinité avec les particules de ciment est plus forte. Par ailleurs, la quantité maximale de polymère PNS adsorbé est presque trois fois plus élevée que celle du polymère PC. Cependant, bien que le polymère PNS présente une meilleure adsorption, il est nécessaire d'ajouter un dosage plus élevé afin d'atteindre le plateau et donc couvrir la totalité des surfaces des particules de ciment. La saturation est atteinte pour un dosage commercial de 1,5% de la masse de ciment pour le polymère PNS et 0,75% de la masse de ciment pour le polymère PC. Ces dosages correspondent respectivement, en produit pur, à 0,45% et 0,21% de la masse de ciment.

Les différences observées au niveau de l'adsorption trouvent leur origine dans la structure moléculaire de ces deux polymères et dans la conformation que ceux-ci adoptent à la surface des grains de ciment.

3.1.2 Structure du polymère et adsorption

Les polymères testés ont été présentés dans la partie 2.1. Du fait de l'appartenance de ces polymères à des familles différentes, l'analyse quantitative des résultats précédents s'avère être délicate. Cependant, de nombreuses études dans la littérature reportent une corrélation entre adsorption et structure d'un polymère allant dans le sens des résultats observés.

Dans [20], Lewis *et al.* étudient les effets de polymères de structure différente sur les propriétés rhéologiques de pâtes de ciment concentrées. Des résultats de mesures d'adsorption réalisées avec un analyseur de COT montrent que le polymère de type polynaphtalène sulfonate s'adsorbe davantage sur des particules de ciment Portland blanc que les polymères de dernière génération de type polycarboxylates à base d'ester et d'acide acrylique. La valeur maximale d'adsorption au plateau pour le polynaphtalène sulfonate testé peut être jusqu'à quatre fois plus élevée que celle

d'un polycarboxylate. Par ailleurs, des différences d'adsorption entre les polycarboxylates de paramètres moléculaires différents sont également observées. Les auteurs suggèrent que, suivant la structure du polymère, la configuration de celui-ci à la surface des grains de ciment varie. Le polynaphtalène sulfonate s'adsorbe en couche dense (valeur élevée de l'adsorption au plateau) de faible épaisseur, à l'inverse des polycarboxylates qui s'adsorbent moins mais, du fait de la présence de chaînes latérales, forment une couche de plus grande épaisseur. Pour les polymères peignes, contenant moins de groupes ioniques, la masse molaire et la densité de greffage sont les paramètres les plus importants gouvernant les propriétés des couches adsorbées. L'adsorption des polymères est fortement dépendante de leur structure et notamment du nombre de groupes anioniques de leur chaîne principale.

Dans [21], Plank *et al.* montrent que la quantité de superplastifiants adsorbés est fortement corrélée avec la mesure d'un potentiel zêta positif. Parmi les molécules testées, les polycondensats de naphtalène et mélamine sulfonés présentent une capacité d'adsorption beaucoup plus forte que les polycarboxylates : un facteur 4 est observé. Cette différence d'adsorption trouve notamment son origine dans la structure moléculaire des polymères. Les polycondensats ont une densité de charges anioniques beaucoup plus élevée que les polycarboxylates (jusqu'à quatre fois plus élevée en fonction du type de polymère). Ce lien entre adsorption et densité de charges anioniques est également observé au sein même de la famille des polycarboxylates.

Dans [22], Flatt reporte également le rôle dominant de la densité de charge anionique sur l'adsorption pour les polymères de type polycarboxylates. Il reprend certains résultats obtenus par Regnaud *et al.* [23] et Winnefeld *et al.* [24], et montre ainsi l'existence d'une valeur critique du rapport C/E (*i.e.* rapport entre les groupes carboxyle et ester) de l'ordre de 2 en dessous de laquelle l'adsorption chute fortement. Plus le nombre de groupes anioniques est faible (*i.e.* C/E faible), moins le polymère s'adsorbe. Par ailleurs, la longueur des chaînes latérales ne semble pas être un facteur déterminant pour l'adsorption des polycarboxylates.

Dans [25], Zingg *et al.* montrent que des polymères de type polycarboxylates s'adsorbent sur des surfaces chargées positivement. Il fait cependant une distinction entre les phases silicates et l'ettringite où, dans le premier cas, les polymères s'adsorbent sur la couche d'ions calcium entourant les grains et, dans le deuxième cas, directement sur les grains de ciment. Un autre résultat intéressant concerne la différence d'adsorption en fonction de la structure des polycarboxylates. Parmi ceux testés, celui ayant la densité de charges anioniques la plus faible s'adsorbe difficilement. Par ailleurs, dans le cas où les polymères ont la même densité de chaînes latérales, leur longueur ne semble pas avoir d'influence sur l'adsorption.

Dans [26], Zingg *et al.* étudient l'influence de la structure moléculaire de polycarboxylates sur leurs interactions avec différents types de ciment. Les mêmes polymères que dans [25] sont utilisés. De nouveau, une adsorption presque négligeable du polymère de faible densité de charges et de densité et longueur de chaînes latérales élevées est reportée. Les auteurs montrent que la fluidité d'une pâte de ciment dépend de la densité de charges anioniques des polymères de type polycarboxylates utilisés. C'est un paramètre important qui contrôle leur adsorption et donc l'intensité de la répulsion électrostatique et stérique. La longueur des chaînes latérales n'a, par contre, qu'une influence mineure.

Nous pouvons ainsi retenir que la capacité d'adsorption des polymères PNS et PC dépend fortement de leur structure et notamment de la densité des groupes anioniques. Dans la partie suivante, nous allons voir pourquoi et comment les polymères s'adsorbent à la surface des grains de ciment.

3.1.3 Conformation du polymère et adsorption

Il est possible de distinguer deux modes d'adsorption [27] [28] :

- Dans un premier mode, le polymère est en contact avec la surface de la particule seulement par l'intermédiaire de l'une de ses extrémités. La conformation du polymère et l'épaisseur de la couche adsorbée dépendent de la quantité de polymère adsorbé. En effet, en fonction de sa concentration (plus ou moins diluée), les molécules de polymère sont plus ou moins étirées (cf. figure 3.4).
- Dans un deuxième modèle, le polymère se lie à la surface de la particule par l'intermédiaire de nombreux points d'attaches. Ceci est rendu possible grâce aux interactions entre les nombreuses fonctions présentes sur la chaîne principale du polymère et la surface de la particule et, notamment, grâce à la différence de charge. L'extrémité du polymère et les segments non adsorbés peuvent alors s'étendre dans la solution (cf. figure 3.5).

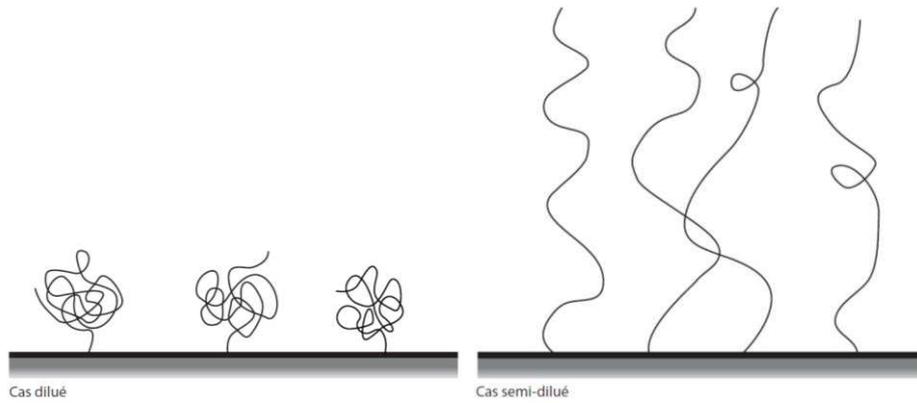


Figure 3.4 – Représentation schématique d'un polymère adsorbé à la surface d'une particule par l'intermédiaire d'un seul point d'attache (polymères greffés).

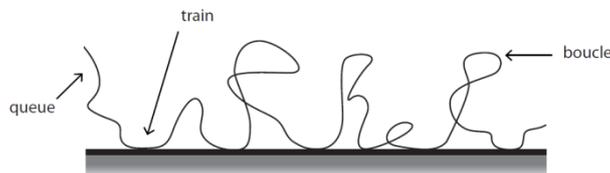


Figure 3.5 – Représentation schématique d'un polymère adsorbé à la surface d'une particule : modèle « train et boucle » (les segments attachés à la surface forment les trains et sont séparés par des boucles ; la queue est la fin du polymère).

Le premier modèle est principalement associé aux polymères ayant une très forte affinité avec les surfaces, comme les polymères greffés, et n'est pas considéré comme étant le mode d'adsorption prédominant pour les polymères testés dans cette étude. Par contre, le deuxième modèle d'adsorption s'applique aux polymères PNS et PC, tous les deux anioniques [27].

Nous rappelons que, dans le cas des polymères peignes, c'est-à-dire possédant des chaînes latérales non ioniques, une fois adsorbés à la surface des grains, la conformation adoptée va dépendre des paramètres moléculaires, c'est-à-dire du nombre de monomères dans chaque chaîne latérale P , du nombre de chaînes latérales n et du nombre de monomères dans la chaîne principale N [22] [29] (cf. partie 1.5.1.5).

3.2 Influence des polymères sur les produits d'hydratation

Nous avons conclu au chapitre 2 que l'ajout différé était plus adapté pour notre étude puisque l'ajout instantané pouvait potentiellement conduire à des interactions entre polymères et produits d'hydratation.

Cependant, dans cette partie, nous revenons sur les résultats d'adsorption obtenus pour un mode d'ajout instantané (cf. partie 2.3.3.2.1). Nous souhaitons mettre en évidence les interactions entre particules de ciment et molécules de polymère lors de l'hydratation. Pour cela, nous présentons l'ensemble des résultats des mesures d'adsorption pour les deux modes d'ajout, instantané et différé, et pour les deux polymères, PNS et PC et, contrairement au chapitre 2, nous en faisons ici l'analyse. Celle-ci est, par ailleurs, complétée par des observations réalisées en DRX.

3.2.1 Mesures d'adsorption

Les résultats expérimentaux d'adsorption pour les polymères PNS et PC pour les deux procédures d'ajout sont représentés sur les figures 3.6 et 3.7. La quantité de polymère adsorbé exprimée en g/kg de ciment est tracée en fonction de la quantité de polymère en solution exprimée en g/l (cf. figures 3.2 et 3.3).

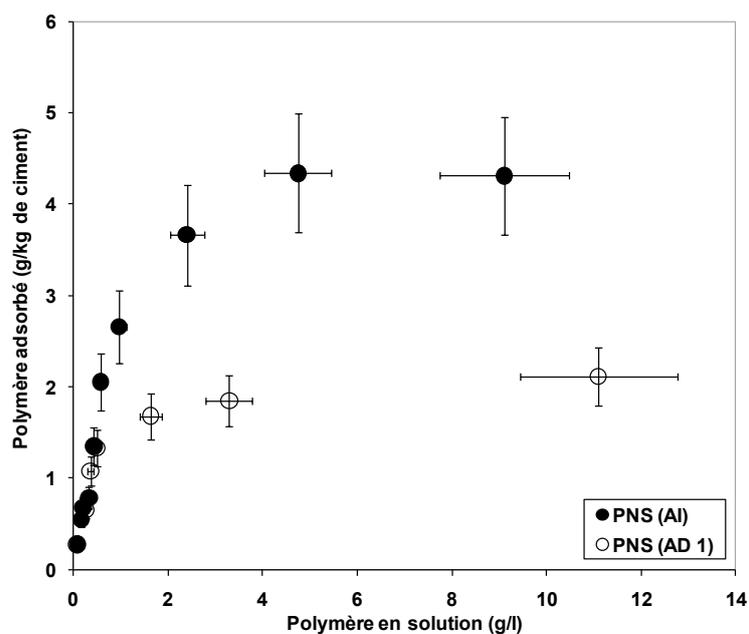


Figure 3.6 – Isothermes d'absorption pour le polymère PNS déterminées avec l'analyseur de COT : comparaison entre ajout instantané (protocole AI) et ajout différé (protocole AD 1).

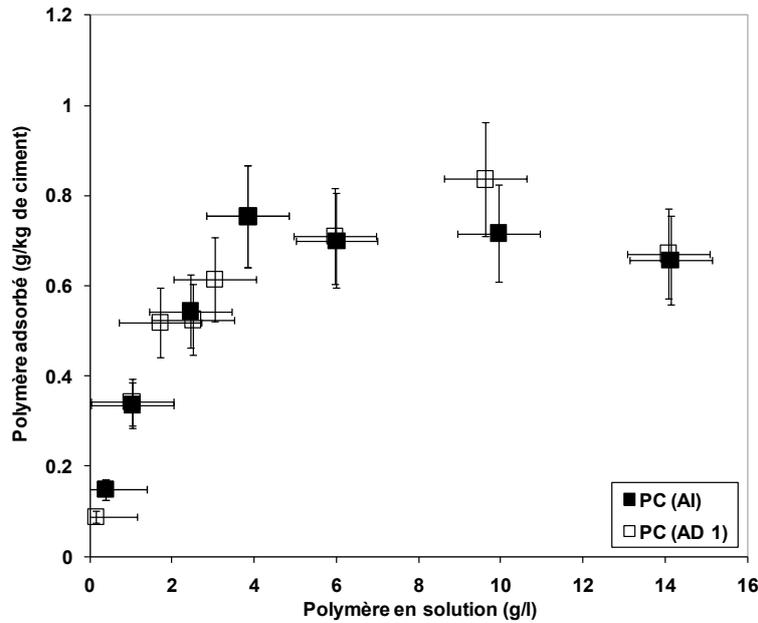


Figure 3.7 – Isothermes d'adsorption pour le polymère PC déterminées avec l'analyseur de COT : comparaison entre ajout instantané (protocole AI) et ajout différé (protocole AD 1).

Pour le polymère PNS, la différence de comportement entre l'ajout instantané et l'ajout différé est clairement visible : un facteur supérieur à 2 est observé une fois le plateau atteint. Pour le polymère PC, comme déjà observé au chapitre 2 pour deux dosages, les isothermes d'adsorption en ajout instantané et différé sont similaires. Le mode d'ajout n'a donc pas d'influence, ou du moins une influence mineure, sur sa capacité d'adsorption. Il est important de préciser que ce comportement dépend du type de polymère testé et ne peut pas être généralisé à l'ensemble des polycarboxylates.

Ces résultats se rapprochent de ceux de Lewis *et al.* présentés dans [20]. Les auteurs mesurent l'adsorption d'un polymère de type polynaphtalène sulfonate sur des particules de ciment Portland blanc et son adsorption sur des particules de silicate bicalcique β synthétique. Ils relèvent également un facteur 2 dont l'origine est attribuée à la forte réactivité du ciment Portland blanc qui, du fait de la présence d'aluminates tricalciques (C_3A), adsorbe davantage de polymère. A l'inverse, aucun changement n'est observé au niveau de l'adsorption du polymère de type polycarboxylate testé.

Dans [30], Plank et Hirsh reportent également une différence d'adsorption importante entre l'ajout instantané et l'ajout différé pour les polycondensats testés : ils s'adsorbent deux fois moins en ajout différé. Ils montrent également, comme c'est le cas ici avec le polymère PC, que le mode d'addition n'a pas d'influence sur les polycarboxylates testés.

La comparaison des mesures d'adsorption entre l'ajout instantané et l'ajout différé met en évidence l'existence de mécanismes venant perturber l'adsorption du polymère PNS lorsque celui-ci est ajouté en instantané. Nous nous attachons à expliquer cet aspect dans les paragraphes suivants.

Dans le domaine des matériaux cimentaires, les réactions d'hydratation peuvent perturber le comportement des suspensions. Il est alors devenu primordial de comprendre comment la chimie du ciment peut influencer la fluidité des matériaux cimentaires. De nombreuses études reportent ainsi l'existence d'incompatibilités entre polymères et ciments, et d'interactions chimiques entre polymères adsorbants et particules de ciment lors de la formation des premiers produits d'hydratation [25] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38]. Alors que l'efficacité d'un polymère est fortement corrélée à sa capacité d'adsorption sur les particules de ciment [39] [40] [41], nous souhaitons nous focaliser ici sur les phénomènes susceptibles d'expliquer les différences observées lors des mesures à l'analyseur de COT. Nous cherchons à comprendre pourquoi le polymère PNS s'adsorbe davantage lorsqu'il est ajouté en instantané et pourquoi le polymère PC se comporte de la même façon quelque soit le mode d'ajout. Pour cela, nous allons nous appuyer sur la littérature en reprenant les résultats de certains articles scientifiques.

L'influence du moment d'addition des polymères sur les propriétés des pâtes de ciment à l'état frais, et notamment sur l'adsorption, a été l'objet de diverses études. Dans [42], Uchikawa *et al.* mesurent l'adsorption selon les deux modes d'ajout pour quatre adjuvants différents. Ils montrent ainsi qu'un polymère de type polynaphtalène sulfonate s'adsorbe beaucoup moins lors d'une addition différée. A l'inverse, pour un polymère de type polycarboxylate, la différence d'adsorption entre les deux modes d'ajout est très faible. Ils expliquent cela notamment par la réduction importante, en ajout différé, de l'adsorption du polynaphtalène sulfonate sur la phase C₃A, alors que celle-ci reste inchangée pour le polycarboxylate. Ces résultats sont ensuite repris par Henehara *et al.* dans [43] pour une étude sur les interactions entre ciment et adjuvant puis par Hsu *et al.* dans [44]. Ces derniers, comme Chiochio *et al.* dans [45], évaluent l'influence du temps d'ajout d'un polymère de type polynaphtalène sulfonate sur la fluidité des bétons, notamment sur l'adsorption de ce polymère sur les particules de ciment, et définissent ainsi le moment d'addition optimal du polymère. Des travaux similaires sont également réalisés par Aiad *et al.* [46] [47].

Il est maintenant intéressant de se pencher plus précisément sur ce qui se passe au niveau de la formation des premiers hydrates lorsque des polymères sont présents.

Dans [32], Jolicoeur *et al.* reportent les principaux effets physico-chimiques impliqués lors de l'hydratation des pâtes de ciment en présence d'adjuvants. Les auteurs montrent que, durant les

premiers instants de l'hydratation, l'adsorption de molécules organiques de type polynaphthalènes sulfonates à l'interface solide/solution peut empêcher la nucléation et la croissance des hydrates. Pendant la période dormante, ces molécules sont consommées par adsorption sur les particules d'hydrates nucléés et par intercalation dans les phases d'hydrates déjà formées. Ainsi, à cause de cette intercalation, la morphologie des phases hydratées peut changer et des phases organo-minérales peuvent apparaître. Pendant la période d'accélération, alors que le polymère a été entièrement consommé, celui-ci joue un rôle mineur dans le processus d'hydratation.

Dans [33], Flatt *et al.* insistent sur l'importance de faire la distinction entre la consommation et l'adsorption de polymère afin d'interpréter correctement les données expérimentales. Les auteurs proposent trois « positions » du polymère lors des premières réactions chimiques d'hydratation. Une première partie est consommée, notamment pendant la formation des phases aluminates et des C-S-H, par intercalation, co-précipitation ou micellisation. Il se forme alors une phase organo-minérale autour des particules de ciment. Une seconde partie est adsorbée à la surface des particules de ciment et aide ainsi à disperser le système. Si la quantité de polymère ajoutée initialement est suffisante, une dernière partie n'est ni consommée ni adsorbée et reste dans la phase aqueuse. Un polymère est alors efficace si la quantité disponible pour s'adsorber à la surface des grains de ciment est suffisante pour permettre l'apparition d'une couche stérique empêchant l'agglomération des particules. Ils évoquent également la différence de comportement en fonction de la nature du polymère, aspect que nous pouvons observer ici pour nos deux polymères PNS et PC. Alors que l'intercalation est favorable pour certains polymères linéaires, les polymères peignes contenant des chaînes latérales sont moins sensibles aux réactions d'hydratation et la dispersion apparaît presque indépendamment du dosage. Par ailleurs, comme c'est le cas avec les polymères testés ici, ils font la distinction entre une addition instantanée et une addition différée et montrent que l'ajout en différé peut réduire la consommation de polymères linéaires, alors que pour les polymères peignes le moment d'addition a beaucoup moins d'influence.

Dans [30], Plank et Hirsh font également la distinction entre l'adsorption et l'absorption des superplastifiants sur l'ettringite. Ils montrent la différence de comportement entre des polycondensats et des polycarboxylates suivant le mode d'ajout utilisé. Alors que l'adsorption des polycarboxylates sur l'ettringite est indépendante du temps d'addition, les polycondensats peuvent être en partie consommés lors de la formation de l'ettringite.

Plus récemment dans [36], Giraudeau *et al.* étudient le phénomène d'intercalation de polymères adsorbants de type polycarboxylates avec la phase AFm, produit de l'hydratation du C₃A (cf.

partie 1.4.2). Ils montrent que de tels polymères, piégés dans les cristallites d'AFm, forment une phase organo-minérale et ne peuvent donc plus jouer leur rôle d'agents dispersants. Ils proposent également un modèle dérivé de celui de Gay et Raphaël [48] permettant de prédire la conformation des polymères dans le cas de la formation de cette phase.

Afin de confirmer l'existence d'interactions entre les polymères et les particules de ciment, des analyses par DRX sont réalisées.

3.2.2 Mesures de DRX

Les analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées sur des échantillons de poudre de pâtes de ciment préalablement lyophilisées puis broyées (cf. partie 2.2.6.1). Ces pâtes de ciment ont été préparées avec un ajout instantané de polymère (protocole AI, cf. parties 2.3.3.2.1 et 2.4.3), afin de mettre en évidence la présence ou l'absence de certains produits d'hydratation en fonction du polymère testé.

Les diffractogrammes obtenus après 30 min d'hydratation pour la pâte de ciment de référence sans polymère et des pâtes contenant 0,20% et 0,75% de polymère PNS ou PC sont représentés sur les figures 3.8 et 3.9. La figure 3.10 reprend les résultats pour la pâte de référence et les pâtes contenant 0,75% de polymère PNS ou PC et montre, en plus, le nom des phases associées aux principaux pics de diffraction. Pour chacun des diffractogrammes, l'intensité est tracée en fonction de l'angle 2θ . Seuls les pics pour des angles compris entre 8 et 20° sont montrés ici.

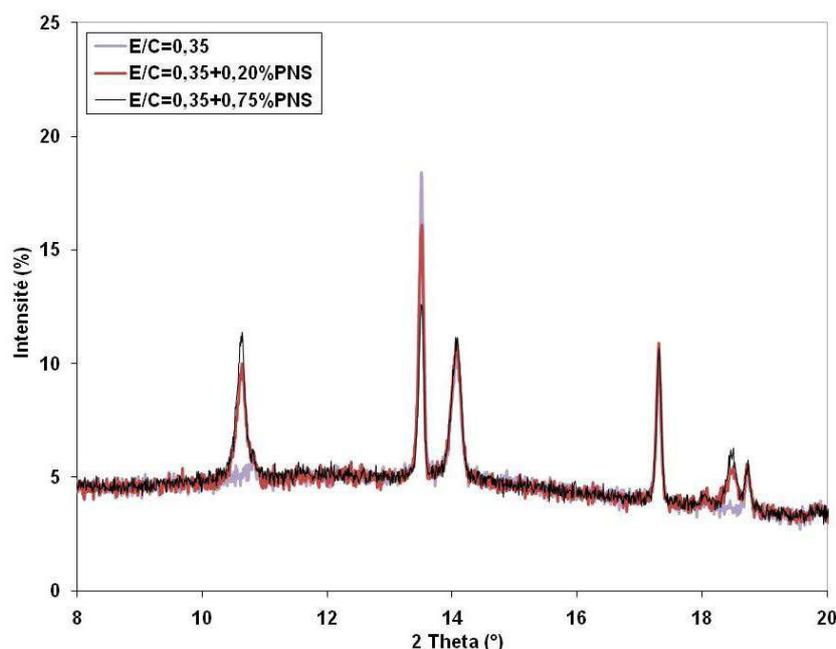


Figure 3.8 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d'hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,20% et 0,75% de polymère PNS ajouté en instantané.

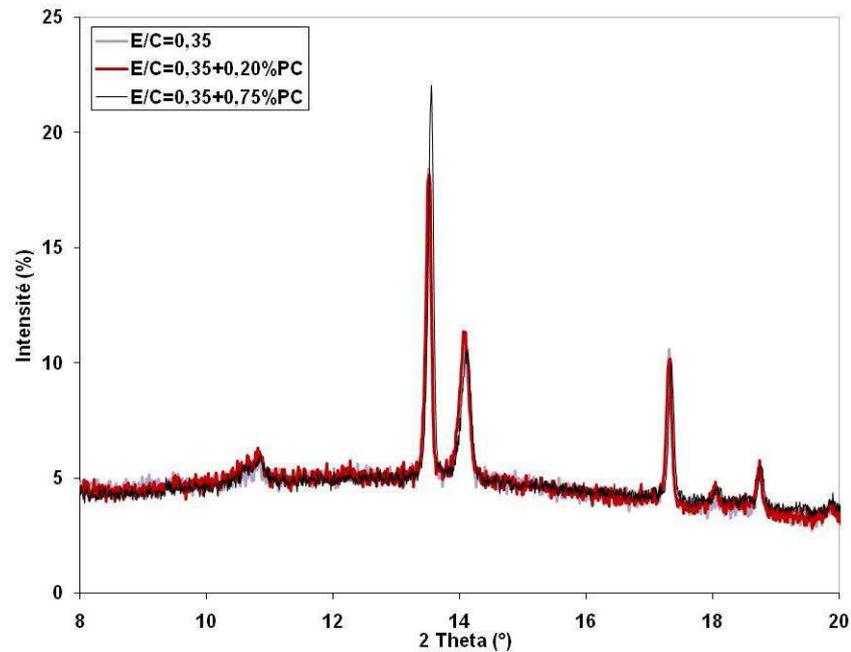


Figure 3.9 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d'hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,20% et 0,75% de polymère PC ajouté en instantané.

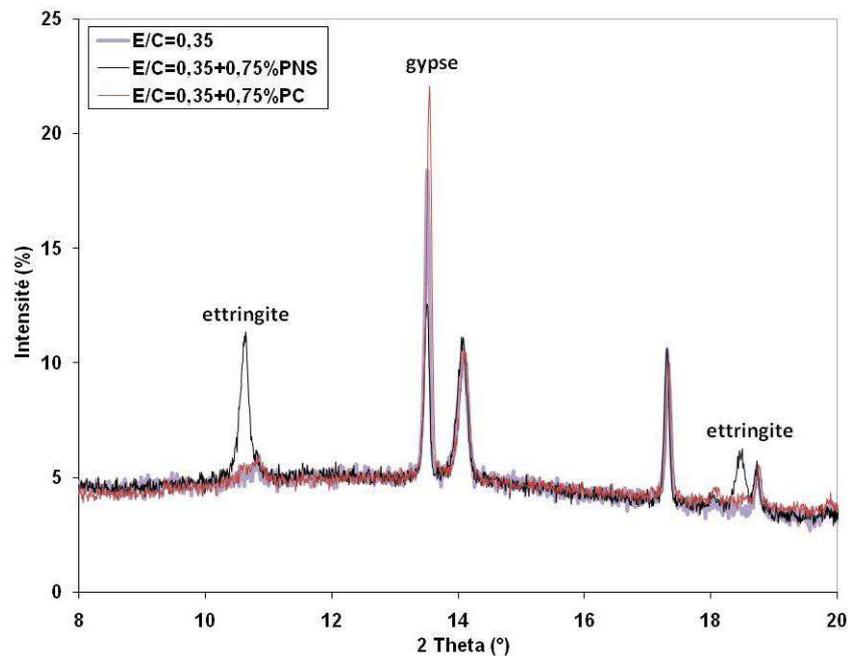


Figure 3.10 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d'hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,75% de polymère PNS ou PC ajouté en instantané.

Ces résultats mettent en évidence la présence de certaines phases minérales dans le cas des pâtes de ciment préparées avec le polymère PNS. Alors que pour les pâtes de ciment contenant le polymère PC aucun changement majeur des pics de diffraction n'apparaît par rapport à la pâte de référence, nous pouvons noter la présence de deux pics supplémentaires dans le cas des pâtes

de ciment contenant le polymère PNS : un pic pour $2\theta \approx 10,6^\circ$ et un pic pour $2\theta \approx 18,4^\circ$. L'intensité de ces pics est, par ailleurs, plus marquée lorsque le dosage en polymère PNS augmente.

Les mesures de DRX permettent ainsi de détecter, dans le cas d'un ajout instantané, la présence d'interactions entre le polymère PNS et le ciment même après 30 min d'hydratation, temps relativement court. Du fait de la présence du polymère PNS, de nouvelles phases sont susceptibles de se former. Ces phases peuvent être formées d'hydrates intercalés avec du polymère (cf. partie 3.2.1). En comparant les pics de diffraction obtenus avec ceux d'une base de données, il est possible de savoir quelle phase est modifiée. Nous pouvons voir que les deux nouveaux pics présents dans le cas des pâtes contenant le polymère PNS correspondent à de l'ettringite (cf. figures 3.8 et 3.10). Ces résultats suggèrent que le polymère PNS modifie la morphologie de l'ettringite.

Ce qui est surprenant ici, étant donné l'intensité des pics de diffraction, c'est qu'une structure bien ordonnée d'ettringite semble s'être formée en présence du polymère PNS. Cependant, nous apprenons dans la littérature que des polymères de type polynaphtalènes sulfonates semblent modifier la morphologie de l'ettringite en la rendant amorphe, ce qui signifie que celle-ci devrait être plus difficile à détecter par DRX, et donc que la hauteur des pics de diffraction devrait être relativement faible.

Dans [34], Prince *et al.* tentent de répondre à la question suivante : « Que deviennent les molécules de superplastifiant dans la pâte de ciment hydratée ? ». Les auteurs montrent que le polynaphtalène sulfonate testé ne s'adsorbe pas uniquement sur les phases de ciment anhydres mais aussi sur certains produits d'hydratation. Grâce à des mesures de DRX, ils mettent alors en évidence une forte interaction entre l'ettringite et les molécules de polymère qui entraîne une amorphisation des premiers cristaux formés et une inhibition de leur croissance. La cristallisation normale de l'ettringite reprend cependant lorsque toutes les molécules de superplastifiant ont été consommées. Dans [35], Prince *et al.* poursuivent leur étude et montrent que la cristallisation de l'ettringite joue un rôle important dans la rhéologie des pâtes de ciment. Alors qu'une modification de la morphologie de l'ettringite est observée suite à l'ajout d'un polymère de type polynaphtalène sulfonate, celle-ci pourrait s'expliquer par une diminution de la vitesse de dissolution des constituants (notamment l'anhydrite) [49], et donc un changement dans l'ordre d'apparition des différentes phases hydratées, mais aussi par une diminution de la température de décomposition de l'ettringite.

Même si nos observations ne semblent pas aller dans le sens de la formation d'une ettringite amorphe en présence du polymère PNS, il est difficile, à ce niveau, de conclure sur la morphologie réelle de l'ettringite. Par ailleurs, comme soulignent Plank et Hirsh dans [30], la

mise en évidence de l'intercalation des molécules de polymère dans les produits d'hydratation est délicate. Alors que leurs résultats de mesures de DRX sont similaires quelque soit le mode d'ajout pour le polycondensat et le polycarboxylate testés, le phénomène d'intercalation ne doit toutefois pas être éliminé.

Il est cependant possible de suggérer une explication allant dans le sens de l'apparition des deux pics attribués à l'ettringite en présence du polymère PNS. En effet, si amorphisation il y a, cela peut venir de la formation d'AFm au détriment de l'ettringite (cf. partie 1.4.2.2). Ce n'est pas l'ettringite qui se déforme mais une autre phase d'AFm qui se forme. Celle-ci peut servir de précurseur et/ou de site de nucléation pour l'ettringite, ce qui expliquerait la formation plus importante d'ettringite détectée par DRX [49]. Par ailleurs, si cette ettringite est fine, la surface spécifique augmente et, avec elle, la quantité de polymère adsorbé.

En ce qui concerne le polymère PC, les observations à la DRX confirment les mesures d'adsorption. Celui-ci ne semble pas réagir avec les produits d'hydratation. Les pics de diffraction associés à l'ettringite sont identiques : les deux pâtes de ciment adjuvantées présentent la même intensité de pics que la pâte de ciment de référence (cf. figure 3.9).

Sur les figures 3.8 et 3.9, nous pouvons également noter une variation d'intensité du pic de diffraction correspondant au gypse (anhydrite). Par rapport à la pâte de référence, l'intensité du pic de diffraction du gypse diminue en présence du polymère PNS alors qu'elle augmente en présence du polymère PC. Ces variations sont difficiles à expliquer étant donné le peu de mesures de DRX réalisées ici.

Nous pouvons ainsi retenir que des interactions peuvent avoir lieu entre les particules de ciment et certains polymères, et entraîner alors des modifications dans la morphologie des produits d'hydratation. Il est donc important de choisir un mode d'ajout différé afin d'éviter de telles interactions et, par conséquent, une mauvaise interprétation des résultats.

3.3 Influence des polymères adsorbants sur la différence de contraintes normales

3.3.1 Résultats expérimentaux

Les pâtes de ciment étudiées ici sont préparées avec un ajout instantané de polymère PC (protocole AI, cf. partie 2.3.3.2.1).

La différence de contraintes normales s'exerçant sur le plateau supérieur du rhéomètre est d'abord tracée en fonction du temps pour trois vitesses différentes (50, 100 et 500 s⁻¹) pour la pâte de référence sans polymère et une pâte contenant 1% de polymère PC (cf. figure 3.11).

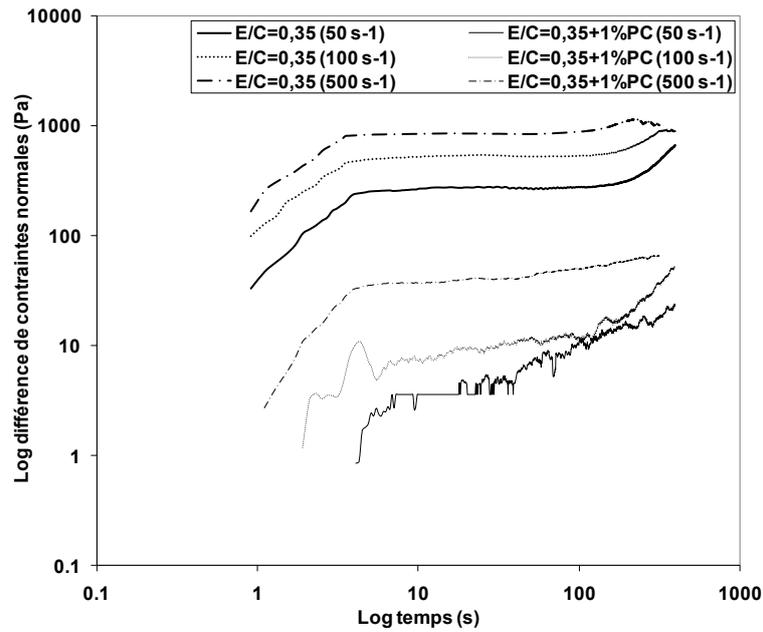


Figure 3.11 – Différence de contraintes normales en fonction du temps pour la pâte de ciment de référence et une pâte contenant 1% de polymère PC pour trois vitesses de cisaillement différentes.

Le rapport entre la différence de contraintes normales (*i.e.* la différence de forces normales divisée par la surface du plateau supérieur) et la contrainte tangentielle est ensuite tracé en fonction du temps pour les mêmes vitesses de cisaillement pour la pâte de ciment de référence sans polymère et une pâte contenant 1% de polymère PC (cf. figure 3.12).

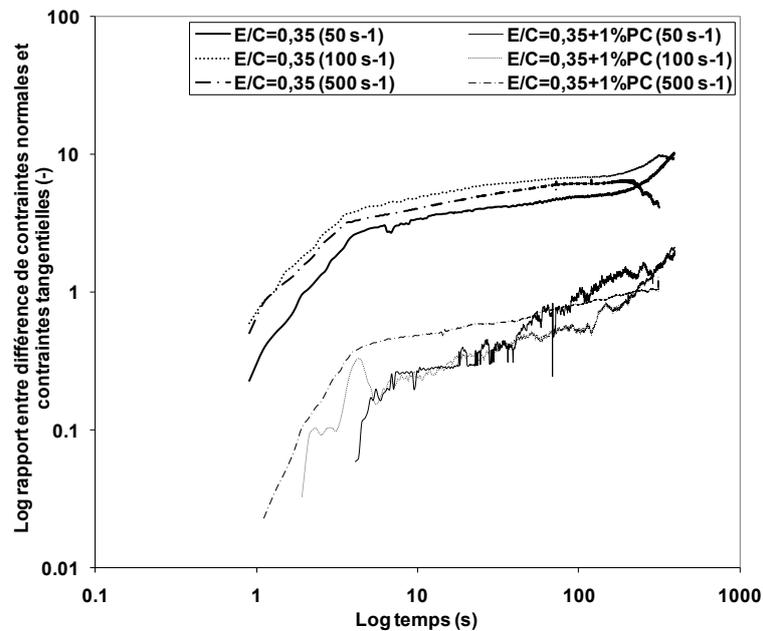


Figure 3.12 – Rapport entre la différence de contraintes normales et la contrainte tangentielle en fonction du temps pour la pâte de ciment de référence et une pâte contenant 1% de polymère PC pour trois vitesses de cisaillement différentes.

Les résultats de la figure 3.12 montrent que le rapport entre la différence de contraintes normales et la contrainte tangentielle ne dépend pas de la vitesse de cisaillement pour la gamme de vitesses étudiée. Par ailleurs, alors que la fraction volumique du système reste constante ($E/C=0,35$), nous observons une diminution importante de la différence de contraintes normales entre la pâte de référence et celle contenant 1% de polymère PC. Comme la gamme de vitesses de cisaillement étudiée ici est élevée, la contribution des forces colloïdales lors de ces mesures, et donc de la contrainte seuil, devrait être faible. Par conséquent, ces observations suggèrent que lorsque le polymère PC est ajouté, quelque chose autre que la contrainte seuil change dans le système.

La partie suivante a pour objectif d'analyser les résultats précédents et d'expliquer ainsi l'origine de la diminution de la différence de contraintes normales lors de l'ajout du polymère PC dans le système.

3.3.2 Contribution des contacts directs frictionnels

Il existe de nombreuses raisons pour qu'un système génère des différences de contraintes normales lors de son cisaillement. Cependant, il est maintenant accepté que, dans le cas de systèmes strictement hydrodynamiques (*i.e.* seules les interactions hydrodynamiques sont présentes), une différence de contraintes normales est rarement mesurée puisque l'écoulement est entièrement réversible et la microstructure est isotropique. Lorsque c'est le cas, les valeurs mesurées sont typiquement négatives. Des différences de contraintes normales positives sont associées à une anisotropie de la microstructure, qui dépend fortement des détails des interactions à courtes distances entre particules tels que les contacts frictionnels directs [50] [51] [52].

Le rapport constant mesuré entre la différence de contraintes normales et la contrainte tangentielle (cf. figure 3.12) est en accord avec l'origine frictionnelle des forces normales (contacts directs entre particules) [50]. Ces résultats suggèrent que l'introduction du polymère adsorbant PC dans le système entraîne une diminution de la contribution des contacts frictionnels.

3.4 Influence des polymères sur la contrainte seuil et la déformation critique

3.4.1 Fraction volumique constante

Les pâtes de ciment étudiées ici sont préparées avec un ajout instantané de polymère (protocole AI, cf. partie 2.3.3.2.1). Alors que des résultats obtenus pour deux valeurs différentes de rapport

E/C (*i.e.* deux valeurs différentes de fraction volumique solide) sont présentés, ceux-ci sont analysés séparément. En effet, pour une même fraction volumique solide, nous souhaitons mettre en évidence, d'un point de vue qualitatif, les changements, à la fois au niveau de la contrainte seuil et de la déformation critique associée aux interactions colloïdales, causés par la présence du polymère dans le système. L'influence de la nature du polymère n'est pas discutée ici. Les pâtes de ciment étant préparées en ajout instantané, l'interprétation des résultats pourrait être erronée (cf. partie 3.2).

3.4.1.1 Influence de la présence de polymère

La figure 3.13 représente la contrainte en fonction de la déformation pour trois pâtes de ciment de rapport E/C=0,35 : la pâte de référence sans polymère et deux pâtes contenant 1% de polymère PNS ou PC.

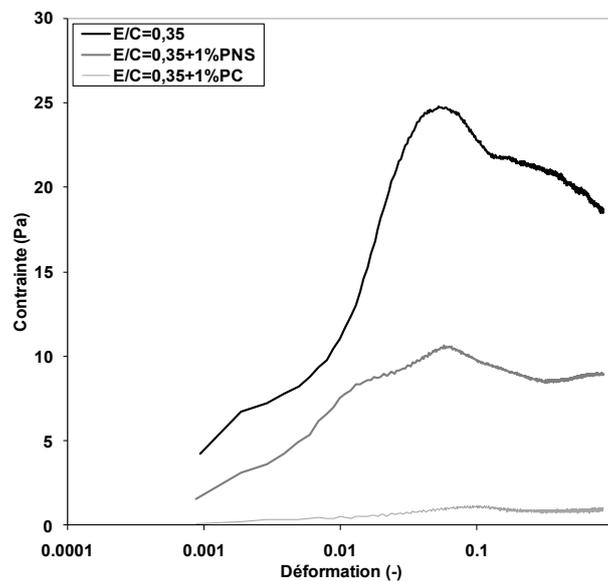


Figure 3.13 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 1% de polymère PNS ou PC (rapport E/C=0,35).

La présence du polymère a une influence sur la réponse de la pâte de ciment. L'ajout du polymère PNS modifie la valeur de la contrainte seuil pour laquelle le système s'écoule. Elle est diminuée d'un facteur égal à 2,5 par rapport à celle de la pâte de référence, passant ainsi de 25 Pa à 10 Pa. La déformation critique associée à la contrainte seuil reste cependant inchangée et est de l'ordre de quelques pourcentages. La diminution de la contrainte seuil suite à l'ajout du polymère PC est plus importante : la pâte de ciment contenant 1% de ce polymère a une contrainte seuil de l'ordre de 1 Pa. Par ailleurs, il est difficile d'identifier une valeur de déformation critique puisque, du fait de la présence du polymère PC, le réseau d'interactions colloïdales est quasiment inexistant.

3.4.1.2 Influence du dosage en polymère

La figure 3.14 représente la contrainte en fonction de la déformation pour quatre pâtes de ciment de rapport $E/C=0,50$: la pâte de référence sans polymère et trois pâtes contenant différents dosages en polymère PNS (0,25%, 0,50% et 1%).

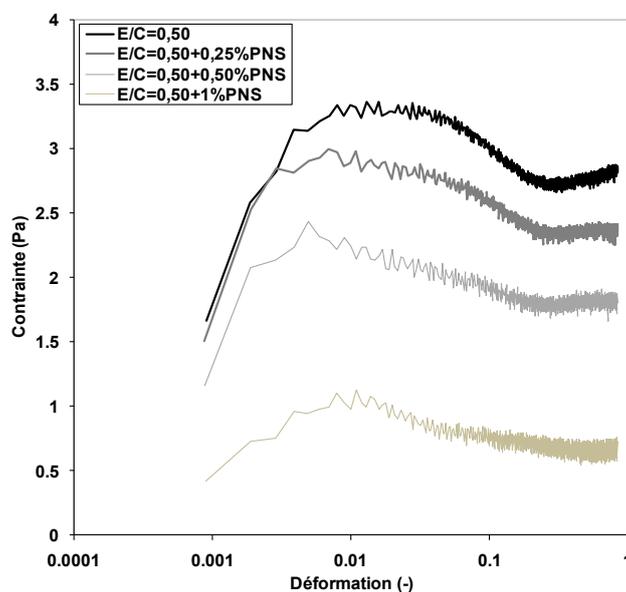


Figure 3.14 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et des pâtes contenant différents dosages en polymère PNS (rapport $E/C=0,50$).

Nous pouvons observer que la valeur de la contrainte seuil diminue avec l'ajout de polymère PNS. Alors que la pâte de ciment de référence a une contrainte seuil légèrement supérieure à 3 Pa, la pâte de ciment contenant 1% de polymère PNS a une contrainte seuil de l'ordre de 1 Pa. La déformation critique associée à la contrainte seuil est de l'ordre de quelques pourcentages et semble ne pas varier (ou faiblement) entre les quatre pâtes de ciment testées.

La figure 3.15 représente la contrainte en fonction de la déformation pour quatre pâtes de ciment de rapport $E/C=0,50$: la pâte de référence sans polymère et trois pâtes contenant différents dosages en polymère PC (0,10%, 0,50% et 1%).

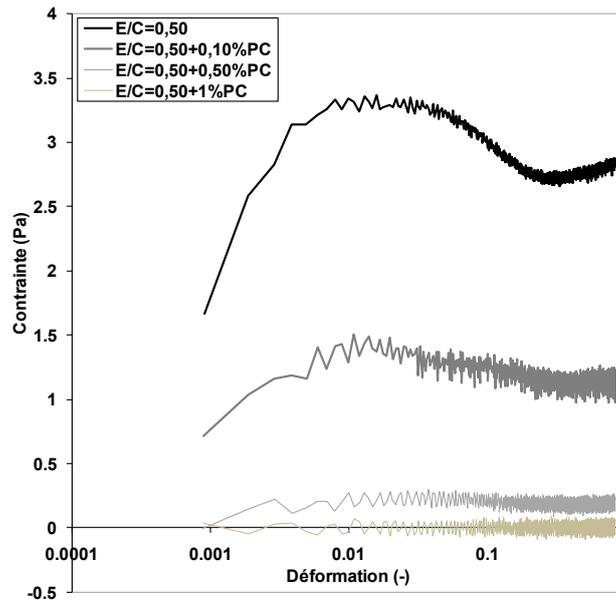


Figure 3.15 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et des pâtes contenant différents dosages en polymère PC (rapport $E/C=0,50$).

Comme vu précédemment, la valeur de la contrainte seuil diminue avec l'ajout de polymère PC. Nous remarquons que le réseau d'interactions colloïdales est presque totalement détruit dès 0,10% de polymère PC. Il est possible d'obtenir des systèmes totalement dispersés : les pâtes de ciment contenant 0,50% et 1% de polymère PC ont, en effet, des contraintes seuil nulles. Cependant, il est important de noter que, pour des dosages trop élevés en polymère, du ressuage peut apparaître.

3.4.1.3 Analyse des résultats expérimentaux

Le protocole utilisé et les résultats obtenus permettent de mettre en évidence les effets des polymères sur la contrainte seuil. L'observation macroscopique de la diminution de la contrainte seuil suite à l'ajout de polymère trouve son origine au niveau microscopique. En effet, comme nous l'avons expliqué précédemment, les pâtes de ciment sont des fluides à seuil (cf. partie 1.3.1) composés de particules de tailles diverses qui interagissent entre elles à distance (cf. partie 1.4.3.1). Du fait de la fraction volumique solide élevée des pâtes de ciment et de la domination des forces attractives de Van der Waals (dans le cas de pâtes de ciment non adjuvantées), un réseau percolé d'interactions entre les particules se forme, permettant à la suspension de supporter une valeur finie de contrainte sans s'écouler. Il est cependant possible de rompre ce réseau lorsque la structure initiale est suffisamment modifiée, c'est-à-dire lorsqu'une déformation critique est atteinte. Cette déformation est alors associée à la rupture du réseau d'interactions colloïdales entre les particules de ciment [53] [54].

La diminution, voire la quasi-disparition, des interactions colloïdales peut s'expliquer par les mécanismes d'action des polymères de type superplastifiants largement admis (cf. partie 1.6.1). En effet, ces molécules anioniques s'adsorbent à la surface des grains de ciment et grâce à des effets de répulsion électrostatique et/ou stérique empêchent les particules de rentrer en contact et de s'agglomérer du fait des forces attractives de Van des Waals. Nous rappelons ici que ces forces sont de l'ordre de (cf. partie 1.4.3.1) :

$$F_{Wdv} = \frac{A_0 a^*}{12H^2} \quad (3.2)$$

où a^* est le rayon de courbure aux points de contacts (*i.e.* la taille caractéristique des défauts de surface des grains de ciment), H est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts, et A_0 est la constante d'Hamaker non retardée valide pour des distances de séparation inter-surfacique de l'ordre de quelques nanomètres [55].

En l'absence de polymère, la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts H est dictée par les interactions de Van der Waals [29] [55], et est estimée être de l'ordre de quelques nanomètres [56] [57]. L'introduction de polymère dans le système va modifier cette distance de séparation. En effet, la couche de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment augmente la distance moyenne inter-particulaire qui est de l'ordre de 5 nm pour des polymères classiques [58]. L'intensité des forces de Van der Waals étant inversement proportionnelle à la distance H , celle-ci diminue en présence de polymère. La contrainte seuil, dictée par ces interactions, diminue alors. Par ailleurs, il a été montré récemment qu'il est possible de corrélérer la structure moléculaire d'un polymère à sa conformation de surface sur les grains de ciment [29] (cf. partie 1.5.1.5). Ceci permettrait alors d'expliquer une diminution de la contrainte seuil plus ou moins marquée suivant le type de polymère utilisé.

3.4.2 Fraction volumique variable

Les pâtes de ciment étudiées ici sont préparées avec un ajout différé de polymère PC (protocole AD 2, cf. parties 2.3.3.2.3 et 2.4.1). Le rapport E/C varie de 0,275 à 0,475 selon le dosage en polymère PC (*i.e.* la fraction volumique solide ϕ varie de 0,401 à 0,536). Nous souhaitons montrer la dépendance de la contrainte seuil à la fraction volumique solide, et notamment l'existence d'une fraction volumique solide maximale pour laquelle la contrainte seuil diverge. Les résultats présentés dans cette partie sont à corrélérer avec ceux de la partie 3.5.3.3 concernant l'influence de la fraction volumique sur la viscosité. Nous abordons ici un aspect important de l'étude des polymères adsorbants sur les paramètres rhéologiques des pâtes de ciment.

3.4.2.1 Divergence à la fraction volumique solide maximale

La figure 3.16 représente la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.

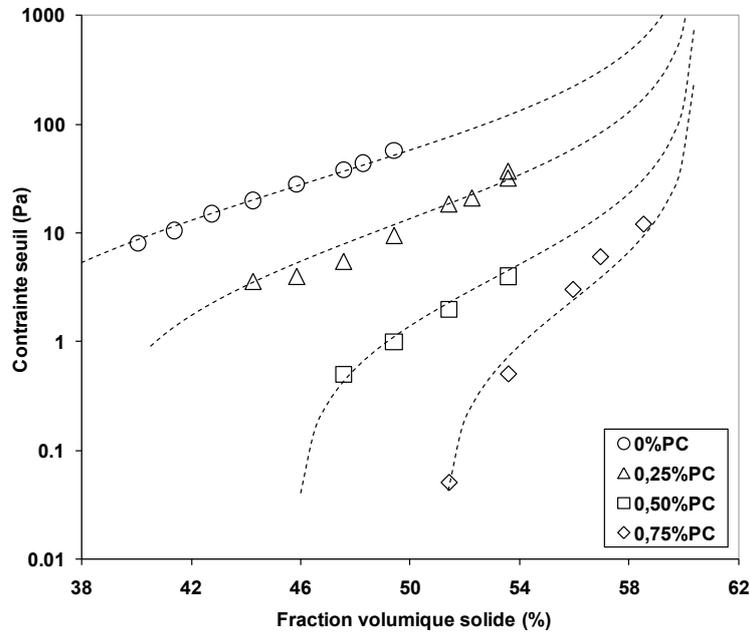


Figure 3.16 – Contrainte seuil en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC (les lignes en pointillés représentent les prédictions du YODEL) [59].

Nous remarquons qu'une augmentation de la fraction volumique solide entraîne une augmentation de la contrainte seuil alors que, pour une fraction volumique solide constante, une augmentation du dosage en polymère PC conduit à une diminution de la contrainte seuil. Ce sont des résultats attendus. En effet, comme vu dans la partie 1.4.3.1, les pâtes de ciment possèdent un réseau interne de particules dû aux interactions colloïdales et à des contacts directs. Une augmentation de la fraction volumique solide (*i.e.* une augmentation du nombre de particules) entraîne alors un renforcement du réseau interne de particules dû à des interactions colloïdales et des contacts directs plus nombreux, et donc une augmentation de la contrainte seuil [60]. De plus, comme vu précédemment dans le cas d'une fraction volumique constante (cf. partie 3.4.1.3), la présence de polymère PC adsorbé à la surface des grains entraîne une diminution de l'intensité des interactions colloïdales, et donc une diminution de la contrainte seuil.

Dans [61], Flatt *et al.* proposent un modèle capable de prédire la contrainte seuil de suspensions de particules, et notamment de matériaux cimentaires, en tenant compte de paramètres micro-structurels tels que la fraction volumique solide, la taille et la distribution de taille des particules, la fraction volumique solide maximale, le seuil de percolation et les forces inter-particulaires. Ils

définissent le principe de base du YODEL (Yield stress mODEL) comme étant l'identification du nombre de particules en contact qui ne peuvent pas être séparées par la contrainte de cisaillement appliquée. Ils considèrent que ces liens inter-particulaires « incassables » sont responsables de la contrainte seuil de la suspension. Ils envisagent alors deux situations équivalentes permettant de traduire le problème : pour un même nombre de particules, l'augmentation du nombre des liens « incassables » entraîne soit une augmentation de la fraction volumique de la phase solide soit une diminution de la fraction volumique solide maximale (*i.e.* fraction volumique d'empilement maximal). Ils démontrent ainsi que la contrainte seuil peut s'écrire de la façon suivante :

$$\tau = m_1 \frac{\phi^2(\phi - \phi_0)}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (3.3)$$

où ϕ est la fraction volumique solide, ϕ_0 est la fraction volumique de percolation, ϕ_{max} est la fraction volumique solide maximale et le terme m_1 tient compte de tout ce qui ne dépend pas de la fraction volumique solide.

Plus récemment, dans [59], Perrot *et al.* montrent que le YODEL est capable de prédire la contrainte seuil de pâtes de ciment dispersées (*i.e.* préparées avec différents dosages en superplastifiant) mais aussi celle d'une pâte de ciment floculée (*i.e.* préparée sans superplastifiant). Ils mettent ainsi en évidence la divergence de la contrainte seuil pour la fraction volumique solide maximale et la diminution de la contrainte seuil avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé. Ils contredisent alors l'idée, fréquemment reportée dans la littérature, selon laquelle les suspensions concentrées de particules de ciment, à cause de la présence d'eau emprisonnée entre les floes, présentent une fraction volumique solide supérieure à la fraction volumique solide de grains de ciment dispersés [57] [62]. Ils utilisent l'expression de la contrainte seuil suivante, de même forme que l'équation (3.3) :

$$\tau = m \frac{A_0 a^* \phi^2(\phi - \phi_{perc})}{d^2 H^2 \phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (3.4)$$

où ϕ_{perc} est la fraction volumique de percolation, m est un facteur qui dépend de la distribution de taille des particules, ϕ , ϕ_{max} , A_0 , a^* , H et d sont les paramètres précédemment définis pour les équations (3.2) et (3.3) [55] [59]. Cette relation sépare la contribution des forces inter-particulaires (cf. équation (3.2)) de la contribution du nombre de particules en interactions qui dépend de la fraction volumique solide.

Afin de calculer la valeur théorique de la contrainte seuil à partir de l'équation (3.4), nous considérons ici que le diamètre moyen des particules d a pour valeur 10 μm , que le rayon de courbure aux points de contact a^* a pour valeur 300 nm et que la fraction volumique solide maximale ϕ_{max} est égale à 60,5% [57] [59]. La constante d'Hamaker A_0 a pour valeur $1,6 \cdot 10^{-20}$ J [55]. Cependant, nous choisissons ici de tenir compte de la dépendance de la constante d'Hamaker à la distance de séparation inter-surfacique H , c'est-à-dire que nous calculons une constante d'Hamaker retardée A_H (*i.e.* A_H diminue lorsque H augmente). Pour cela, nous utilisons les paramètres proposés dans [55]. La distance de séparation inter-surfacique H est plus délicate à déterminer, particulièrement pour des systèmes ne contenant pas de polymère. À l'inverse, l'ordre de grandeur d'épaisseur de la couche de polymère adsorbé dans le cas d'un système défloculé peut être estimé (cf. partie 3.4.2.3). Nous décidons alors d'ajuster la valeur du facteur m (*i.e.* seul paramètre inconnu) sur la pâte de ciment contenant 0,75% de polymère PC de telle sorte que valeurs expérimentales et valeurs théoriques coïncident. Nous obtenons la valeur de 8 pour le facteur m . Nous utilisons ensuite cette valeur afin de prédire la contrainte seuil pour les autres pâtes de ciment, pour lesquelles nous ajustons également la fraction volumique de percolation ϕ_{perc} et la distance H . Il est important de préciser que ces facteurs sont ajustés séparément. En effet, ϕ_{perc} affecte la contrainte seuil pour de faibles valeurs de ϕ , alors que H dicte le comportement pour des valeurs de ϕ proches de ϕ_{max} . Les courbes théoriques permettant de prédire la variation de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique solide pour les pâtes de ciment testées sont alors représentées sur la figure 3.16. La bonne corrélation entre les points expérimentaux et les courbes théoriques montrent que le YODEL est capable de prédire la contrainte seuil de nos suspensions.

Nous remarquons, comme Perrot *et al.* dans [59], que la contrainte seuil diverge pour la fraction volumique solide maximale ϕ_{max} quelque soit le système. Cette fraction volumique est une propriété géométrique caractéristique de l'empilement de particules non rigides et n'interagissant pas, et dépend de la forme et de la distribution de taille des particules [57] [63]. Comme le précise Flatt *et al.* dans [61], elle peut être estimée séparément et ne constitue donc pas un paramètre à ajuster. Barnes *et al.* reportent des valeurs comprises entre 50 et 75% [63]. Ils précisent que la fraction volumique solide maximale est plus élevée pour des systèmes polydisperses (*i.e.* large distribution de taille des particules) car les plus petites particules peuvent venir combler les espaces entre les plus grosses. À l'inverse, l'empilement de particules non sphériques entraîne la présence de nombreux vides, ce qui diminue la valeur de la fraction volumique solide maximale. Dans [59], Perrot *et al.* considèrent une valeur de 59% pour la fraction volumique solide maximale. Celle-ci est estimée à partir de la distribution de taille des

particules et du logiciel RENE LCPC [64]. La valeur de 60,5% utilisée ici en accord avec la littérature.

3.4.2.2 Fraction volumique solide de percolation

En ce qui concerne la fraction volumique de percolation ϕ_{perc} , celle-ci correspond à une fraction volumique solide critique au dessus de laquelle un réseau de contacts, dû aux interactions colloïdales, apparait dans le système. Ainsi, en dessous de ϕ_{perc} , le système ne possède pas de contrainte seuil alors que, entre ϕ_{perc} et ϕ_{max} , il existe un réseau continu de particules rigides en contact. La fraction volumique de percolation dépend, comme la fraction volumique solide maximale, des propriétés physico-chimiques de la poudre de ciment mais également de la nature et du dosage des adjuvants présents dans le système. Des valeurs comprises entre 20% et 40% sont reportées dans la littérature [61] [62] [65]. Les valeurs utilisées pour obtenir les courbes théoriques de la figure 3.16 sont résumées dans la table 3.2.

Dosage en PC (%)	ϕ_{perc} (%)
0,00	31,8
0,25	38,2
0,50	45,8
0,75	51,2

Table 3.2 – Fractions volumiques solides de percolation pour différents dosages en polymère PC (valeurs utilisées pour tracer les courbes théoriques de la figure 3.16).

La figure 3.17 représente alors la fraction volumique solide de percolation en fonction du dosage en polymère PC.

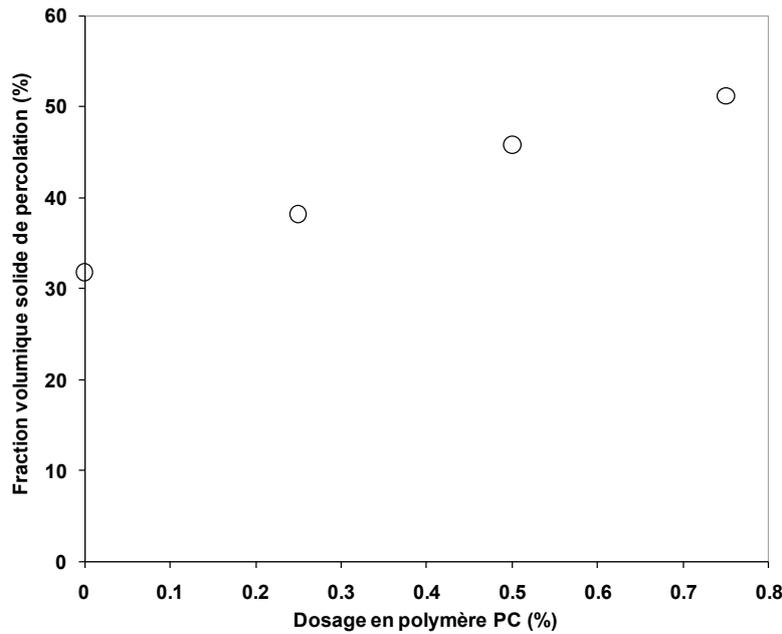


Figure 3.17 – Fraction volumique solide de percolation en fonction du dosage en polymère PC (valeurs ajustées de la table 3.2).

Nous pouvons voir que la fraction volumique solide de percolation augmente avec le dosage en polymère PC. Ce résultat, comme dans [59], suggère qu'il est plus difficile de créer un réseau stable de particules en contact en présence de polymère, c'est-à-dire lorsque l'intensité des interactions colloïdales est plus faible.

Les avancées récentes sur la fraction volumique solide de percolation ont été possibles grâce à des simulations numériques sur l'empilement aléatoire le plus lâche, ou « Random Loose Packing » noté ϕ_{RLP} , de sphères sédimentées en interactions [66]. Il a été montré que les conditions d'empilement et les forces inter-particulaires peuvent affecter fortement la valeur finale de ϕ_{RLP} [66]. Dans le cadre de notre étude, il est alors possible d'aller plus loin dans l'analyse en calculant la valeur théorique de ϕ_{RLP} pour chaque dosage en polymère PC. Cette fraction d'empilement minimal peut être reliée au paramètre χ_i défini comme étant le rapport entre l'intensité des forces qui tendent à prévenir l'empilement des particules et l'intensité des forces qui tendent à augmenter l'empilement. La relation suivante permet alors de calculer ϕ_{RLP} [59] :

$$\phi_{RLP} = \phi_{max}(1 - (\exp - 2,457\chi_i^{-0,212})) \quad (3.5)$$

où χ_i est le rapport entre les forces de Van der Waals qui tendent à rassembler les particules et former un réseau capable de supporter une contrainte, et les forces Browniennes qui tendent,

par l'agitation, à détruire le réseau d'interactions. L'intensité des forces de Van der Waals est calculée en utilisant l'équation (3.2) (avec des valeurs retardées pour la constante d'Hamaker) et celle des forces Browniennes a pour valeur :

$$F_{Brow} = \frac{kT}{H} \quad (3.6)$$

où k est la constante de Boltzmann ($k = 1,35 \cdot 10^{-23}$ J/K), T est la température en Kelvin ($T = 293,15$ K) et H est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts (cf. équation (3.2)).

Sur la figure 3.18 est alors tracée la fraction volumique de percolation en fonction de la distance de séparation inter-surfacique (cf. parties 3.4.2.1 et 3.4.2.3). Les valeurs ajustées (cf. figure 3.17) ainsi que les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation (3.5) sont représentées.

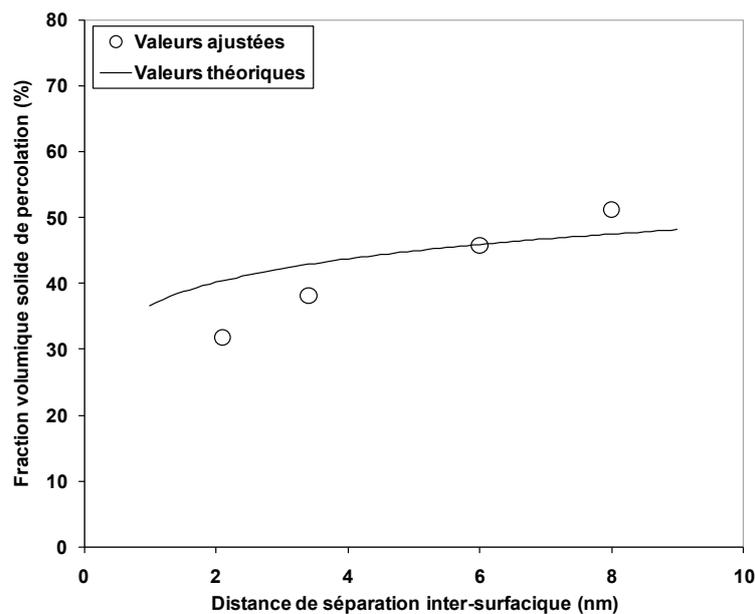


Figure 3.18 – Fraction volumique solide de percolation en fonction de la distance de séparation inter-surfacique (cf. table 3.3) : comparaison entre valeurs ajustées (cf. table 3.2) et valeurs théoriques (cf. équation (3.5)).

Nous pouvons observer que les valeurs de fraction volumique solide de percolation ajustées pour obtenir les valeurs de contrainte seuil à partir du YODEL (cf. table 3.2) sont cohérentes avec les valeurs prédites par l'équation (3.5).

3.4.2.3 Epaisseur théorique de la couche de polymère adsorbé

L'équation (3.4) met en évidence la dépendance de la contrainte seuil à la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts. Cette distance H est estimée être de l'ordre de quelques nanomètres, et des valeurs variant de 1,5 nm pour des systèmes floculés à 10 nm pour des systèmes totalement dispersés sont reportées dans la littérature [57] [58] [59] [61]. Par ailleurs, lorsqu'une répulsion stérique a lieu du fait de la présence de molécules de polymère adsorbé, la distance H dépend de la conformation adoptée par le polymère adsorbé à la surface des grains de ciment [29].

Les valeurs utilisées pour obtenir les courbes théoriques de la figure 3.16 sont résumées dans la table 3.3.

Dosage en PC (%)	H (nm)
0,00	2,1
0,25	3,4
0,50	6,0
0,75	8,0

Table 3.3 – Distances de séparation inter-surfacique pour différents dosages en polymère PC (valeurs utilisées pour tracer les courbes théoriques de la figure 3.16).

A partir de [22], il est possible de déterminer la distance moyenne de séparation inter-surfacique d'un système à partir du pourcentage de surface couverte par le polymère. Cette relation prend en compte la distribution statistique des contacts entre les surfaces avec ou sans polymère :

$$\frac{1}{H^2} = \frac{\theta^2}{H_p^2} + \frac{8\theta(1-\theta)}{(H_p + H_0)^2} + \frac{(1-\theta)^2}{H_0^2} \quad (3.7)$$

où θ est le pourcentage de couverture de surface (*i.e.* rapport entre la quantité de polymère adsorbé à un certain dosage et la quantité de polymère adsorbé au plateau), H_p est la distance de séparation inter-surfacique du système lorsque toutes les surfaces sont recouvertes par le polymère (*i.e.* épaisseur de la couche de polymère adsorbé), et H_0 est la distance de séparation inter-surfacique du système sans polymère.

En l'absence de polymère dans le système, c'est-à-dire pour un pourcentage de surface couverte nul (*i.e.* 0% de polymère PC, $\theta = 0$), l'équation (3.7) devient :

$$\frac{1}{H^2} = \frac{1}{H_0^2} \quad (3.8)$$

A l'inverse, lorsque toutes les surfaces sont recouvertes par le polymère (*i.e.* 0,75% de polymère PC, $\theta = 1$), l'équation (3.7) devient :

$$\frac{1}{H^2} = \frac{1}{H_p^2} \quad (3.9)$$

Par ailleurs, les pourcentages de surface couverte pour les dosages de 0,25% et 0,50% de polymère PC peuvent être déterminés à partir des isothermes d'adsorption représentées sur les figures 3.1 et 3.3. La quantité maximale de polymère adsorbé (*i.e.* valeur au plateau) est obtenue pour un dosage de 0,75% de polymère PC. Ces pourcentages sont résumés dans la table 3.4.

Dosage en PC (%)	θ (%)
0,00	0
0,25	48
0,50	74
0,75	100

Table 3.4 – Pourcentages de surface couverte pour différents dosages en polymère PC.

Ainsi, en utilisant $H_0 = 2,1$ nm pour le système floculé (*i.e.* 0% de polymère PC) et $H_p = 8$ nm pour le système totalement dispersé (*i.e.* 0,75% de polymère PC), ainsi que les pourcentages de surface couverte (cf. table 3.4), les valeurs des distances de séparation inter-surfacique pour les pâtes de ciment préparées avec 0,25% et 0,50% de polymère PC peuvent être déterminées à partir de l'équation (3.7).

Sur la figure 3.19 est alors tracée la distance de séparation inter-surfacique en fonction du dosage en polymère PC. Les valeurs ajustées (cf. table 3.3) ainsi que les valeurs calculées à partir de l'équation (3.7) et des pourcentages de surface couverte (cf. table 3.4) sont représentées.

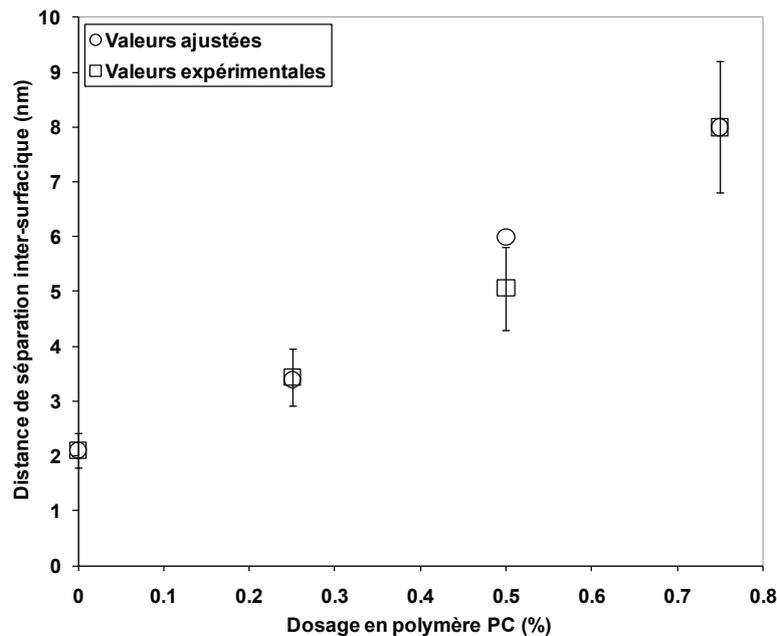


Figure 3.19 – Distance de séparation inter-surfacique en fonction du dosage en polymère PC : comparaison entre valeurs ajustées (cf. table 3.3) et valeurs calculées à partir de l'équation (3.7) et des pourcentages de surface couverte obtenus expérimentalement au COT (cf. table 3.4).

La bonne corrélation entre les valeurs de H ajustées et celles déterminées indépendamment à partir des mesures d'adsorption à l'analyseur de COT est une indication supplémentaire de la capacité du YODEL à lier le comportement rhéologique macroscopique et des phénomènes microscopiques tel que l'adsorption des polymères.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence des deux polymères sur la viscosité macroscopique des pâtes de ciment.

3.5 Influence des polymères sur la viscosité macroscopique

3.5.1 Difficulté pour déterminer la viscosité

Il est maintenant accepté que les interactions colloïdales attractives entre les grains de ciment sont à l'origine de la contrainte seuil et que la compétition entre les interactions colloïdales et la dissipation visqueuse est à l'origine du comportement rhéo-fluidifiant des pâtes de ciment à faibles vitesses de cisaillement [57]. De plus, dans le cas de pâtes concentrées, la compétition entre la dissipation visqueuse et l'inertie des particules est à l'origine du comportement rhéo-épaississant à vitesses de cisaillement élevées [57]. Pour des vitesses de cisaillement intermédiaires, la dissipation visqueuse domine tous les autres phénomènes. Dans ce cas, un plateau Newtonien est mesuré pour lequel la viscosité macroscopique ne dépend pas de la

vitesse de cisaillement et prend une valeur constante souvent désignée comme étant la viscosité plastique (cf. partie 1.3.1).

Par ailleurs, les polymères anioniques sont capables de réduire l'intensité des forces attractives inter-particulaires. Par contre, ils ne sont pas censés affecter la dissipation visqueuse et l'inertie des particules. Cependant, une diminution de la viscosité suite à l'ajout de polymères de type plastifiants ou superplastifiants est parfois reportée dans la littérature [11] [12] [13] [14] [15]. Il est toutefois difficile de conclure sur les effets de ces molécules sur la contribution hydrodynamique à la viscosité macroscopique puisque, souvent, seules des valeurs de viscosité apparente ou instantanée (*i.e.* rapport entre la contrainte et la vitesse de cisaillement), résultant de la contribution de l'ensemble des interactions, sont reportées.

La présence de la contrainte seuil rend en effet la mesure de ce qu'on appelle la dissipation visqueuse difficile. Celle-ci jouant un rôle important pour des vitesses de cisaillement faibles et modérées pour les pâtes de ciment traditionnelles, il existe un fort risque d'interprétation erronée sur l'influence des polymères sur la contribution hydrodynamique à la viscosité macroscopique. La diminution de la viscosité pourrait être seulement le résultat d'une diminution de la contrainte macroscopique.

De façon à avoir accès à la valeur de la dissipation visqueuse qui n'inclue pas la contribution de l'énergie nécessaire pour combattre les interactions colloïdales attractives et détruire en continu le réseau inter-particulaire, nous faisons l'hypothèse que les pâtes de ciment peuvent être décrites comme des fluides d'Herschel-Bulkley (cf. partie 1.3.1). La viscosité apparente s'écrit alors :

$$\mu_{app} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + f(\dot{\gamma}) \quad (3.10)$$

où τ_0 est la contrainte seuil de la suspension et $f(\dot{\gamma})$ la contribution hydrodynamique à la viscosité macroscopique (*i.e.* à la fois la contribution visqueuse et inertielle). A partir de la valeur de la viscosité apparente, nous calculons la valeur de la viscosité résiduelle définie par la relation suivante :

$$\mu_{res} = \mu_{app} - \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (3.11)$$

Cette viscosité résiduelle peut être tracée comme une fonction de la vitesse de cisaillement (comme pour la viscosité apparente). Nous verrons un peu plus loin que ce graphe présente un plateau pour des vitesses de cisaillement intermédiaires, qui sera considéré ici comme étant représentatif de l'intensité de la dissipation visqueuse dans le système.

3.5.2 Mesures de la viscosité apparente

Les pâtes de ciment étudiées ici sont préparées avec un ajout différé de polymère (protocole AD 2, cf. parties 2.3.3.2.3 et 2.4.1).

La figure 3.20 représente la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents dosages en polymère PC.

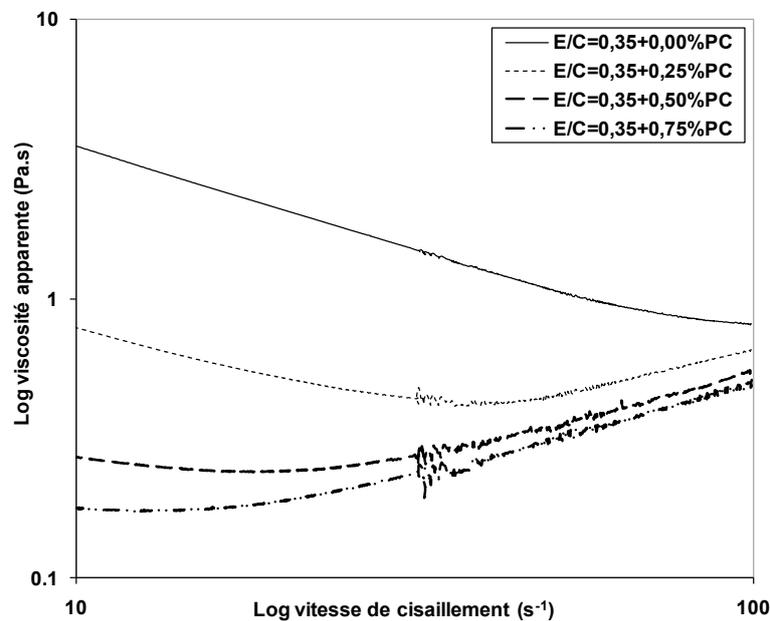


Figure 3.20 – Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents dosages en polymère PC.

Pour la pâte de référence, nous observons un comportement rhéo-fluidifiant caractéristique des pâtes de ciment (la viscosité diminue avec la vitesse de cisaillement). Avec l'ajout du polymère PC, ce comportement devient moins prononcé. Ceci peut s'expliquer par l'action du polymère qui, grâce à des effets de répulsion stérique, est capable de diminuer l'intensité des interactions colloïdales et donc défloculer le système [56] [67] [68]. La contrainte seuil, et donc la contribution des interactions colloïdales à la viscosité apparente/macroscopique, diminuent avec l'ajout de polymère. Par ailleurs, un comportement rhéo-épaississant (la viscosité augmente avec la vitesse de cisaillement) est également observé pour des vitesses de cisaillement élevées. Son effet est de plus en plus marqué avec l'ajout de polymère. Cette

tendance a déjà été reportée dans [12], où il a été conclu que l'enchevêtrement des molécules du polymère était à l'origine du comportement rhéo-épaississant.

A partir de la viscosité apparente, nous déterminons la viscosité résiduelle, c'est à dire la viscosité apparente diminuée de la contribution de la contrainte seuil (cf. équation 3.11). La figure 3.21 représente la viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement. Un plateau est observé et est considéré ici comme étant représentatif de l'intensité de la dissipation visqueuse. Nous remarquons que la dissipation visqueuse est affectée par la présence du polymère, le niveau du plateau diminuant lorsque le dosage en polymère PC augmente. De plus, le rhéo-épaississement ne semble pas dépendre du dosage en polymère PC. Ceci suggère, contrairement à [12], que ce comportement n'est pas induit par le polymère et est en fait toujours présent dans le système. Il est cependant possible de le mesurer et de le détecter seulement quand le dosage en polymère est suffisant pour réduire les contributions colloïdale et visqueuse à la viscosité macroscopique.

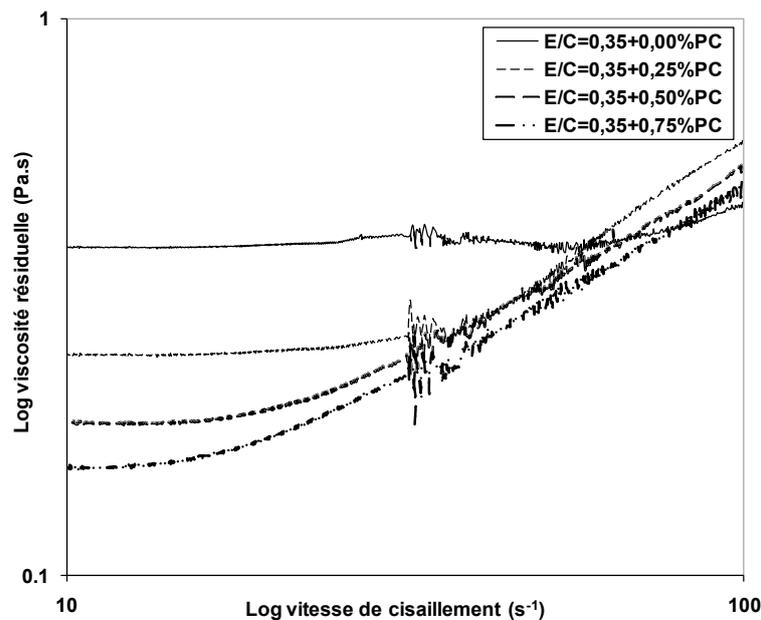


Figure 3.21 – Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents dosages en polymère PC.

La figure 3.22 représente la viscosité résiduelle relative (*i.e.* le rapport entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment avec du polymère et la viscosité résiduelle de la pâte de ciment de référence pour la même vitesse de cisaillement au plateau) en fonction de la contrainte seuil relative (*i.e.* le rapport entre la contrainte seuil de la pâte de ciment avec du polymère et la pâte de ciment de référence) pour les deux polymères PNS et PC testés. Une incertitude de 5% est considérée pour chaque point.

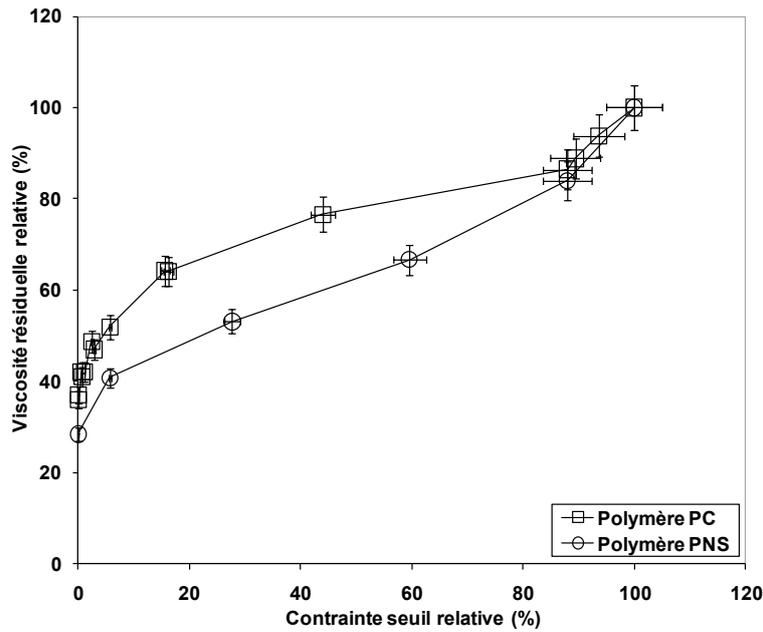


Figure 3.22 – Viscosité résiduelle relative en fonction de la contrainte seuil relative pour les deux polymères PNS et PC.

Nous observons deux courbes distinctes, une pour chaque polymère, montrant ainsi que pour un même effet sur la contrainte seuil, leur effet sur la dissipation visqueuse est différent. Le polymère PNS est plus efficace pour diminuer la viscosité résiduelle.

Nous allons maintenant nous attacher à expliquer la différence observée entre les deux polymères afin de déterminer l'origine de la viscosité macroscopique.

3.5.3 Origine de la viscosité macroscopique

3.5.3.1 Expression de la dissipation visqueuse

Au chapitre 1 (cf. partie 1.4.3.2.1), nous avons présenté la relation suivante pour décrire la viscosité macroscopique :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{div}}\right)^{-q} \quad (3.12)$$

La question de l'origine microscopique de la viscosité macroscopique reste cependant délicate. En effet, lorsque la fraction volumique solide ϕ augmente, pour des valeurs intermédiaires, la dissipation de l'énergie est progressivement concentrée dans les couches de fluide cisailé entre les particules avoisinantes. Par ailleurs, pour des fractions volumiques solides élevées, des contacts entre particules existent et contribuent à la contrainte macroscopique (cf. partie

1.4.3.3). La valeur de la viscosité résulte alors des effets visqueux dans le fluide interstitiel et de la présence de contacts directs occasionnels entre les particules.

Dans le cas de pâtes de ciment, des valeurs de ϕ_{div} plus faibles que la fraction volumique maximale d'une pâte de ciment sont souvent reportées dans la littérature [57] [62] et l'exposant q peut prendre la valeur de 7 [57]. Ces déviations par rapport au cas des suspensions de particules lisses sphériques ($\phi_{div} = \phi_{max}$ et $q = 2$) peuvent trouver leur origine dans les deux explications suivantes :

- Premièrement, comme les particules de ciment sont fortement affectées par les interactions colloïdales et forment un réseau floculé, elles peuvent être considérées comme des particules plus larges. Le volume apparent de ces agrégats étant plus élevé que le volume des grains dispersés, le fluide interstitiel se concentre de la même façon que dans une suspension dispersée plus concentrée. Pour cette raison, la divergence de la viscosité est observée pour des fractions volumiques solides $\phi_{div} < \phi_{max}$. La quantité appropriée pour caractériser le réseau de particules non-colloïdales et l'encombrement du système devient alors dans ce cas ϕ/ϕ_{div} au lieu de ϕ/ϕ_{max} . Certains chercheurs décrivent cet aspect de la façon suivante : alors que l'ajout de polymère entraîne la diminution de la taille des floes dans le système, il est possible d'imaginer que ces floes libèrent de l'eau augmentant ainsi le volume de fluide interstitiel dans lequel le cisaillement se concentre [62] [69]. La viscosité macroscopique devrait alors diminuer.
- Deuxièmement, les diverses interactions et leur contribution à la viscosité apparente de la pâte semblent être potentiellement affectées par la présence de contacts directs frictionnels entre les grains de ciment [60]. Ces contacts frictionnels semblent être en effet capables de participer à la dissipation visqueuse et d'augmenter ainsi la viscosité macroscopique. D'après [70], nous apprenons deux aspects importants sur les interactions hydrodynamiques et les forces de contacts pour des suspensions denses de particules. D'abord, l'intensité des interactions hydrodynamiques et des forces de contacts dépend seulement de la fraction volumique solide (*i.e.* via le nombre de contacts entre particules) et pas de la contrainte de cisaillement. Ensuite, il est possible de faire l'hypothèse que les interactions hydrodynamiques et les forces de contacts dans le système s'additionnent. Le niveau de contrainte de cisaillement τ dans la suspension peut donc s'écrire $\tau = \tau_v + \tau_c$, où τ_v et τ_c sont respectivement les contributions des interactions hydrodynamiques et des forces de contacts à la contrainte macroscopique. De plus, comme l'intensité des interactions hydrodynamiques et des forces de contacts dépend seulement de la fraction volumique solide, il est possible d'écrire que $\tau_c/\tau_v = f_k(\phi/\phi_{div})$ où $f_k(\phi/\phi_{div})$ est une fonction de contacts qui augmente avec

l'encombrement du système ϕ/ϕ_{div} et avec le coefficient de friction entre les grains de ciment k (*i.e.* rugosité) [60] [71]. Il est important de noter que nous supposons ici que la divergence de la fonction de contacts est la même que la divergence mesurée expérimentalement. Finalement, nous pouvons en déduire que $\tau = \tau_v(1 + f_k(\phi/\phi_{div}))$, la contrainte de cisaillement macroscopique étant une fonction de la contribution des interactions hydrodynamiques à la contrainte macroscopique.

En prenant en compte toutes les explications précédentes, la dissipation visqueuse μ dans une pâte de ciment peut être décrite par la relation suivante :

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{div}}\right)^{-q} \left(1 + f_k\left(\frac{\phi}{\phi_{div}}\right)\right) \quad (3.13)$$

3.5.3.2 Fraction volumique solide constante

Nous revenons ici sur les résultats des mesures de différence de contraintes normales (cf. partie 3.3.1) et des essais de rhéologie (cf. partie 3.5.2) précédemment obtenus pour une fraction volumique constante ($E/C=0,35$, *i.e.* $\phi = 0,476$) afin de mettre en avant certains mécanismes d'action des polymères.

Tout d'abord, nous avons observé, avec l'ajout du polymère PC, une diminution de la contrainte seuil et donc de l'intensité des interactions colloïdales (cf. figure 3.20). Par ailleurs, la diminution de la viscosité résiduelle (cf. figure 3.21) suggère une diminution de l'intensité de la dissipation visqueuse. En parallèle, nous avons mesuré une diminution de la contribution des contacts (cf. figure 3.12). Nous pouvons alors proposer deux mécanismes potentiels à l'origine de ces évolutions :

- une diminution de l'état de floculation, et donc du rapport ϕ/ϕ_{div} , est à l'origine d'un changement dans le nombre total de contacts directs frictionnels entre les grains [50] [60] et d'une atténuation de la concentration du cisaillement dans le fluide interstitiel,
- une diminution de la contribution des contacts due à un changement dans le coefficient de friction k entre les agrégats ou les grains est à l'origine d'une diminution de la différence de contraintes normales et de la viscosité résiduelle.

Le dernier mécanisme suppose que le polymère adsorbé modifie les propriétés de surface des grains en termes de rugosité. Cependant, nous suggérons que cet effet peut être négligé pour les raisons suivantes :

- Premièrement, nous avons sélectionné dans cette étude des combinaisons ciment/polymère et des protocoles de préparation et de mélange des pâtes de ciment pour lesquels les changements dans les produits d'hydratation nucléés à la surface des grains sont faibles. En effet, les mesures d'adsorption et les analyses par DRX ne montrent pas de changement dans la nature des minéraux à la surface des grains en présence du polymère PC.
- Deuxièmement, l'épaisseur du polymère adsorbé est estimée à quelques nanomètres [29] [59]. Cette taille est bien inférieure à la rugosité des grains de ciment de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. De ce fait, le polymère ne peut pas changer la rugosité de surface des grains.
- Enfin, des simulations numériques récentes dans le domaine des milieux granulaires secs ont montré que, pour observer une diminution du coefficient de frottement macroscopique d'un matériau de type granulaire contenant des grains ayant une rugosité de 0,6-0,7 [71], comme celle estimée pour des grains de ciment, il était nécessaire de faire baisser ces valeurs à 0,1-0,2 [70]. Les valeurs 0,1-0,2 sont généralement associées à des particules très lisses.

Nous revenons maintenant sur le premier mécanisme et suggérons qu'il est à l'origine à la fois de la diminution de la viscosité résiduelle et de la diminution de la différence de contraintes normales observées. En effet, comme la fraction volumique solide ϕ est constante, et que, comme montré précédemment, le polymère ne modifie pas le coefficient de friction, le polymère change alors la contribution des contacts à la viscosité macroscopique seulement en changeant l'état de floculation de la suspension. En défloculant le système, le polymère modifie alors la façon dont le cisaillement se concentre entre les floccs résiduels dans le fluide interstitiel et réduit l'encombrement du système ainsi que la contribution des contacts frictionnels entre les floccs. Par conséquent, la défloculation et les changements de microstructure associés peuvent être à l'origine de la diminution des interactions colloïdales (*i.e.* de la contrainte seuil), de la dissipation visqueuse (*i.e.* de la viscosité résiduelle) et des contacts frictionnels.

Cependant, pour un même effet sur le seuil, nous remarquons que le polymère PNS diminue davantage la viscosité résiduelle que le polymère PC (cf. figure 3.22). Si le mécanisme décrit précédemment pouvait expliquer à lui seul la diminution de la viscosité avec l'ajout de polymère, nous devrions obtenir une seule courbe maîtresse sur la figure 3.22 indépendante du type de polymère. En effet, une contrainte seuil donnée peut être associée à un état de floculation donné, et donc à une valeur du rapport ϕ/ϕ_{div} , et devrait, par conséquent, imposer une certaine valeur de viscosité résiduelle. Ce n'est pourtant pas le cas ici puisque que, pour un état de floculation

équivalent, l'effet sur la dissipation visqueuse est différent entre les deux polymères testés. Le polymère semble modifier autre chose dans le système.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse, nous faisons varier maintenant la fraction volumique solide de pâtes de ciment préparées avec le polymère PC.

3.5.3.3 Fraction volumique solide variable

La figure 3.23 représente la viscosité résiduelle en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.

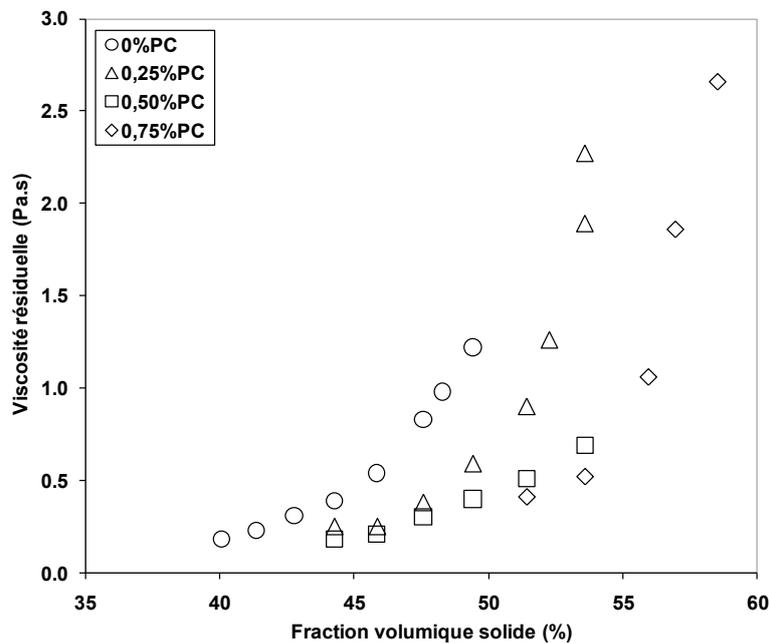


Figure 3.23 – Viscosité résiduelle en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.

De façon évidente, une augmentation de la fraction volumique solide entraîne une augmentation de la viscosité résiduelle, alors que, pour une fraction volumique solide constante, une augmentation du dosage en polymère PC conduit à une diminution de la viscosité résiduelle.

Nous utilisons maintenant une version simplifiée de l'équation (3.13). Celle-ci peut être écrite sous une forme différente, nous permettant ainsi de faire une corrélation entre le rapport de la viscosité du système et de la viscosité du fluide interstitiel μ/μ_0 , et le rapport entre la fraction volumique solide et la fraction volumique solide de divergence ϕ/ϕ_{div} :

$$\frac{\mu}{\mu_0} = g\left(\frac{\phi}{\phi_{div}}\right) \quad (3.14)$$

où g est une fonction croissante positive du rapport ϕ/ϕ_{div} qui inclue à la fois la contribution hydrodynamique et la contribution frictionnelle. Il peut être noté que l'équation (3.14) semble atteindre une limite quand la viscosité du fluide interstitielle devient suffisamment élevée pour modifier la configuration des particules et leurs contacts frictionnels à travers des forces de lubrification [60]. Dans ce cas, la fonction g devrait aussi dépendre de la viscosité du fluide interstitiel.

Nous cherchons maintenant à vérifier l'équation (3.14), c'est-à-dire à obtenir, à la place des quatre courbes de la figure 3.23, une courbe maîtresse indépendante du dosage en polymère PC. Une telle courbe est possible si la viscosité du fluide interstitiel μ_0 est modifiée. Nous considérons alors que la viscosité du fluide interstitiel de la pâte de référence est celle de l'eau pure à 20°C (*i.e.* 1 mPa.s) et que la fraction volumique solide de divergence pour la pâte de ciment totalement défloculée (*i.e.* celle avec 0,75% de polymère PC) est égale à la fraction volumique solide maximale de la poudre de ciment (*i.e.* 60,5%, cf. partie 3.4.2.1), comme c'est le cas pour un système non-colloïdal. Pour les dosages intermédiaires en polymère PC, nous choisissons les valeurs de fraction volumique solide à la divergence et de viscosité du fluide interstitiel résumées dans la table 3.5.

Dosage en PC (%)	ϕ_{div} (%)	μ_0 (mPa.s)
0,00	52,5	1,00
0,25	56,0	1,03
0,50	59,5	1,07
0,75	60,5	1,10

Table 3.5 – Fractions volumiques solides à la divergence et viscosités du fluide interstitiel (valeurs utilisées pour obtenir la courbe maîtresse de la figure 3.24).

Nous pouvons alors tracer la viscosité résiduelle relative (*i.e.* le rapport entre la viscosité résiduelle de la pâte de ciment et la viscosité du fluide interstitiel) en fonction de la fraction volumique solide relative (*i.e.* le rapport entre la fraction volumique solide de la pâte de ciment et la fraction volumique solide de divergence) et observer une courbe unique (cf. figure 3.24).

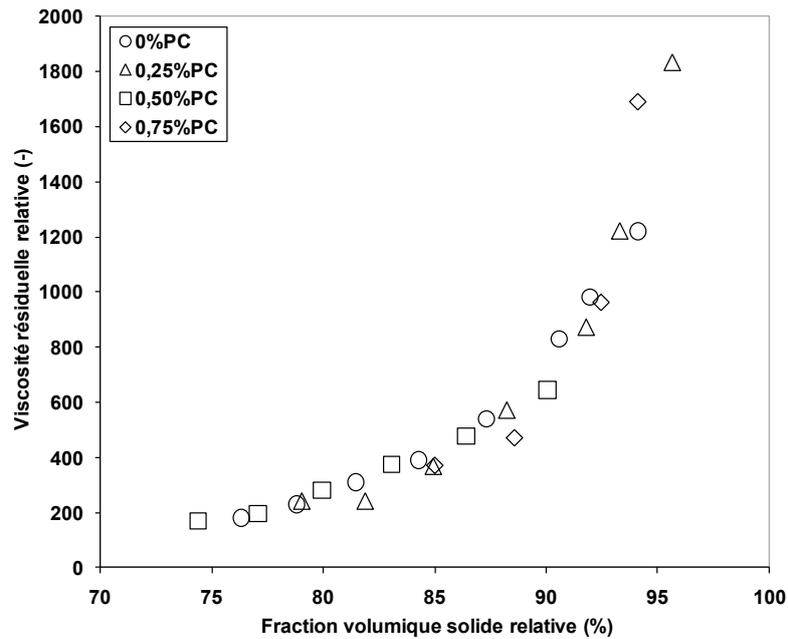


Figure 3.24 – Viscosité résiduelle relative en fonction de la fraction volumique solide relative pour différents dosages en polymère PC.

L'existence d'une telle courbe vient confirmer le mécanisme d'action proposé dans la partie 3.5.3.2 (*i.e.* changement de l'état de floculation) mais suggère également que le polymère a une influence sur la valeur de la viscosité du fluide interstitiel.

Une autre interprétation des résultats reportés sur la figure 3.23 a été suggérée par le professeur Robert J. Flatt. Celle-ci consiste à adimensionner la viscosité résiduelle par $1/H$, où les valeurs de H ont été identifiées à partir des résultats expérimentaux (cf. parties 3.4.2.1 et 3.4.2.3), afin d'obtenir une seule courbe maîtresse indépendante du dosage en polymère PC. La figure 3.25 représente alors la viscosité résiduelle multipliée par H (cf. table 3.3) en fonction de la fraction volumique solide.

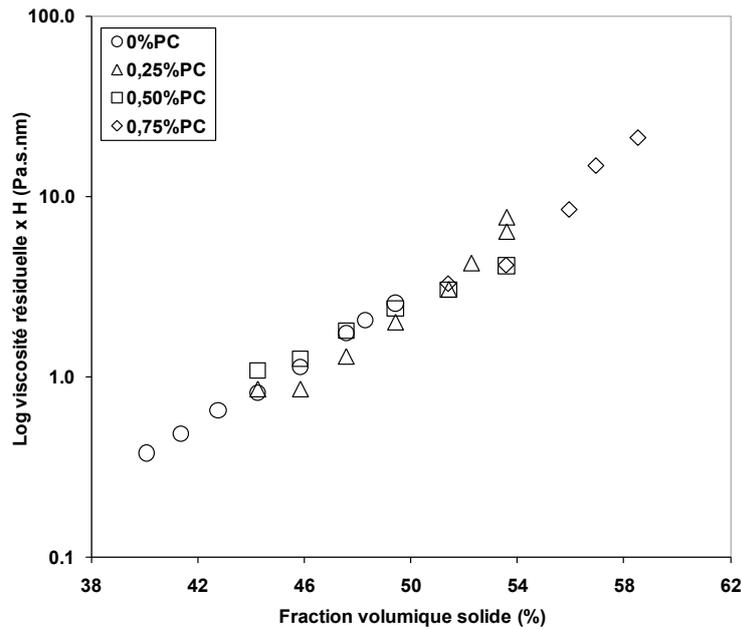


Figure 3.25 – Viscosité résiduelle multipliée par H en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.

La distance moyenne inter-particulaire H imposée par la présence de polymère adsorbé (cf. équations (3.2), (3.4) et (3.6)) peut être alors considérée comme la distance dans laquelle le cisaillement se concentre.

Alors que la dépendance en $1/H^2$ de la contrainte seuil est largement acceptée (cf. partie 3.4.2.1), la figure 3.25 semble mettre en évidence une dépendance en $1/H$ de la viscosité résiduelle. Nous pouvons alors suggérer, comme précédemment, que la viscosité du fluide interstitiel est modifiée localement du fait de la présence de polymère adsorbé, et notamment de l'enchevêtrement des chaînes latérales (cf. partie 3.5.3.5).

3.5.3.4 Fraction volumique solide de divergence

En utilisant les valeurs de la table 3.5, il est maintenant possible de représenter la fraction volumique solide de divergence en fonction du pourcentage de surface couverte par le polymère PC (cf. figure 3.26). Ce pourcentage correspond au rapport entre la quantité de polymère adsorbé à un certain dosage et la quantité de polymère adsorbé au plateau (cf. partie 3.4.2.3 et table 3.4).

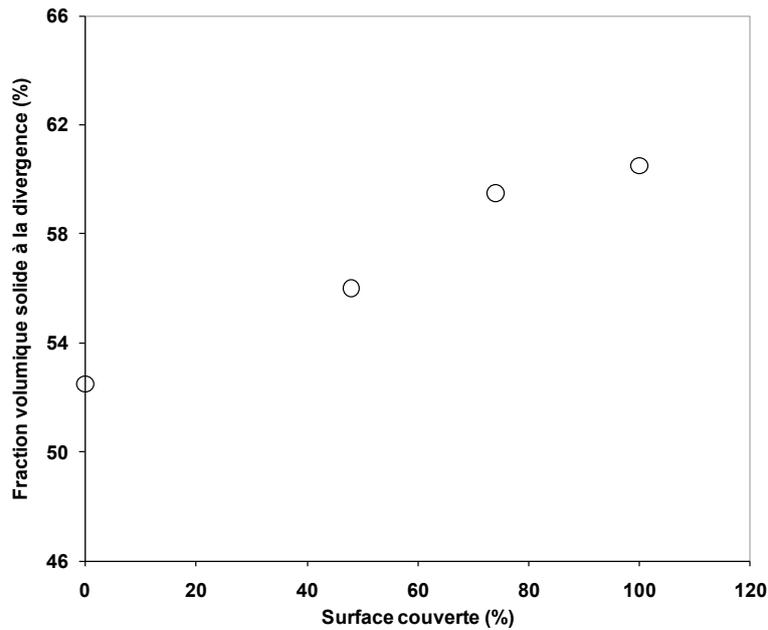


Figure 3.26 – Fraction volumique solide de divergence en fonction du pourcentage de surface couverte par le polymère PC.

Nous remarquons que la fraction volumique solide de divergence de la pâte de référence est approximativement 15% plus faible que la fraction volumique solide de divergence de la pâte totalement dispersée. Ces résultats confirment que la présence de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment modifie le rapport ϕ/ϕ_{div} en modifiant la fraction volumique solide de divergence ϕ_{div} du système.

3.5.3.5 Viscosité du fluide interstitiel

En utilisant les valeurs de la table 3.5, nous pouvons également tracer les valeurs ajustées de la viscosité du fluide interstitiel en fonction de la concentration en polymère PC non adsorbé, c'est-à-dire présent en solution (cf. figure 3.27).

Les valeurs de concentration en polymère non adsorbé sont déterminées à partir des mesures d'adsorption pour les dosages de 0,25%, 0,50% et 0,75% de polymère PC (cf. figure 3.1) et sont résumées dans la table 3.6. Elles sont exprimées en pourcentage de la masse d'eau (*i.e.* pourcentage de la masse de solution interstitielle) et en pourcentage de la masse de ciment.

Dosage en polymère PC		Polymère PC adsorbé		Polymère PC en solution	
% de la masse de ciment	% de la masse d'eau	% de la masse de ciment	% de la masse d'eau	% de la masse de ciment	% de la masse d'eau
0,25	0,71	0,12	0,34	0,13	0,37
0,50	1,43	0,19	0,54	0,31	0,89
0,75	2,14	0,26	0,74	0,49	1,40

Table 3.6 – Concentrations en polymère PC adsorbé et non adsorbé exprimées en pourcentage de la masse de ciment et en pourcentage de la masse d'eau.

Les valeurs de viscosité des solutions interstitielles synthétiques de ciment contenant différentes concentrations en polymère PC sont aussi représentées sur la figure 3.27 avec une incertitude estimée à 5%. Ces solutions sont préparées suivant la procédure décrite dans la partie 2.3.1, puis leur viscosité est déterminée avec le viscosimètre vibrant dont le protocole d'essai est détaillé dans la partie 2.2.7. La gamme de dosages testée est suffisamment large et permet notamment de comparer les valeurs ajustées de la viscosité du fluide interstitiel (cf. table 3.5) aux valeurs mesurées au viscosimètre vibrant.

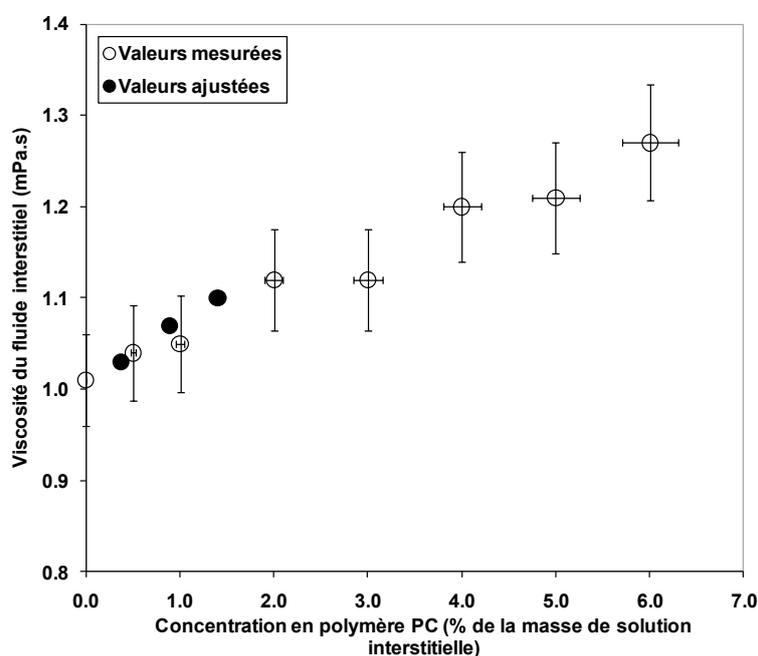


Figure 3.27 – Viscosité du fluide interstitiel en fonction de la concentration en polymère PC dans la solution interstitielle (exprimée en % de la masse de solution interstitielle).

La bonne corrélation entre les valeurs ajustées et les valeurs mesurées expérimentalement suggère que l'augmentation de la viscosité du fluide interstitiel due à la présence de molécules

de polymère non adsorbé pourrait avoir une influence sur la viscosité macroscopique de la pâte de ciment.

Afin de vérifier si la viscosité du fluide interstitiel peut expliquer la différence de viscosité résiduelle observée entre les deux polymères PNS et PC (cf. figure 3.22), nous comparons maintenant la viscosité de solutions contenant ces polymères. Chacune de ces solutions synthétiques représente le fluide interstitiel d'une pâte de ciment adjuvantée avec un certain dosage en polymère PNS ou PC (cf. partie 2.3.1). La figure 3.28 montre la viscosité des solutions de polymère en fonction de la concentration en polymère avec une incertitude estimée à 5%. Comme nous souhaitons comparer les deux polymères, l'extrait sec de chacun des polymères est pris en compte. Il s'agit donc de dosages en produit pur exprimés en pourcentage de la masse de solution interstitielle. Les dosages testés sont élevés afin de pouvoir observer une influence significative sur les valeurs de viscosité des solutions de polymère.

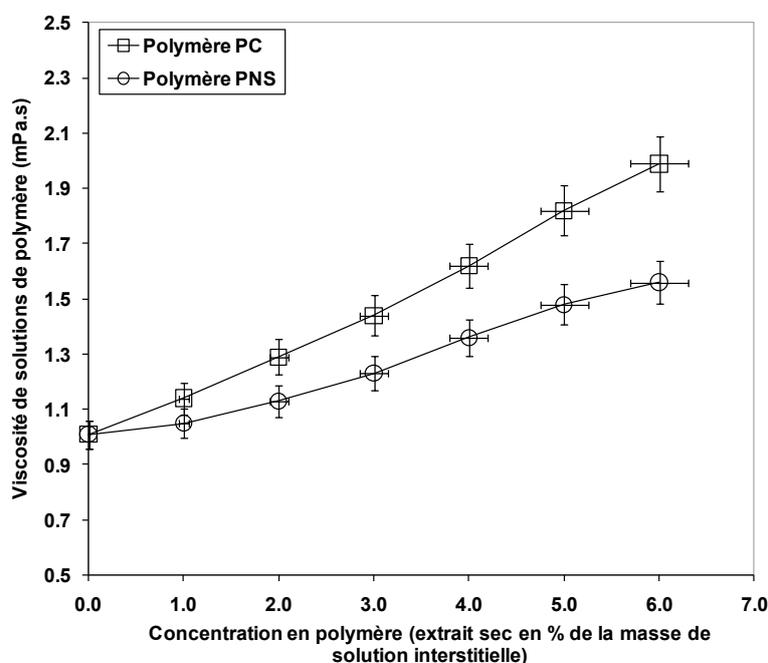


Figure 3.28 – Viscosité de solutions de polymère en fonction de la concentration en polymère PNS et PC (extrait sec exprimé en % de la masse de solution interstitielle).

Nous remarquons que la viscosité de la solution de polymère PNS est plus faible que la viscosité de la solution de polymère PC. Ce résultat suggère alors que la modification plus ou moins marquée de la viscosité du fluide interstitielle due à la présence de polymère non adsorbé pourrait entraîner une différence de comportement au niveau de la viscosité macroscopique. La diminution plus importante de la viscosité résiduelle relative pour un même état de floculation pour le polymère PNS pourrait trouver alors son origine dans la viscosité du fluide interstitiel.

3.5.3.6 Rayon hydrodynamique

Pour aller plus loin dans notre étude, nous souhaitons maintenant expliquer l'origine de la différence de viscosité des solutions de polymère observée sur la figure 3.28. Des mesures de DLS sont alors réalisées afin de déterminer le rayon hydrodynamique des polymères PNS et PC. Les solutions de polymère sont préparées suivant la procédure décrite dans la partie 2.3.1 et le protocole d'essai suivi est détaillé dans la partie 2.2.8. La figure 3.29 montre le résultat obtenu pour le polymère PNS.

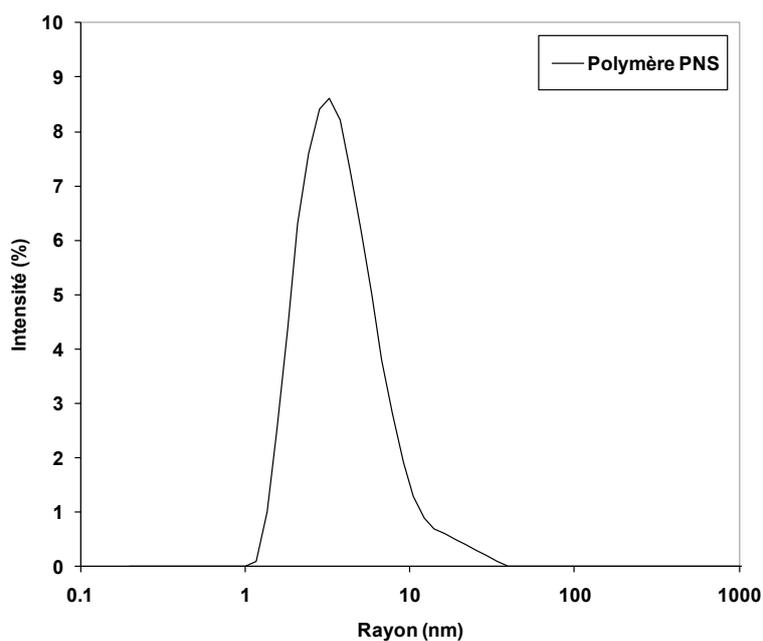


Figure 3.29 – Distribution de taille par intensité obtenue à la DLS pour le polymère PNS.

Les rayons hydrodynamiques des polymères PNS et PC obtenus par DLS sont alors respectivement $4,4 \pm 0,2$ nm et $6,8 \pm 0,4$ nm (cf. figures 3.29 et 3.30). La viscosité de la solution de polymère PNS, de plus faible rayon hydrodynamique, est moins élevée que la viscosité de la solution de polymère PC. Ces résultats suggèrent que la valeur plus faible du rayon hydrodynamique du polymère PNS pourrait expliquer la différence de comportement à la fois au niveau de la viscosité des solutions de polymère (cf. figure 3.28) et de la viscosité macroscopique de la pâte (cf. figure 3.22).

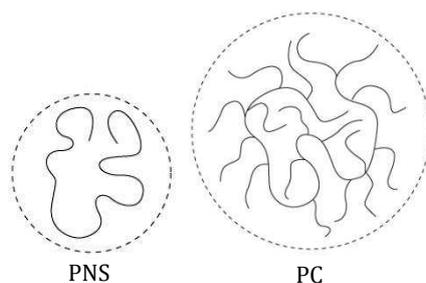


Figure 3.30 – Représentation schématique de la conformation des polymères PNS et PC dans la solution interstitielle.

Par ailleurs, nous pouvons observer sur la figure 3.28 que la viscosité d'une solution de polymère est proportionnelle à la concentration de polymère. Dans un régime dilué, il a été montré que la viscosité de la solution de polymère varie linéairement avec $c \times R_H^3/M_w$, où c est la concentration massique du polymère en solution, M_w est la masse molaire du polymère et R_H est son rayon hydrodynamique [16] [72]. Nous cherchons maintenant à déterminer la valeur du produit $c \times R_H^3/M_w$ pour chacun des polymères pour un dosage correspondant à une diminution de 50% de la contrainte seuil.

Les valeurs des rayons hydrodynamiques et des masses molaires sont connues. Pour le polymère PNS, $R_{HPNS} = 4,4$ nm et $M_{wPNS} = 14\ 000$ g/mol, et pour le polymère PC, $R_{HPC} = 6,8$ nm et $M_{wPC} = 25\ 000$ g/mol. La concentration massique c pour chaque polymère est déterminée à partir des mesures d'adsorption et de rhéologie. La table 3.7 rassemble les informations nécessaires pour déterminer la concentration massique c en polymère associée à une diminution de 50% de la contrainte seuil de la pâte de ciment par rapport à la pâte de référence sans polymère. Par extrapolation linéaire, nous obtenons $c_{PNS} = 288$ g/m³ et $c_{PC} = 344$ g/m³.

Dosage en polymère (% de la masse de ciment)		Extrait sec de polymère en solution (g/l)		Concentration massique c (g/m ³)		Contrainte seuil relative (%)	
PNS	PC	PNS	PC	PNS	PC	PNS	PC
0,25	0,05	0,262	0,150	262	150	60	88
0,40	0,10	0,349	0,374	349	374	28	44

Table 3.7 – Concentrations massiques en polymère et contraintes seuil relatives associées.

Nous pouvons alors calculer la viscosité de la solution interstitielle relative (*i.e.* rapport entre la viscosité d'une solution de polymère et la viscosité de la solution de polymère PC) pour chacun des polymères. La figure 3.31 présente les résultats obtenus sous forme d'histogrammes.

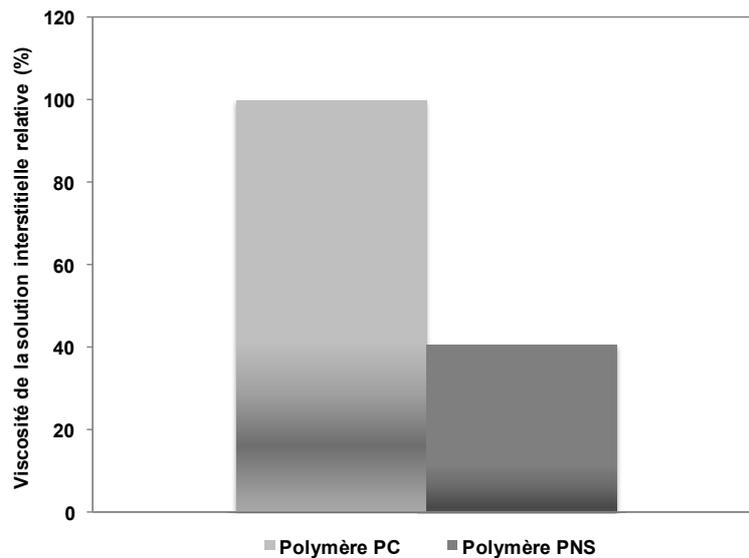


Figure 3.31 – Viscosité de la solution interstitielle relative (le polymère PC est pris comme référence) pour une diminution de 50% de la contrainte seuil de la pâte de ciment par rapport à la pâte de référence.

D'un point de vue qualitatif, il est alors possible de corrélérer la différence de viscosité de la solution interstitielle relative observée entre les polymères PNS et PC (cf. figure 3.31) avec la différence de viscosité résiduelle relative mise en évidence pour les pâtes de ciment correspondantes (cf. figure 3.22).

3.6 Conclusion du chapitre 3

Tout au long ce chapitre, nous avons cherché à étudier les mécanismes potentiels d'action à l'origine d'une diminution de la viscosité macroscopique de pâtes de ciment concentrées. D'après nos résultats, nous suggérons alors que les polymères adsorbants de type plastifiants ou superplastifiants sont capables de diminuer la dissipation visqueuse en modifiant l'état de floculation du système (*i.e.* ϕ/ϕ_{div}). Ce changement affecte la façon dont le cisaillement se concentre entre les grains dans le fluide interstitiel. La configuration des grains se retrouvent alors modifiée et, avec elle, le nombre de contacts frictionnels directs entre les grains. L'ensemble de ces effets étant identiques pour un même état de floculation, nous suggérons que la différence de viscosité résiduelle relative entre les polymères PNS et PC observée sur la figure 3.22 trouve son origine dans l'augmentation plus ou moins prononcée de la viscosité du fluide interstitiel due à la présence de molécules de polymère non adsorbé (cf. figure 3.32). Par conséquent, cette étude montre qu'un polymère permettant d'obtenir une pâte de ciment moins visqueuse pour une contrainte seuil donnée n'est pas un polymère capable de diminuer la dissipation visqueuse dans le fluide interstitiel plus qu'un autre, mais, au contraire, un polymère qui limite l'augmentation de la dissipation visqueuse.

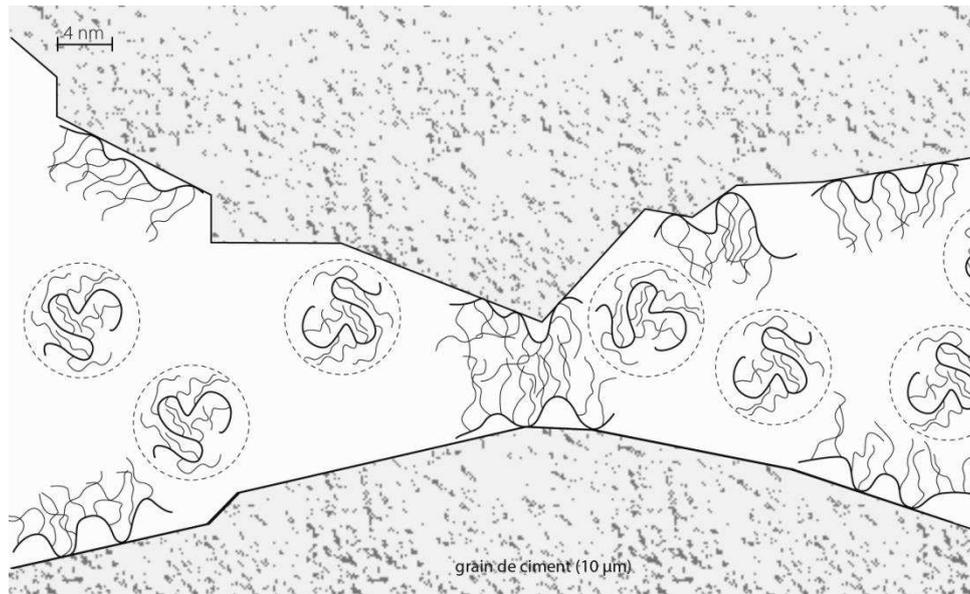


Figure 3.32 – Molécules de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment et molécules de polymère non adsorbé dans le fluide interstitiel.

D'un point de vue pratique, les extrapolations suivantes peuvent être proposées :

- Premièrement, un polymère permettant d'obtenir une faible viscosité macroscopique est soit un polymère qui présente une forte adsorption afin de réduire sa présence dans le fluide interstitiel, soit un polymère de faible rayon hydrodynamique modifiant peu la viscosité du fluide interstitiel.
- Deuxièmement, il est possible d'appliquer les conditions précédentes pour des polymères de type polycarboxylates dont les paramètres moléculaires jouent un rôle important. Alors que la quantité de polymère non adsorbé dans le fluide interstitiel est reliée à la densité de greffage du polymère [22], l'augmentation de la viscosité dépend, quant à elle, du rayon hydrodynamique de la pelote de polymère dans la solution. Dans un bon solvant, ce rayon peut être considéré comme étant proportionnel à la distance entre les extrémités du polymère, dont la valeur peut être estimée par l'approche théorique de Gay et Raphaël [48]. Il en résulte que le rayon hydrodynamique est proportionnel à $P^{2/5}N^{1/5}n^{3/5}$ (cf. partie 1.5.1.5). Par conséquent, des polycarboxylates ayant une forte adsorption, une chaîne principale de faible longueur et de courtes chaînes latérales devraient permettre d'obtenir une faible viscosité macroscopique pour une contrainte seuil donnée. Ce type de polycarboxylates est, de nos jours, dédié à l'industrie du béton préfabriqué alors que des polycarboxylates de faible adsorption avec de longues chaînes latérales sont principalement utilisés pour des bétons prêts à l'emploi pour lesquels le maintien d'ouvrabilité pendant le transport et la mise en œuvre pose problème.

- Troisièmement, dans le cas des polymères de type polycarboxylates, il a été montré que la répulsion stérique était le principal mécanisme de défloculation dominant ainsi la répulsion électrostatique [56] [67] [73] [74] [75]. Cependant, ce mode d'action, très efficace pour réduire la contrainte seuil, pourrait atteindre ses limites dans le cas où une forte réduction de la viscosité macroscopique est attendue. En effet, la répulsion stérique implique des polymères qui « occupent » des volumes importants à la surface des grains. Ces polymères n'adoptent pas la même conformation en solution et, dans le cas des polycarboxylates, ils forment des pelotes de rayon hydrodynamique élevé. Par conséquent, ils augmentent la viscosité du fluide interstitiel et ne permettent donc pas d'avoir la plus faible viscosité macroscopique possible pour une contrainte seuil donnée.

Alors qu'il est difficile de prédire la meilleure combinaison ciment/polymère étant donné la complexité des systèmes étudiés ainsi que la variété et la composition des produits commerciaux, il semblerait, d'après les résultats présentés dans ce chapitre, que des petites molécules de polymère avec une forte contribution électrostatique soient plus efficaces pour réduire la viscosité des systèmes à fraction volumique solide élevée. En ce qui concerne les bétons autoplaçants, pour lesquels il est recommandé de viser une faible contrainte seuil et une viscosité suffisante pour assurer un entrainement des grains et une stabilité de l'ensemble, des molécules de polymère avec de longues chaînes latérales sembleraient ainsi être plus adaptées.

Le schéma récapitulatif suivant peut alors être proposé (pour un même dosage en polymère de type polycarboxylate) :

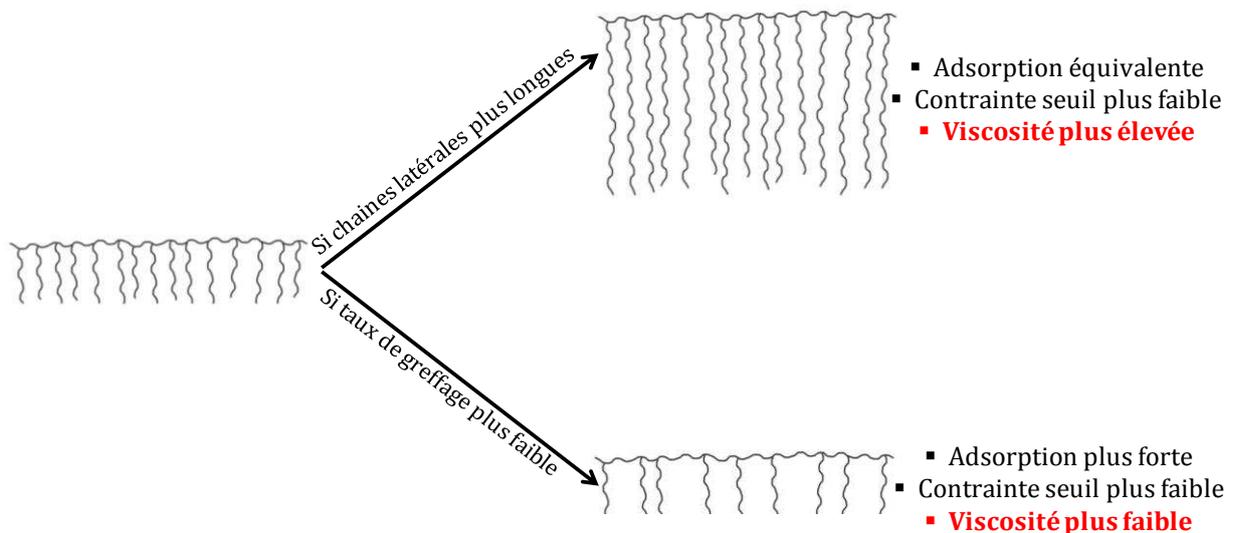


Figure 3.33 – Structures de polymère et actions sur la rhéologie.

3.7 Références du chapitre 3

- [1] W. Schowalter, G. Christensen, Toward a rationalization of the slump test for fresh concrete: comparisons of calculations and experiments, *Journal of Rheology*. 42 (1998) 865.
- [2] N. Roussel, P. Coussot, "Fifty-cent rheometer" for yield stress measurements: from slump to spreading flow, *Journal of Rheology*. 49 (2005) 705–718.
- [3] N. Roussel, Correlation between yield stress and slump: comparison between numerical simulations and concrete rheometers results, *Materials and Structures*. 39 (2006) 501–509.
- [4] N. Roussel, C. Stefani, R. Leroy, From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 817–822.
- [5] G.H. Tattersall, P.F.G. Banfill, *The rheology of fresh concrete*, Pitman Advanced Publishing Program, 1983.
- [6] N. Roussel, A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1797–1806.
- [7] N. Roussel, Rheology of fresh concrete: from measurements to predictions of casting processes, *Materials and Structures*. 40 (2007) 1001–1012.
- [8] R.J. Flatt, N. Roussel, C.R. Cheeseman, Concrete: an eco material that needs to be improved, *Journal of the European Ceramic Society*. 32 (2012) 2787–2798.
- [9] P.-C. Aitcin, Cements of yesterday and today: concrete of tomorrow, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1349–1359.
- [10] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, N. Roussel, Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 820–826.
- [11] K. Asaga, D.M. Roy, Rheological properties of cement mixes: IV. Effects of superplasticizers on viscosity and yield stress, *Cement and Concrete Research*. 10 (1980) 287–295.
- [12] M. Cyr, C. Legrand, M. Mouret, Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, *Cement and Concrete Research*. 30 (2000) 1477–1483.
- [13] J. Björnström, S. Chandra, Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements, *Materials and Structures*. 36 (2003) 685–692.
- [14] A. Papo, L. Piani, Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 2097–2101.

- [15] T.H. Phan, M. Chaouche, M. Moranville, Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1807–1813.
- [16] P. Coussot, *Rhéophysique - La matière dans tous ses états*, CNRS Editions, EDP Sciences, France, 2012.
- [17] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, Second, revised and enlarged Edition, WILEY-VCH, 2006.
- [18] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, Adsorption mechanism of comb polymer dispersants at the cement/water interface, *Journal of Dispersion Science and Technology*. 31 (2010) 790–798.
- [19] P.-G. De Gennes, Polymers at an interface - A simplified view, *Advances in Colloid and Interface Science*. 27 (1987) 189–209.
- [20] J.A. Lewis, H. Matsuyama, G. Kirby, S. Morissette, J.F. Young, Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 83 (2000) 1905–1913.
- [21] J. Plank, C. Hirsch, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research*. 37 (2007) 537–542.
- [22] R.J. Flatt, Chap. 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete, in: *Understanding the Rheology of Concrete*, Edited by N. Roussel, Woodhead Publishing in Materials, 2012: pp. 144–208.
- [23] L. Regnaud, A. Nonat, S. Pourchet, B. Pellerin, P. Maitrasse, et al., Changes in cement paste and mortar fluidity after mixing induced by PCP: a parametric study, in: *Proceedings of the Eighth CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, Sorrento, Italy, SP-239, 2006: pp. 389–407.
- [24] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Gotz, Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems, *Cement and Concrete Composites*. 29 (2007) 251–262.
- [25] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases, *Journal of Colloid and Interface Science*. 323 (2008) 301–312.
- [26] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, et al., Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amounts, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 153–162.
- [27] R.J. Flatt, *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions*, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.

- [28] F. Perche, Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2004.
- [29] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants, *Langmuir*. 25 (2008) 845–855.
- [30] J. Plank, C. Hirsch, Superplasticizer adsorption on synthetic ettringite, in: *Proceedings of the Seventh CANMET/ACI Conference on Superplasticizers in Concrete*, Berlin, Germany, 2003: pp. 283–298.
- [31] V. Fernon, A. Vichot, N. Le Goanvic, P. Colombet, F. Corazza, U. Costa, Interaction between Portland cement hydrates and polynaphthalene sulfonates, *ACI Special Publication*. 173 (1997) 225–248.
- [32] C. Jolicoeur, M.A. Simard, Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts, *Cement and Concrete Composites*. 20 (1998) 87–101.
- [33] R.J. Flatt, Y.F. Houst, A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1169–1176.
- [34] W. Prince, M. Edwards-Lajnef, P.-C. Aitcin, Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 79–85.
- [35] W. Prince, M. Espagne, P.-C. Aitcin, Ettringite formation: a crucial step in cement superplasticizer compatibility, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 635–641.
- [36] C. Giraudeau, J.-B. D’Espinose De Lacaillerie, Z. Souguir, A. Nonat, R.J. Flatt, Surface and intercalation chemistry of polycarboxylate copolymers in cementitious systems, *Journal of the American Ceramic Society*. 92 (2009) 2471–2488.
- [37] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F.V. Hössle, W. Seidl, Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C_3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 45–57.
- [38] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. Roberts, D. Silva, Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cement and Concrete Research*. 41 (2011) 1289–1309.
- [39] P.J. Andersen, The effect of superplasticizers and air-entraining agents on the zeta potential of cement particles, *Cement and Concrete Research*. 16 (1986) 931–940.
- [40] H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki, Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*. 22 (1992) 1115–1129.
- [41] D. Bonen, S.L. Sarkar, The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss, *Cement and Concrete Research*. 25 (1995) 1423–1434.

- [42] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*. 25 (1995) 353–364.
- [43] S. Hanehara, K. Yamada, Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1159–1165.
- [44] K.-C. Hsu, J.-J. Chiu, S.-D. Chen, Y.-C. Tseng, Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability, *Cement and Concrete Composites*. 21 (1999) 425–430.
- [45] G. Chiocchio, A.E. Paolini, Optimum time for adding superplasticizer to Portland cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 15 (1985) 901–908.
- [46] I. Aiad, S. Abd El-Aleem, H. El-Didamony, Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1839–1843.
- [47] I. Aiad, Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 33 (2003) 1229–1234.
- [48] C. Gay, E. Raphaël, Comb-like polymers inside nanoscale pores, *Advances in Colloid and Interface Science*. 94 (2001) 229–236.
- [49] M. Regourd, Chap. 11 - L'hydratation du ciment Portland, in: *Le Béton Hydraulique - Connaissance et Pratique*, J. Baron et R. Sauterey, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), 1995.
- [50] F. Boyer, *Suspensions concentrées: expériences originales de rhéologie*, Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2011.
- [51] J.F. Brady, J.F. Morris, Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion, *Journal of Fluid Mechanics*. 348 (1997) 103–139.
- [52] H.J. Wilson, R.H. Davis, The viscosity of a dilute suspension of rough spheres, *Journal of Fluid Mechanics*. 421 (2000) 339–367.
- [53] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, C. Brumaud, The origins of thixotropy of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 42 (2012) 148–157.
- [54] C. Brumaud, *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2011.
- [55] R.J. Flatt, Dispersion forces in cement suspensions, *Cement and Concrete Research*. 34 (2004) 399–408.
- [56] R.J. Flatt, Towards a prediction of superplasticized concrete rheology, *Materials and Structures*. 37 (2004) 289–300.

- [57] N. Roussel, A. Lemaître, R.J. Flatt, P. Coussot, Steady state flow of cement suspensions: a micromechanical state of the art, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 77–84.
- [58] A.M. Kjeldsen, R.J. Flatt, L. Bergström, Relating the molecular structure of comb-type superplasticizers to the compression rheology of MgO suspensions, *Cement and Concrete Research*. 36 (2006) 1231–1239.
- [59] A. Perrot, T. Lecompte, H. Khelifi, C. Brumaud, J. Hot, N. Roussel, Yield stress and bleeding of fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 42 (2012) 937–944.
- [60] H. Lombois-Burger, P. Colombet, J. Halary, H. Van Damme, On the frictional contribution to the viscosity of cement and silica pastes in the presence of adsorbing and non adsorbing polymers, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 1306–1314.
- [61] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: a yield stress model for suspensions, *Journal of the American Ceramic Society*. 89 (2006) 1244–1256.
- [62] S. Mansoutre, P. Colombet, H. Van Damme, Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration, *Cement and Concrete Research*. 29 (1999) 1441–1453.
- [63] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, Elsevier Science Limited, 1989.
- [64] F. De Larrard, *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*, E & FN Spon, London, 1999.
- [65] Z. Toutou, N. Roussel, Multi scale experimental study of concrete rheology: from water scale to gravel scale, *Materials and Structures*. 39 (2006) 189–199.
- [66] K. Dong, R. Yang, R. Zou, A. Yu, Role of interparticle forces in the formation of random loose packing, *Physical Review Letters*. 96 (2006) 145505.
- [67] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, *Cement and Concrete Research*. 27 (1997) 37–50.
- [68] Y.F. Houst, R.J. Flatt, P. Bowen, H. Hofmann, U. Mäder, J. Widmer, et al., Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste, in: *Proceedings of the International RILEM Conference on the Role of Admixtures in High Performance Concrete*, RILEM Publications, Monterrey, Mexico, 1999: pp. 387–402.
- [69] L.J. Struble, G.K. Sun, Viscosity of Portland cement paste as a function of concentration, *Advanced Cement Based Materials*. 2 (1995) 62–69.
- [70] A. Lemaître, J.-N. Roux, F. Chevoir, What do dry granular flows tell us about dense non-Brownian suspension rheology?, *Rheologica Acta*. 48 (2009) 925–942.
- [71] K. Kendall, Interparticle friction in slurries, in: *Tribology in Particulate Technology*, Dunod Technique, Briscoe and Adam Edition, 1987: pp. 91–102.

- [72] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, 1979.
- [73] R.J. Flatt, Y.F. Houst, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, et al., Electrosteric repulsion induced by superplasticizers between cement particles - An overlooked mechanism?, *ACI Special Publication*. 173 (1997) 743–762.
- [74] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete, *Journal of the American Ceramic Society*. 80 (1997) 2667–2671.
- [75] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, Effect of the length of the side chains of comb-like copolymer dispersants on dispersion and rheological properties of concentrated cement suspensions, *Journal of Colloid and Interface Science*. 336 (2009) 624–633.

3.8 Table des illustrations du chapitre 3

Figure 3.1 – Isothermes d’adsorption pour les polymères PNS et PC en ajout différé (protocole AD 1) déterminées avec l’analyseur de COT (dosages testés pour PNS : 0,1, 0,25, 0,4, 0,5, 0,75, 1, 2 et 3%, dosages testés pour PC : 0,05, 0,10, 0,25, 0,4, 0,5, 0,6, 0,75, 1, 1,5 et 2%, dosages exprimés en % de la masse de ciment).....	103
Figure 3.2 – Isothermes d’absorption pour le polymère PNS : valeurs expérimentales en ajout différé (protocole AD 1) déterminées avec l’analyseur de COT et valeurs théoriques d’après le modèle de Langmuir.....	104
Figure 3.3 – Isothermes d’absorption pour le polymère PC : valeurs expérimentales en ajout différé (protocole AD 1) déterminées avec l’analyseur de COT et valeurs théoriques d’après le modèle de Langmuir.....	105
Table 3.1 – Valeurs de Γ_M et K_L pour les deux polymères PNS et PC.....	106
Figure 3.4 – Représentation schématique d’un polymère adsorbé à la surface d’une particule par l’intermédiaire d’un seul point d’attache (polymères greffés).	109
Figure 3.5 – Représentation schématique d’un polymère adsorbé à la surface d’une particule : modèle « train et boucle » (les segments attachés à la surface forment les trains et sont séparés par des boucles ; la queue est la fin du polymère).	109
Figure 3.6 – Isothermes d’absorption pour le polymère PNS déterminées avec l’analyseur de COT : comparaison entre ajout instantané (protocole AI) et ajout différé (protocole AD 1).	110
Figure 3.7 – Isothermes d’absorption pour le polymère PC déterminées avec l’analyseur de COT : comparaison entre ajout instantané (protocole AI) et ajout différé (protocole AD 1).	111
Figure 3.8 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d’hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,20% et 0,75% de polymère PNS ajouté en instantané.....	114

Figure 3.9 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d’hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,20% et 0,75% de polymère PC ajouté en instantané.....	115
Figure 3.10 – Diffractogrammes obtenus après 30 min d’hydratation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 0,75% de polymère PNS ou PC ajouté en instantané.	115
Figure 3.11 – Différence de contraintes normales en fonction du temps pour la pâte de ciment de référence et une pâte contenant 1% de polymère PC pour trois vitesses de cisaillement différentes.....	118
Figure 3.12 – Rapport entre la différence de contraintes normales et la contrainte tangentielle en fonction du temps pour la pâte de ciment de référence et une pâte contenant 1% de polymère PC pour trois vitesses de cisaillement différentes.....	118
Figure 3.13 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et deux pâtes contenant 1% de polymère PNS ou PC (rapport E/C=0,35).....	120
Figure 3.14 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et des pâtes contenant différents dosages en polymère PNS (rapport E/C=0,50).	121
Figure 3.15 – Contrainte en fonction de la déformation pour la pâte de ciment de référence et des pâtes contenant différents dosages en polymère PC (rapport E/C=0,50).	122
Figure 3.16 – Contrainte seuil en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC (les lignes en pointillés représentent les prédictions du YODEL) [59].	124
Table 3.2 – Fractions volumiques solides de percolation pour différents dosages en polymère PC (valeurs utilisées pour tracer les courbes théoriques de la figure 3.16).	127
Figure 3.17 – Fraction volumique solide de percolation en fonction du dosage en polymère PC (valeurs ajustées de la table 3.2).	128
Figure 3.18 – Fraction volumique solide de percolation en fonction de la distance de séparation inter-surfacique (cf. table 3.3) : comparaison entre valeurs ajustées (cf. table 3.2) et valeurs théoriques (cf. équation (3.5)).....	129
Table 3.3 – Distances de séparation inter-surfacique pour différents dosages en polymère PC (valeurs utilisées pour tracer les courbes théoriques de la figure 3.16).	130
Table 3.4 – Pourcentages de surface couverte pour différents dosages en polymère PC.....	131
Figure 3.19 – Distance de séparation inter-surfacique en fonction du dosage en polymère PC : comparaison entre valeurs ajustées (cf. table 3.3) et valeurs calculées à partir de l’équation (3.7) et des pourcentages de surface couverte obtenus expérimentalement au COT (cf. table 3.4)....	132
Figure 3.20 – Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents dosages en polymère PC.....	134

Figure 3.21 – Viscosité résiduelle en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents dosages en polymère PC.....	135
Figure 3.22 – Viscosité résiduelle relative en fonction de la contrainte seuil relative pour les deux polymères PNS et PC.....	136
Figure 3.23 – Viscosité résiduelle en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.....	140
Table 3.5 – Fractions volumiques solides à la divergence et viscosités du fluide interstitiel (valeurs utilisées pour obtenir la courbe maîtresse de la figure 3.24).....	141
Figure 3.24 – Viscosité résiduelle relative en fonction de la fraction volumique solide relative pour différents dosages en polymère PC.....	142
Figure 3.25 – Viscosité résiduelle multipliée par H en fonction de la fraction volumique solide pour différents dosages en polymère PC.....	143
Figure 3.26 – Fraction volumique solide de divergence en fonction du pourcentage de surface couverte par le polymère PC.	144
Table 3.6 – Concentrations en polymère PC adsorbé et non adsorbé exprimées en pourcentage de la masse de ciment et en pourcentage de la masse d'eau.....	145
Figure 3.27 – Viscosité du fluide interstitiel en fonction de la concentration en polymère PC dans la solution interstitielle (exprimée en % de la masse de solution interstitielle).....	145
Figure 3.28 – Viscosité de solutions de polymère en fonction de la concentration en polymère PNS et PC (extrait sec exprimé en % de la masse de solution interstitielle).....	146
Figure 3.29 – Distribution de taille par intensité obtenue à la DLS pour le polymère PNS.	147
Figure 3.30 – Représentation schématique de la conformation des polymères PNS et PC dans la solution interstitielle.	148
Table 3.7 – Concentrations massiques en polymère et contraintes seuil relatives associées.	148
Figure 3.31 – Viscosité de la solution interstitielle relative (le polymère PC est pris comme référence) pour une diminution de 50% de la contrainte seuil de la pâte de ciment par rapport à la pâte de référence.....	149
Figure 3.32 – Molécules de polymère adsorbé à la surface des grains de ciment et molécules de polymère non adsorbé dans le fluide interstitiel.....	150
Figure 3.33 – Structures de polymère et actions sur la rhéologie.	151

Chapitre 4

Influence des agents entraîneurs d'air sur la rhéologie des matériaux cimentaires

Chapitre 4 – Influence des agents entraîneurs d’air sur la rhéologie des matériaux cimentaires

Dans le domaine de la rhéologie des matériaux cimentaires, beaucoup d’études ont pour but de mettre en évidence des relations entre la formulation et les propriétés rhéologiques du matériau. Par exemple, les effets du rapport eau sur ciment, de la fraction volumique solide, mais encore du dosage et de la nature des superplastifiants sont souvent étudiés. Cependant, bien que ces paramètres soient primordiaux dans la formulation des matériaux cimentaires, il ne faut pas oublier qu’il n’y a pas uniquement des phases liquide et solide dans le système mais également une phase gazeuse présente sous la forme de bulles d’air occlus ou entraîné. Ces deux catégories de bulles d’air sont des composantes essentielles du béton dans le sens où elles aident soit à diminuer, soit à augmenter sa résistance lors de l’exposition à des cycles de gel/dégel. Leur répartition et leur taille ont une forte influence sur la perméabilité et donc la durabilité du matériau [1] [2]. Bien que formées en même temps lors des procédés de mélange et de coulage [3] [4], les bulles d’air occlus et entraîné ne doivent pas être confondues.

Les bulles d’air occlus sont présentes dans tous les types de bétons. Ces vides sont le résultat de l’incapacité de la pâte de ciment à entourer complètement les agrégats et se retrouvent alors piégés dans le béton principalement à cause de l’utilisation de matériaux inappropriés, d’une consolidation et de procédés de coulage inadaptés. Ils sont généralement supérieurs à 1 mm et se distinguent par leur forme irrégulière. Dans le cas d’un béton traditionnel, l’air occlus représente environ 1,5% de la teneur en air total [1]. Il a très peu d’effet sur la résistance aux cycles de gel/dégel et ne procure pas au béton une protection fiable contre l’action du froid et donc une durabilité appropriée.

Les bulles d’air entraîné sont présentes dans le béton grâce aux agents entraîneurs d’air (cf. parties 1.5.2 et 1.6.2). Elles sont sphériques et de diamètre généralement compris entre 50 μm et 1 mm [5], mais des bulles plus petites, jusqu’à 10 μm , peuvent toutefois exister [6]. Elles augmentent la teneur en air totale du béton qui peut alors atteindre 4-8% selon la taille des agrégats [1]. Il a été montré que seules les bulles d’air de taille inférieure à 300 μm participent à

la résistance au gel/dégel [7], et qu'elles doivent avoir une distribution adéquate avec un facteur d'espacement maximal (*i.e.* la demi-distance moyenne séparant les parois de deux bulles voisines, soit la distance moyenne que doit parcourir l'eau pour atteindre une bulle d'air) de l'ordre de 200 μm [8] [9] (cf. partie 4.2.1.1, équations (4.3), (4.4) et (4.7)).

Alors que l'action de l'air entraîné sur les propriétés du béton à l'état durci semble être bien identifiée [1] [2] [5] [10], l'étude des bulles d'air sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires s'avère être une tâche délicate. En effet, les variations de teneur en air dans un béton peuvent résulter de la présence d'autres adjuvants tels que les hauts réducteurs d'eau (*i.e.* superplastifiants) ou les éthers de cellulose (utilisés comme agents viscosants) [11]. Cependant, comme ces adjuvants affectent aussi les interactions entre les particules de ciment, et donc le comportement rhéologique du système, il est dans ce cas difficile d'attribuer le changement de fluidité à la variation de la teneur en air. Par ailleurs, les procédures de mélange ne sont pas sans effet sur la teneur en air et sont également responsables de variations dans les propriétés intrinsèques du système [12]. Le caractère instable, propre aux bulles d'air, rend également difficile l'étude de leur comportement à l'état frais.

De façon générale, l'influence des bulles d'air sur la rhéologie des matériaux cimentaires reportée dans la littérature n'est pas évidente. Nous souhaitons ainsi commencer ce chapitre par la présentation d'un ensemble de résultats qui, du fait de leur divergence, rendent difficiles la compréhension des mécanismes de l'entraînement d'air à l'origine d'un changement du comportement rhéologique des matériaux cimentaires.

4.1 Des résultats divergents dans la littérature

Dans « *ACI 211.1-91 - Standard practice for selecting proportions for normal, heavy weight and mass concrete* » [13], il est précisé que l'affaissement augmente d'environ 10 mm par 1% d'air entraîné, montrant ainsi qu'une augmentation d'air peut être associée à une amélioration de la fluidité. Cependant, une diminution de la fluidité peut être observée dans certains cas.

Dans son célèbre rhéographe (cf. figure 4.1), Wallevik montre que, pour un béton normal, la contrainte seuil est affectée par l'entraînement d'air seulement à partir d'une certaine valeur [14]. Au dessus de cette valeur, l'augmentation de la teneur en air diminue la contrainte seuil du béton. La viscosité plastique, quant à elle, diminue avec la teneur en air. Dans cet article et dans [15], Wallevik fait la distinction entre deux types de mortier, un mortier ferme et un mortier plus fluide. Il montre que, pour un mortier de référence de rapport $E/C=0,37$ (*i.e.* mortier ferme, $\tau_0 \approx 900$ Pa et $\mu_{pl} \approx 12$ Pa.s), la contrainte seuil et la viscosité plastique diminuent avec la teneur en air. Par contre, pour un mortier de référence de rapport $E/C=0,40$ (*i.e.* mortier plus

fluide, $\tau_0 \approx 350$ Pa et $\mu_{pl} \approx 8$ Pa.s), la contrainte seuil augmente alors que la viscosité plastique diminue avec la teneur en air. Dans [15], le même auteur fait également la distinction entre les effets de l’air sur des bétons de consistance différente (*i.e.* contrainte seuil élevée ou faible). L’ajout d’air dans un béton entraîne principalement une diminution de la viscosité plastique. Par contre, l’effet sur la contrainte seuil dépend de la consistance initiale du béton. Celle-ci peut diminuer dans le cas où le béton est ferme (en l’absence de superplastifiant) ou contient un volume important de fines, et donc l’entraînement d’air améliore la fluidité. Pour un béton fluide, la contrainte seuil peut éventuellement augmenter.

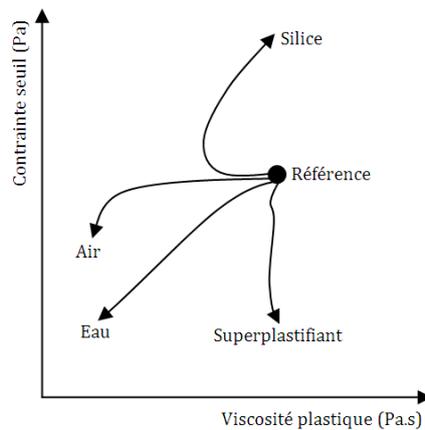


Figure 4.1 – Rhéographe : illustration des effets de la présence d’air, de superplastifiant et de fumée de silice sur le comportement rhéologique du béton frais [14] [15].

Dans [16], Khayat montre que des bétons autoplaçants ayant un étalement initial de l’ordre de 500 à 600 mm ne sont pas affectés par la présence d’air entraîné (*i.e.* leur étalement n’est pas modifié). Par ailleurs, il démontre la faisabilité de produire un béton autoplaçant à air entraîné performant avec une formulation optimisée lui permettant de conserver des propriétés mécaniques et de durabilité adaptées.

Par ailleurs, dans [17], Struble et Jiang étudient les effets de l’entraînement d’air sur la contrainte seuil et la viscosité plastique de pâtes de ciment et bétons. Ils reportent une augmentation de la contrainte seuil et une diminution de la viscosité plastique pour les systèmes étudiés. Cependant, il peut être noté dans cet article que, dans le cas particulier de pâtes de ciment diluées avec des superplastifiants, la viscosité plastique augmente avec la teneur en air alors que l’affaissement des bétons diminue.

Plus récemment, dans [18], Kim *et al.* étudient certaines propriétés de bétons légers contenant un volume élevé d’air entraîné, et notamment l’influence de la teneur en air sur la rhéologie. Ils montrent que, pour une augmentation du dosage en agent entraîneur d’air de 0 à 1%,

l'étalement passe de 200 à 570 mm. Les auteurs suggèrent que, suite à l'ajout d'un agent entraîneur d'air, de l'air est entraîné dans la pâte de ciment et la viscosité du béton diminue. Par ailleurs, l'air entraîné semble réduire la friction entre les agrégats, qui gêne normalement l'écoulement du béton frais. Par contre, pour des dosages de 1 à 1,50%, ils observent une diminution de l'étalement et un changement d'aspect du béton. Ils étudient également la taille des pores et mettent en évidence l'existence de larges pores irréguliers en l'absence d'agent entraîneur d'air. Par contre, pour un dosage de 0,5% en agent entraîneur d'air, les pores sont petits et leur distribution est meilleure. Cependant, pour des dosages plus élevés, la taille des pores augmente et des pores anormalement larges sont créés. Ils suggèrent alors que, dans le cas d'un surdosage, le volume des pores dans le béton frais augmente, ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur du film de pâte de ciment entourant les pores et donc une instabilité des pores.

Dans [19], Dils *et al.* montrent qu'un béton à ultra hautes performances avec un faible étalement (*i.e.* contrainte seuil élevée) et un temps d'écoulement élevé au test V-Funnel (*i.e.* viscosité élevée) contient plus d'air qu'un béton plus maniable. Ils suggèrent d'une part, qu'un béton moins maniable renferme plus d'air occlus, et d'un autre part, que l'air occlus ne peut pas s'échapper du fait de la viscosité importante du béton (viscosité beaucoup plus élevée que celle d'un béton autoplaçant). Par ailleurs, les auteurs montrent qu'une diminution de la pression lors de la procédure de malaxage (*i.e.* malaxage sous vide) entraîne une réduction de la teneur en air et une amélioration de la maniabilité. Le passage de 1013 mbar à 50 mbar entraîne, en effet, une diminution de la contrainte seuil et de la viscosité mais également de la taille des bulles d'air entre 3 mm et 10 μm . Afin d'expliquer ce résultat, ils utilisent un nombre capillaire adimensionnel C_a (cf. partie 4.5.2) qui met en évidence, selon la vitesse de cisaillement appliquée, l'existence de bulles d'air soit sphériques soit déformables. Ils suggèrent alors que la technique du mélange sous vide entraîne une diminution du nombre de bulles d'air sphériques et réduit ainsi la résistance à l'écoulement : la contrainte seuil et la viscosité diminuent.

A partir de ces différents articles et des connaissances générales sur la rhéologie des bétons, nous retiendrons que la contrainte seuil et la viscosité plastique des bétons ordinaires et des pâtes de ciment fermes semblent diminuer lorsque la teneur en air augmente, alors que la contrainte seuil et la viscosité plastique des bétons autoplaçants et des pâtes de ciment fluides semblent augmenter et diminuer respectivement avec la teneur en air. Cette différence de comportement n'a toutefois pas encore été clairement expliquée. Par ailleurs, il est important de noter que les agents entraîneurs d'air modifient, certes, la teneur en air du système mais également la taille des bulles d'air qui pourrait être à l'origine du changement de comportement rhéologique.

Ce chapitre a donc pour but d’améliorer la compréhension des mécanismes physiques à l’origine des effets décrits ci-dessus. En présentant de nouveaux résultats expérimentaux, nous souhaitons expliquer les fluctuations des paramètres rhéologiques en fonction de la teneur en air et proposer ainsi un cadre théorique afin de pouvoir anticiper ces changements. Pour cela, nous abordons les notions de nombre capillaire, de bulles d’air sphériques et bulles d’air déformables et présentons un ensemble de relations théoriques qui sont susceptibles de s’appliquer, suivant certaines conditions, aux systèmes testés. Notre étude est réalisée sur pâtes de ciment et mortiers.

Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous rappelons d’abord quels sont les paramètres caractéristiques du réseau de bulles d’air à l’état durci et à l’état frais. Par ailleurs, nous apportons notre contribution personnelle en présentant, comme évoqué à la fin du chapitre 2, deux méthodes expérimentales réalisées à l’Ifsttar.

4.2 Détermination des paramètres caractérisant le réseau de bulles d’air

La teneur en air a longtemps été le seul indicateur utilisé pour caractériser le réseau de bulles d’air d’un béton. Cependant, cette mesure est insuffisante. Il est en effet possible de produire un béton avec une teneur en air adéquate mais présentant une mauvaise résistance aux cycles de gel/dégel à cause d’un facteur d’espacement entre les bulles d’air inadapté [20]. Il est donc primordial de mesurer sa valeur afin de garantir un réseau de bulles d’air compact et homogène [21]. Alors que des procédures normalisées caractérisant le réseau de bulles d’air sur béton durci existent, nous allons voir ici que la tâche est plus délicate sur béton frais.

4.2.1 A l’état durci

4.2.1.1 Norme ASTM C457

La norme « *ASTM C457/C457M - Standard test method for microscopical determination of parameters of the air-void system in hardened concrete* » [22] décrit deux procédures permettant de déterminer trois paramètres caractéristiques d’un réseau de bulles d’air : la teneur en air, la surface spécifique et le facteur d’espacement. Elles consistent à utiliser un microscope afin d’observer un nombre donné de points sur des lignes transversales espacées régulièrement sur toute la surface d’un échantillon de béton posé sur un plateau mobile et pouvant se déplacer dans deux directions perpendiculaires. Une attention particulière est accordée à la préparation de l’échantillon de béton à examiner [23]. Celui-ci est traité de façon à obtenir une surface polie et plane. Ces méthodes, plutôt longues et difficiles à réaliser sur site, requièrent une certaine expérience de l’opérateur et l’examen d’au moins trois échantillons [24].

Méthode de traversée linéaire de Rosiwal

Cette méthode consiste à mesurer, le long de lignes transversales espacées régulièrement, la longueur des cordes interceptées par les vides d'air, la pâte de ciment et les granulats. De cette façon, la longueur cumulée des cordes traversant les vides d'air L_a , la pâte de ciment L_{pc} , et le nombre total de vides d'air N_a peuvent être déterminés. Connaissant la longueur totale examinée L_t , il est alors possible de calculer la teneur en air A de l'échantillon en utilisant la relation suivante :

$$A = \frac{L_a}{L_t} \quad (4.1)$$

Généralement, les bétons à air entrainé doivent avoir une teneur en air comprise entre 4 et 8% [1]. La seule mesure de la teneur en air est un mauvais indice de durabilité au gel. En effet, pour une même teneur en air, la distribution de la taille des bulles peut être différente [2] [25].

La surface spécifique des bulles d'air α_a est la surface des bulles d'air A_a par unité de volume d'air V_a :

$$\alpha_a = \frac{A_a}{V_a} = \frac{4N_a}{L_a} \quad (4.2)$$

Généralement, les bétons à air entrainé doivent avoir une surface spécifique comprise entre 24 et 48 mm^{-1} [1].

Le facteur d'espacement des bulles d'air \bar{L} permet de vérifier l'adéquation du réseau de bulles d'air obtenu et conditionne la tenue au gel des bétons à air entrainé. C'est un des paramètres les plus importants [21]. Celui-ci ne doit pas être inférieur à une valeur critique ($\bar{L} = 230 \mu\text{m}$ dans la norme Canadienne CSA A23.1). Selon la norme ASTM C457, en fonction du rapport p/A ($p = L_{pc}/L_t$ représente la teneur en pâte), le facteur d'espacement est défini de deux façons :

- si $p/A < 4,342$, le facteur d'espacement correspond à l'épaisseur de la couche de pâte sur la surface des bulles d'air :

$$\bar{L} = \frac{L_p}{4N_a} \quad (4.3)$$

- si $p/A > 4,342$, cas le plus courant, le facteur d’espacement correspond à la moitié de la distance moyenne séparant les parois de deux bulles voisines (*i.e.* la distance moyenne que doit parcourir l’eau pour atteindre une bulle d’air) :

$$\bar{L} = \frac{3}{\alpha_a} \times \left[\frac{1}{4} \times \left(\frac{p}{A} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (4.4)$$

Généralement, les bétons à air entraîné doivent avoir un facteur d’espacement compris entre 100 et 250 μm [1]. Son calcul suppose une même dimension des bulles d’air mais sa valeur est en fait influencée par la proportion de grosses bulles par rapport aux petites [26]. Ce paramètre est pratique, et même si plus pertinent que la teneur en air, il ne donne pas suffisamment d’informations sur la composition du réseau de bulles d’air.

La méthode du calcul des points modifiés

Cette méthode consiste à observer des points discrédités distribués régulièrement le long de lignes transversales. L’opérateur doit alors décider si le point intercepte un vide, un granulat ou la pâte de ciment, et comptabiliser le nombre de points interceptant chacune des phases. De cette façon, le nombre total de points S_t , le nombre de points situés sur des vides d’air S_a , sur la pâte de ciment S_{pc} , et le nombre total de vides d’air N_a (pas nécessairement situés aux points d’arrêt) peuvent être déterminés. Il est alors possible de calculer la teneur en air, la surface spécifique (où l est la distance entre les points) et le facteur d’espacement en utilisant les relations suivantes :

$$A = \frac{S_a}{S_t} \quad (4.5)$$

$$\alpha_a = \frac{4N_a}{lS_a} \quad (4.6)$$

$$\bar{L} = \frac{lS_{pc}}{4N_a} \text{ ou équation (4.4)} \quad (4.7)$$

4.2.1.2 Analyse d’image

Le principal intérêt de l’analyse d’image sur béton durci est de proposer une alternative rapide et objective à la norme ASTM C457 qui s’avère longue, fastidieuse et subjective. Cette technique permet de caractériser de façon automatique le réseau de bulles des bétons à air entraîné avec,

semble-t-il, une meilleure évaluation du facteur d'espacement, et peut également déterminer une distribution de taille des vides d'air. L'élaboration d'un tel système nécessite trois phases importantes : la définition d'un traitement de surface des échantillons, l'acquisition d'images et le développement d'algorithmes de traitement d'images.

Dans [24], Pleau *et al.* présentent les avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'analyse d'image par rapport aux méthodes traditionnelles définies par la norme ASTM C427 (cf. partie 4.2.1.1). Cette méthode, plus objective, permet *a priori* une meilleure fiabilité, un gain de temps et une évaluation de taille des bulles d'air sous forme d'un diagramme de distribution. Elle nécessite toutefois une préparation soignée de l'échantillon à analyser. Le traitement de surface consiste, premièrement, à polir l'échantillon afin de pouvoir bien discerner les frontières entre vides d'air et agrégats, comme pour les méthodes de la norme ASTM C427, et deuxièmement, à combler les vides d'air avec de l'encre blanche afin de renforcer le contraste entre vides d'air, pâte de ciment et agrégats. Les auteurs montrent que l'analyse d'image peut caractériser le réseau de bulles d'air mais restent toutefois vigilants. Alors que le facteur d'espacement est plutôt bien évalué, la distribution de taille des bulles d'air est largement surestimée par cette technique. Ils mettent alors l'accent sur la nécessité de valider cette méthode en comparant un nombre important d'échantillons de bétons de caractéristiques différentes avant de pouvoir généraliser son utilisation.

Dans [27], Elsen propose une comparaison entre une méthode automatisée basée sur l'analyse d'image et les méthodes traditionnelles de la norme ASTM C427 (cf. partie 4.2.1.1) à partir d'un ensemble de résultats d'analyse du réseau de bulles d'air sur béton durci provenant de différents laboratoires. Il montre ainsi une cohérence dans les résultats et suggère que la technique d'analyse a peu d'influence. La méthode automatisée, certes très rapide, est problématique lorsqu'un volume élevé de grains poreux de sable est présent dans le béton et ne permet pas de déterminer la teneur en pâte. Il souligne, par ailleurs, l'importance de la préparation de l'échantillon à analyser afin d'assurer la fiabilité et la répétabilité des résultats.

Nous souhaitons présenter ici un protocole d'analyse d'image réalisé avec le logiciel ImageJ [28] par Guillaume Grampeix, doctorant à l'Ifsttar (2010-2013). A partir d'une photographie, ce logiciel est capable de détecter les formes, de les comptabiliser et de calculer leur surface. Dans notre cas, il est utilisé afin de déterminer le diamètre moyen des bulles d'air de la pâte de ciment durcie non adjuvantée. Comme vu précédemment, la préparation de l'échantillon à analyser est une étape importante. Guillaume Grampeix a donc développé une procédure permettant de mettre en évidence la présence des bulles d'air grâce à l'application d'une fine couche de peinture blanche sur la surface de la pâte de ciment durcie plane et polie. Après le traitement de

l’image par ImageJ et l’exploitation des résultats sur Excel, il est alors possible de tracer une distribution de taille des bulles d’air afin d’obtenir un diamètre moyen. Cependant, suivant le type de distribution choisie, soit en nombre, en air ou en volume, le diamètre moyen est plus ou moins grand. Si nous considérons une distribution en nombre, les résultats d’analyse d’image montrent que la moitié des bulles d’air ont un diamètre inférieur à 85 μm . Pour une distribution en volume, le diamètre moyen est de 245 μm (cf. figure 4.2). Même si de nombreuses petites bulles d’air sont présentes, quelques grosses bulles d’air sont visibles. Leur contribution est alors non négligeable lorsqu’une distribution de taille en volume est considérée. L’analyse d’image fournit ainsi des informations intéressantes sur le réseau de bulles d’air à l’état durci. Il est cependant délicat de les extrapoler à l’état frais, notamment à cause de l’instabilité du réseau de bulles d’air, des phénomènes d’évaporation et de coalescence des bulles [1] [29]. Etant donné l’approche dimensionnelle de notre étude, nous considérons dans la suite de ce chapitre que le diamètre moyen des bulles d’air à l’état frais est de l’ordre de 200 μm .

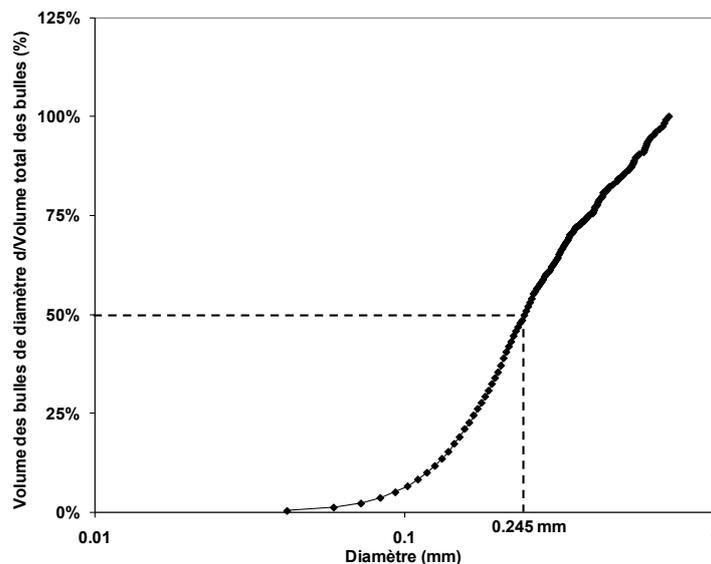


Figure 4.2 – Distribution de la taille des bulles d’air en volume obtenue après traitement des données suite à l’analyse d’image avec le logiciel ImageJ.

4.2.2 A l’état frais

Alors que des techniques normalisées permettent de caractériser convenablement le réseau de bulles d’air des matériaux cimentaires à l’état durci, ce travail est plus délicat à l’état frais.

4.2.2.1 Aéromètre

L’aéromètre (cf. partie 2.2.3) nous a permis de déterminer la teneur en air des formulations de mortier testées dans cette étude (cf. partie 4.3.2). Sa capacité est de 1 litre mais, suivant le type

de l'échantillon testé, celle-ci peut varier. Il s'agit d'une méthode pressiométrique. Le principe de l'essai consiste à appliquer une pression sur l'échantillon. Cette pression provoque une réduction du volume de l'échantillon du fait de la compressibilité des vides d'air. La teneur en air peut être estimée à partir de la différence de volume [30] [31]. C'est un essai rapide mais, comme vu précédemment, la quantité d'air contenue dans un système ne fournit pas d'informations précises sur la composition du réseau de bulles d'air et, utilisée seule, ne constitue pas un indice de durabilité pertinent.

4.2.2.2 Analyseur de vides d'air (AVA)

La teneur en air à l'état frais peut également être déterminée avec un analyseur de vides d'air, appelé Air Void Analyzer (AVA, cf. figure 4.3). Cet appareil, développé en Europe au début des années 90, permet de contrôler les paramètres déterminants du réseau de bulles d'air des matériaux cimentaires à l'état frais, assurant ainsi une meilleure durabilité de ces matériaux lors de cycles de gel/dégel [32]. Il permet de mesurer les teneurs en air pour différents intervalles de taille de bulles, la surface spécifique et le facteur d'espacement. Le protocole expérimental consiste à introduire un échantillon à la base d'une colonne remplie d'eau dans laquelle un liquide spécial, de viscosité connue, est placé en partie inférieure. Un agitateur magnétique permet alors de libérer les bulles d'air de l'échantillon en le mélangeant avec ce liquide. Celles-ci remontent dans la colonne et sont recueillies en surface par un disque immergé dans l'eau et relié à un enregistreur de poussée. En fonction de la taille des bulles, l'ascension est plus ou moins rapide. Le poids total des bulles d'air recueillies sur le disque est alors enregistré toutes les minutes. L'ordinateur détermine également la différence de poussée entre deux minutes consécutives. L'essai se termine lorsque la différence de pesée est nulle ou après 25 min. L'appareil a alors enregistré le volume d'air arrivé en surface chaque minute, auquel il est possible d'associer une taille moyenne grâce à un étalonnage préalable. L'AVA détermine ainsi la distribution granulométrique des bulles d'air sous forme de deux graphes : une courbe granulométrique classique et un histogramme de la distribution de taille des bulles d'air dans la pâte de ciment [23] [32] [33] [34].



Figure 4.3 – Système AVA-3000 (photo de Germann Instruments) [33].

4.2.2.3 Observation des bulles d’air au microscope

Dans l’article [35], deux méthodes sont proposées pour observer la coquille entourant les bulles d’air dans une pâte de ciment à l’état frais (après moins de 30 min d’hydratation). Basées sur des observations au LTSEM (Low Temperature Scanning Electron Microscope), elles pourraient éventuellement permettre de déterminer la distribution de la taille des bulles d’air. Le LTSEM permet de faire une analyse d’image de bulles d’air et de vides isolés durant les premiers instants de l’hydratation. La première méthode utilise du glycérol et a pour but d’isoler les bulles d’air de la pâte de ciment à l’état frais pour observer leur microstructure. Elle consiste à placer un échantillon de pâte de ciment au fond d’un tube. Une couche de glycérol puis une couche d’eau recouvre cet échantillon. La pâte de ciment est ensuite mélangée doucement avec une tige pour permettre aux bulles d’air de s’échapper. Les bulles traversent le glycérol (qui sert de barrière pour empêcher le mélange pâte de ciment et eau) puis l’eau, et sont récoltées à la surface. Elles sont ensuite placées sur une lamelle de titane, subissent une trempe dans de l’azote liquide et sont analysées avec le LTSEM. Nous retrouvons ici des similarités avec l’AVA.

La deuxième méthode nécessite d’analyser l’ensemble de l’échantillon de la pâte de ciment. Elle consiste à couler des échantillons de pâte de ciment dans de petits moules en plexiglas qui subissent ensuite une trempe dans de l’azote liquide. Les moules sont retirés alors que les échantillons sont toujours dans l’azote liquide. Une analyse au LSTEM est ensuite réalisée. La trempe permet de geler les échantillons rapidement, et donc les grains de ciment et les vides d’air.

Dans l’article [36], les auteurs proposent une nouvelle technique afin d’observer les bulles d’air échappées de la pâte de ciment et contenues dans l’eau de ressuage. Ils souhaitent ainsi étudier

leur stabilité. Après avoir été mélangée, la pâte de ciment est transférée, grâce à un entonnoir, dans une bouteille de 70 ml. La bouteille est remplie totalement en trois fois et avant chaque nouveau remplissage, la pâte est consolidée. Elle est ensuite fermée et placée à l'horizontale. Au bout de 10 min, une couche d'eau à la surface de la pâte de ciment peut être observée. Cette couche d'eau contient alors des bulles d'air qui se sont échappées de la pâte de ciment. Ces bulles peuvent être ensuite observées grâce à un stéréo-microscope qui permet de prendre des images et mettre ainsi en évidence le changement de ces bulles en fonction du temps. Trois variantes de cette technique sont par ailleurs présentées : un dispositif où l'expansion de la pâte est autorisée, un dispositif sans expansion de la pâte et un dispositif où la pression du fluide varie. Des valeurs de diamètre de bulles d'air sont également données (centaines de microns suivant la méthode et l'agent entraîneur d'air).

4.2.2.4 Proposition d'une méthode expérimentale

Nous reportons ici un travail exploratoire qui, même s'il n'a pas abouti, pourrait s'avérer utile afin d'estimer la taille moyenne des bulles d'air d'un échantillon de pâte de ciment ou de mortier, ou du moins, permettre une comparaison entre différents agents entraîneurs d'air.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer une expansion de volume lorsqu'un système est soumis à une dépression. Dans notre cas, nous avons testé différentes formulations de pâte de ciment et de mortier. Nous avons préparé les pâtes suivant la procédure décrite à la partie 2.3.3.1 en utilisant le polymère EA et un autre polymère commercial de type entraîneur d'air, le polymère C. Nous ne connaissons pas les caractéristiques de ce polymère. Cependant, il semble entraîner de plus petites bulles d'air que le polymère EA. Ceci a été observé sur des éprouvettes de pâtes de ciment durcies. Les mortiers fermes ont été préparés suivant la procédure détaillée à la partie 2.3.2 avec seulement le polymère EA. Un échantillon de pâte de ciment ou de mortier de volume connu est placé dans un bécher en verre gradué. Il est ensuite introduit dans une enceinte à vide où une dépression est appliquée. Nous pouvons alors observer une expansion de l'échantillon qui peut être quantifiée grâce aux graduations du bécher.

En considérant la loi de Laplace (ou pression de Laplace) et l'air comme un gaz parfait, il est alors possible d'obtenir une relation liant le rayon initial de la bulle à la tension de surface, la pression atmosphérique, la dépression appliquée et l'amplification de volume (cf. annexe A). Celle-ci a pour expression :

$$r_0 = \frac{2\gamma_s(\alpha^{2/3} - 1)}{P_{atm}(1 - \alpha\Delta P)} \quad (4.8)$$

où r_0 est le rayon initial de la bulle, γ_s est la tension de surface, P_{atm} est la pression atmosphérique ($P_{atm} = 101\,325$ Pa), α est l’amplification de volume (*i.e.* rapport entre le volume d’air dans le système après la dépression et le volume d’air initial) et ΔP est une dépression adimensionnelle (*i.e.* rapport entre la pression finale ($P_f = 9\,500$ Pa) et la pression atmosphérique). Nous faisons ici l’hypothèse que la tension de surface est de l’ordre de 0,05 Pa.m (les agents entraîneurs d’air diminuent la valeur traditionnelle estimée à 0,07 Pa.m).

La table 4.1 récapitule les principales valeurs expérimentales obtenues. Nous avons testé différents dosages en polymère mais présentons seulement les résultats pour un dosage de 1%.

Système	Teneur en air initiale (%)	Variation de volume (ml)	α (-)	$\Delta P = P_f/P_{atm}$ (-)
Pâte+1%EA	29,6	0,135	10,1	0,094
Pâte+1%C	6,8	0,015	5,4	0,094
Mortier+1%EA	16,0	0,190	12,9	0,094

Table 4.1 – Valeurs expérimentales obtenues suite à l’essai d’expansion de volume.

Nous pouvons noter que l’amplification de volume α augmente quand le rayon initial de la bulle d’air r_0 augmente. Nous pourrions utiliser l’équation (4.8) pour calculer r_0 mais les valeurs de α mesurées sont supérieures à $1/\Delta P$ (*i.e.* pour $\alpha > 1/\Delta P$, le rayon r_0 est négatif). Par ailleurs, lorsque que $\alpha < 1/\Delta P$, les valeurs obtenues de r_0 sont de l’ordre de quelques microns. Nous choisissons de nous contenter de mesurer l’amplification de volume α en gardant en tête que sa valeur augmente avec le rayon r_0 .

Il est alors intéressant de regarder les variations de l’amplification de volume α en fonction des systèmes étudiés (cf. figure 4.4).

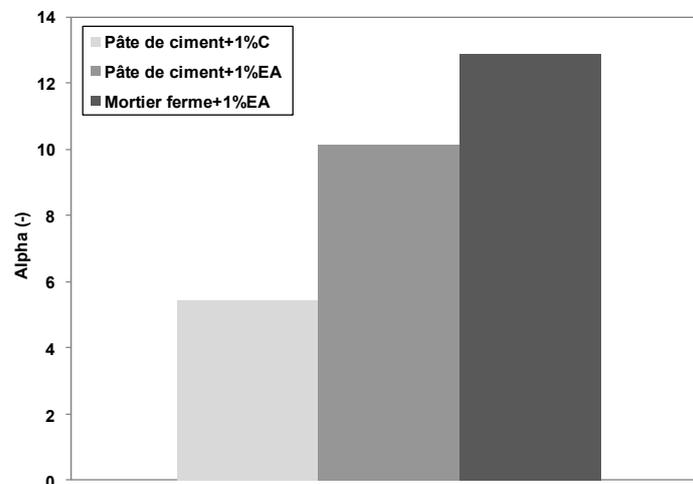


Figure 4.4 – Valeurs de l’amplification de volume α pour les systèmes étudiés.

Nous pouvons remarquer que trois valeurs bien distinctes de α sont obtenues. Lorsque le polymère C est utilisé, l'expansion de volume de la pâte de ciment est deux fois plus faible qu'avec le polymère EA. Ceci suggère, comme observé, que les bulles d'air entraîné sont plus petites. De plus, dans le cas du mortier, la présence du polymère EA semble entraîner des bulles d'air plus grandes.

4.3 Détermination de la teneur en air

4.3.1 Pâte de ciment

Différentes formulations de pâtes de ciment de rapport E/C=0,30 sont préparées selon la procédure décrite dans la partie 2.3.3.1. Les valeurs de teneur en air sont déterminées selon la méthode détaillée dans la partie 2.2.3 et en utilisant l'équation (2.1).

La table 4.2 résume les valeurs de teneur en air obtenues pour les différentes formulations de pâte de ciment testées. La figure 4.5 représente la teneur en air en fonction du dosage en polymère EA. Une incertitude de 10% est par ailleurs estimée pour chaque point à partir de l'écart-type déterminé expérimentalement.

Dosage en EA (%)	Teneur en air (%)
0,00	1,0
0,10	12,0
0,20	16,2
0,30	19,2
0,40	22,0
0,50	23,9
1,00	29,6
2,00	32,9
5,00	34,8

Table 4.2 – Teneurs en air pour les formulations de pâte de ciment testées.

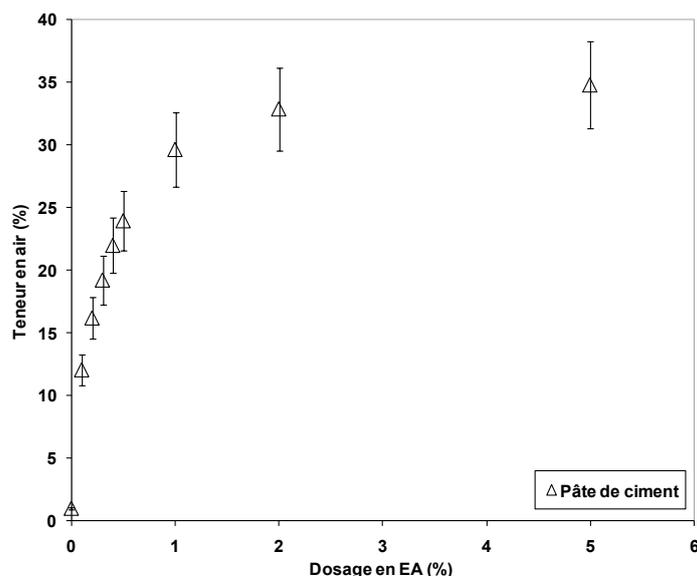


Figure 4.5 – Teneur en air en fonction du dosage en polymère EA dans le cas d’une pâte de ciment.

Nous pouvons remarquer que la teneur en air augmente rapidement pour des dosages en polymère EA compris entre 0 et 1% : elle passe de 3 à 30%. Pour des dosages supérieurs à 1%, elle augmente légèrement et semble se stabiliser. Pour un dosage de 5%, elle atteint la valeur de 35%. Nous retiendrons qu’un dosage de 1% est suffisant pour avoir une teneur en air maximale.

Les valeurs de teneur en air mesurées ici sont similaires à celles reportées par Struble et Jiang dans [17]. Ces dernières sont déterminées à partir de mesures de masses d’une bouteille dans différentes conditions. Par ailleurs, le malaxeur utilisé est également un batteur électrique de cuisine. Les auteurs trouvent que la teneur en air augmente avec le dosage en agent entraîneur d’air puis se stabilise. Ils suggèrent alors qu’il existe une teneur en air de saturation pour un rapport E/C et un processus de malaxage.

4.3.2 Mortier

Comme précisé dans la partie 2.3.2, le comportement de deux types de mortier est étudié : un mortier fluide contenant un dosage fixe en polymère PC égal à 0,25% et un mortier ferme sans ajout de polymère PC. Nous rappelons que ces mortiers ont la composition volumique suivante : 60% de pâte de ciment de rapport E/C=0,30 et 40% de sable (cf. partie 2.1). En utilisant l’aéromètre, il est alors possible d’avoir une estimation de la teneur en air de ces deux types de mortier contenant divers dosages en polymère EA (cf. partie 2.2.3).

La table 4.3 résume les valeurs de teneur en air obtenues pour les différentes formulations de mortier testées. La figure 4.6 représente la teneur en air en fonction du dosage en polymère EA. Une incertitude de 10% est également considérée pour chaque point.

Dosage en EA (%)	Mortier ferme (sans PC) Teneur en air (%)	Mortier fluide (avec 0,25%PC) Teneur en air (%)
0,00	4,1	3,2
0,25	13,2	13,0
0,50	14,7	15,0
0,75	18,7	15,5
1,00	16,0	19,4
5,00	16,0	16,8

Table 4.3 – Teneurs en air pour les formulations de mortier testées.

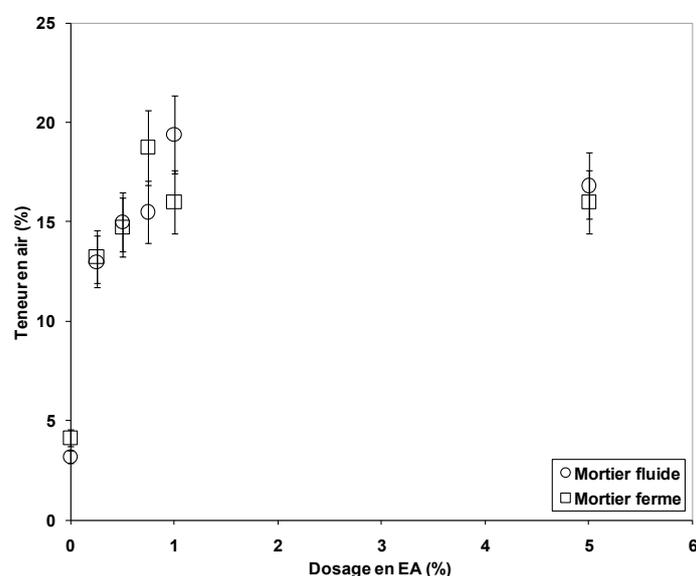


Figure 4.6 – Teneur en air en fonction du dosage en polymère EA dans le cas des mortiers.

Nous pouvons remarquer que la teneur en air augmente rapidement pour des dosages en polymère EA compris entre 0 et 1% : elle passe de 3 à 19,5%. Pour des dosages supérieurs à 1%, elle semble se stabiliser, voire diminuer. Pour un dosage de 5% en polymère EA, la teneur en air des mortiers est d'environ 17%. En considérant la précision des mesures, il ne semble pas y avoir de différence significative de teneur en air entre le mortier fluide et le mortier ferme.

Il est difficile de tirer des conclusions sur l'influence des superplastifiants sur le réseau de bulles d'air à partir de ces résultats. Cela dépend de la nature du superplastifiant. Dans notre cas, même si la présence du polymère PC ne semble pas modifier la teneur en air, cela ne veut pas dire que la taille des bulles d'air, et donc la distribution de taille, ne sont pas affectées. Nous rappelons ici quelques résultats de la littérature sur l'entraînement d'air en présence de superplastifiant.

Dans [37], Siebel reporte que la présence de superplastifiants de type polycondensats de naphthalène et mélamine sulfonés impacte la distribution des vides d’air en entraînant un volume plus important de vides de diamètre apparent supérieur à 500 μm et un volume plus faible de vides de diamètre inférieur à 300 μm . Les petites bulles d’air coalescent et forment alors des pores plus larges. Il montre également que des bétons préparés avec ou sans superplastifiant (ne contenant pas d’agent anti-mousse) peuvent, pour la même quantité d’agent entraîneur d’air, présenter la même teneur en air.

Dans [9], Khayat et Assaad étudient les effets de la composition de bétons très fluides et autoplaçants sur la stabilité du réseau de bulles d’air, ainsi que l’influence de la viscosité plastique et de la contrainte seuil sur les caractéristiques du réseau de bulles d’air. En comparant différentes formulations de béton de même ouvrabilité (*i.e.* même étalement), ils montrent que des bétons contenant un dosage élevé en superplastifiant de type polynaphthalène sulfoné (du fait de la présence d’agent viscosant) ont une demande en agent entraîneur d’air plus importante. Ils suggèrent que l’adsorption des molécules de superplastifiant à la surface des grains de ciment peut empêcher l’adhésion des bulles d’air sur les grains. Celles-ci deviennent alors moins stables et coalescent, ce qui déstabilise le système. Par ailleurs, ils montrent que les paramètres rhéologiques ont une influence sur les paramètres du réseau de bulles d’air (facteur d’espacement et surface spécifique). La viscosité de la pâte de ciment peut, en effet, affecter la pression interne dans les bulles d’air. Avec une augmentation de la viscosité plastique et de la contrainte seuil (dans notre cas, mortier ferme sans polymère PC), la pression interne des bulles d’air est plus importante, ce qui peut entraîner une augmentation de la solubilité des bulles d’air et donc une réduction de la taille des vides. Ce processus de dissolution conduit à la disparition de certaines bulles d’air et à la diffusion d’une certaine quantité d’air vers des bulles plus larges et moins stables.

Dans [38], Plante *et al.* étudient l’influence des superplastifiants de type polycondensats de naphthalène et mélamine sulfonés sur la stabilité du réseau de bulles d’air de différents bétons à air entraîné préparés en laboratoire. Suite à l’ajout de ces superplastifiants, ils observent une diminution de la surface spécifique et une instabilité du facteur d’espacement. Ils suggèrent deux mécanismes d’action pour ces molécules. Premièrement, elles entraînent de larges bulles, ce qui augmente la taille moyenne du réseau de vides d’air, et donc réduisent la surface spécifique. Deuxièmement, elles augmentent la fluidité de la pâte, ce qui facilite probablement la coalescence des vides d’air. Par ailleurs, ils suggèrent que l’instabilité du réseau de bulles d’air peut être la conséquence d’une incompatibilité chimique entre les différents constituants du béton.

Dans [39], les auteurs précédents continuent leur étude en faisant des essais sur le terrain afin de mettre en garde les bétonniers contre une possible déstabilisation du réseau d'air, sans variation de la teneur en air, lorsque des superplastifiants de type polycondensats de naphthalène et mélamine sulfonés sont utilisés.

4.4 Détermination des paramètres rhéologiques et variations avec la teneur en air

4.4.1 Pâte de ciment

Des mesures au rhéomètre sur pâtes de ciment sont réalisées (cf. partie 2.2.1.1) afin de déterminer les valeurs des paramètres rhéologiques, et d'observer leurs variations en fonction de la teneur en air. Pour une question de clarté des résultats, nous ne montrons pas ici les courbes d'écoulement directement obtenues au rhéomètre.

La figure 4.7 représente la contrainte relative à faible vitesse de cisaillement (*i.e.* rapport entre la contrainte à $0,2 \text{ s}^{-1}$ de la pâte de ciment contenant un certain dosage en polymère EA et la contrainte à $0,2 \text{ s}^{-1}$ de la pâte de ciment de référence sans polymère EA) en fonction de la teneur en air (cf. table 4.2). Il est important de préciser que les valeurs des contraintes reportées sont obtenues en faisant la moyenne de trois valeurs instantanées directement mesurées par le rhéomètre à la vitesse de cisaillement de $0,2 \text{ s}^{-1}$. A cette faible vitesse de cisaillement, la contrainte mesurée peut être considérée comme étant représentative de l'intensité des interactions colloïdales et donc associée à la contrainte seuil de la pâte de ciment. Une incertitude de 5% est par ailleurs considérée pour chaque point.

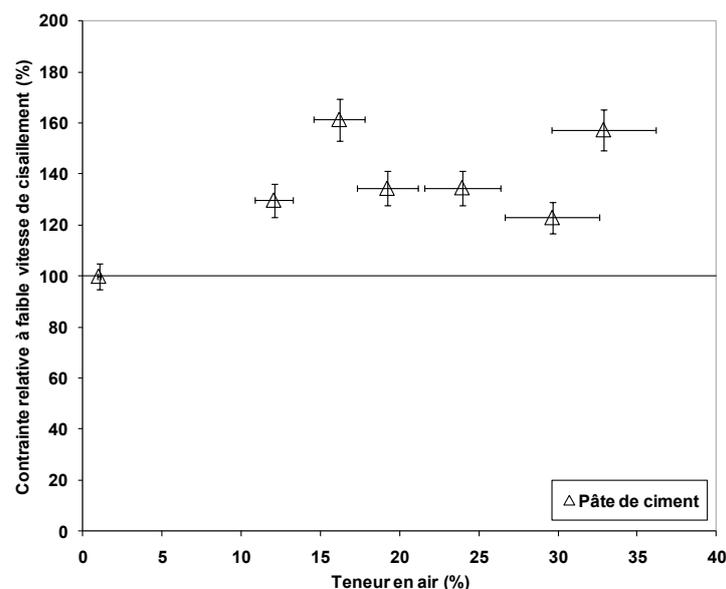


Figure 4.7 – Contrainte relative à faible vitesse de cisaillement en fonction de la teneur en air (pâte de ciment).

Malgré la répétition des essais, les résultats sont tout de même dispersés. Le réseau de bulles d’air à l’état frais étant fragile et instable, il semble plus délicat de mesurer les paramètres rhéologiques sur des pâtes de ciment avec air entraîné que sur la pâte de référence. Il est toutefois possible d’observer une tendance. En effet, les résultats suggèrent que la contrainte seuil augmente avec la teneur en air. Dès que celle-ci atteint la valeur de 13% dans la pâte, une augmentation de la contrainte seuil de 30% est observée. Cependant, il est ensuite difficile de conclure sur l’effet d’un ajout supplémentaire d’air.

La figure 4.8 représente la viscosité relative à forte vitesse de cisaillement (*i.e.* rapport entre la viscosité instantanée à 100 s^{-1} de la pâte de ciment contenant un certain dosage en polymère EA et la viscosité instantanée à 100 s^{-1} de la pâte de ciment de référence sans polymère EA) en fonction de la teneur en air (cf. table 4.2). Comme pour la contrainte à $0,2\text{ s}^{-1}$, les valeurs de viscosité reportées sont obtenues en faisant la moyenne de trois valeurs instantanées directement mesurées par le rhéomètre à une vitesse de cisaillement de 100 s^{-1} . A cette vitesse de cisaillement élevée, la viscosité mesurée peut être considérée comme étant représentative de l’intensité des interactions hydrodynamiques, et donc de la dissipation visqueuse, et être associée à la viscosité plastique de la pâte de ciment. Une incertitude de 5% est également considérée.

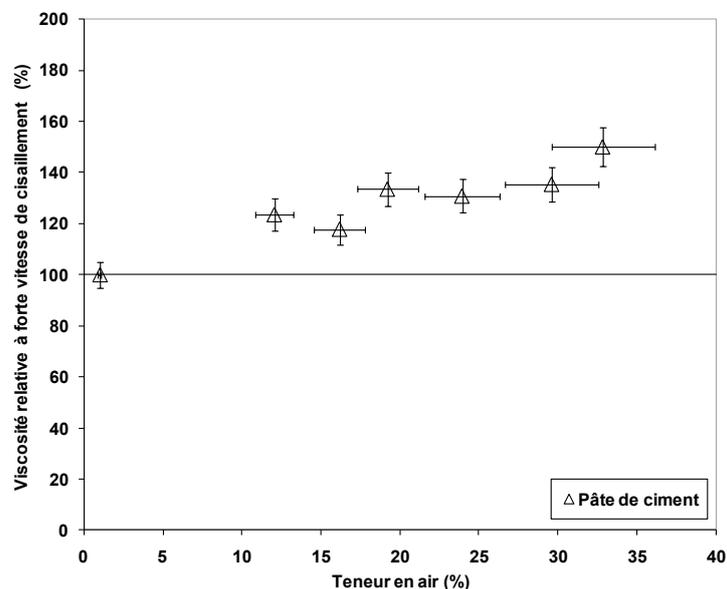


Figure 4.8 – Viscosité relative à forte vitesse de cisaillement en fonction de la teneur en air (pâte de ciment).

Les résultats obtenus ici semblent plus répétables. Nous pouvons remarquer que la viscosité plastique augmente linéairement avec la teneur en air : une augmentation de 50% a lieu pour une teneur en air d’environ 33%.

Dans [17], Struble et Jiang montrent que la contrainte seuil augmente linéairement et la viscosité plastique décroît linéairement avec la teneur en air. Pour un rapport $E/C=0,40$, la contrainte seuil passe de 7 à 15 Pa et la viscosité plastique de 1 à 0,1 Pa.s lorsque la teneur en air augmente de 0 à 20%. Les résultats expérimentaux reportés sont également dispersés. Ils suggèrent alors que cette dispersion provient de l'utilisation d'une régression linéaire de type Bingham pour déterminer les paramètres rhéologiques, de l'occurrence d'un éventuel glissement lors des essais au rhéomètre, et de la différence de taille et de distribution spatiale des bulles d'air.

4.4.2 Mortier

Des mesures au BTRHEOM sur mortiers sont également réalisées (cf. partie 2.2.2) afin de déterminer, comme pour les pâtes de ciment, les valeurs des paramètres rhéologiques, et d'observer leurs variations en fonction de la teneur en air.

Les figures 4.9 et 4.10 représentent la contrainte enregistrée par le BTRHEOM pour chaque vitesse de rotation de l'outil pour quelques formulations de mortier. Une régression linéaire de type Bingham est utilisée afin de déterminer les paramètres rhéologiques pour chaque formulation. Les valeurs de teneur en air, de contrainte seuil et de viscosité plastique pour toutes les formulations testées sont regroupées dans la table 4.4.

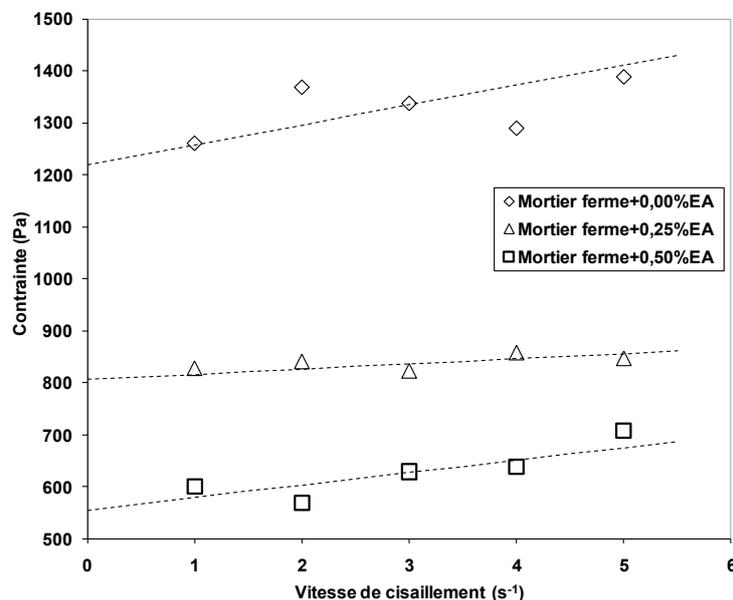


Figure 4.9 – Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour des mortiers fermes contenant divers dosages en polymère EA (points expérimentaux et régressions linéaires de type Bingham).

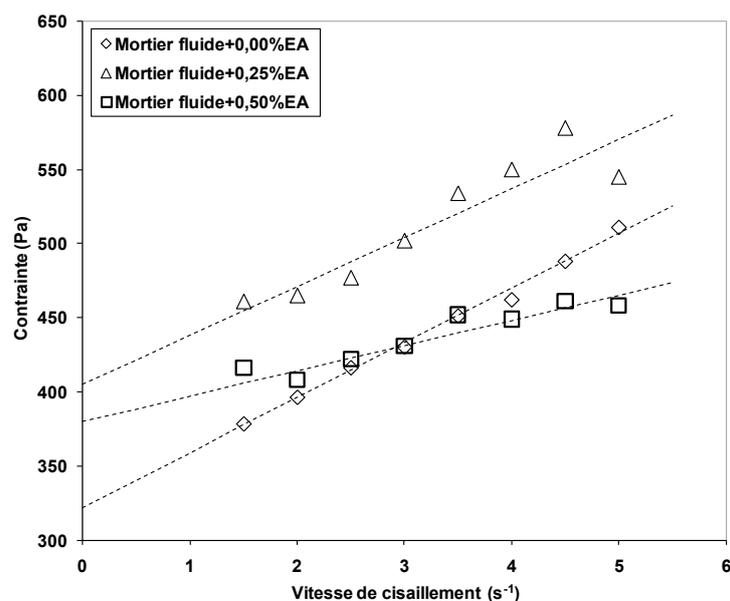


Figure 4.10 – Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour des mortiers fluides contenant divers dosages en polymère EA (points expérimentaux et régressions linéaires de type Bingham).

Dosage en EA (%)	Mortier ferme (sans PC)			Mortier fluide (avec 0,25%PC)		
	Teneur en air (%)	Contrainte seuil (Pa)	Viscosité plastique (Pa.s)	Teneur en air (%)	Contrainte seuil (Pa)	Viscosité plastique (Pa.s)
0,00	4,4	1220	38	3,2	322	37
0,25	13,2	806	10	13,0	405	33
0,50	14,7	555	24	15,0	380	17
0,75	18,7	692	24	15,5	400	15
1,00	16,0	715	17	19,4	360	19
5,00	16,0	648	26	16,8	375	22

Table 4.4 – Teneurs en air et paramètres rhéologiques pour les formulations de mortier testées.

Les valeurs de contrainte seuil et de viscosité plastique, reportées dans la table 4.4 et déterminées à partir des figures 4.9 et 4.10, sont quelque peu dispersées dès que le polymère EA est ajouté. Des tendances, différentes selon le type de mortier, peuvent toutefois être observées :

- pour le mortier ferme, la contrainte seuil et la viscosité plastique diminuent avec la teneur en air (cf. figure 4.9),
- pour le mortier fluide, la contrainte seuil augmente et la viscosité plastique diminue avec la teneur en air (cf. figure 4.10).

Afin de mieux mettre en évidence les variations précédentes, nous décidons de considérer deux situations pour chacun des mortiers :

- le mortier ne contient pas d'air entrainé (*i.e.* mortier sans polymère EA),
- le mortier contient de l'air entrainé.

Pour la deuxième situation, la teneur en air pour chaque type de mortier est une valeur moyenne. Elle est déterminée à partir des teneurs en air pour les dosages en polymère EA de 0,50, 0,75, 1 et 5% (cf. table 4.4, cellules en gris clair pour le mortier ferme et en gris foncé pour le mortier fluide). De la même façon, la contrainte seuil et la viscosité plastique associées à cette teneur en air sont des valeurs moyennes (cf. table 4.4, cellules en bleu clair pour le mortier ferme et en bleu foncé pour le mortier fluide).

Nous pouvons alors représenter, sous forme d'histogrammes, les deux situations précédentes pour le mortier ferme et le mortier fluide. Nous traçons, d'une part, la contrainte seuil relative (*i.e.* rapport entre la contrainte seuil du mortier avec ou sans air entrainé et la contrainte seuil du mortier de référence sans air entrainé, cf. figure 4.11) et, d'autre part, la viscosité plastique relative (*i.e.* rapport entre la viscosité plastique du mortier avec ou sans air entrainé et la viscosité plastique du mortier de référence sans air entrainé, cf. figure 4.12).

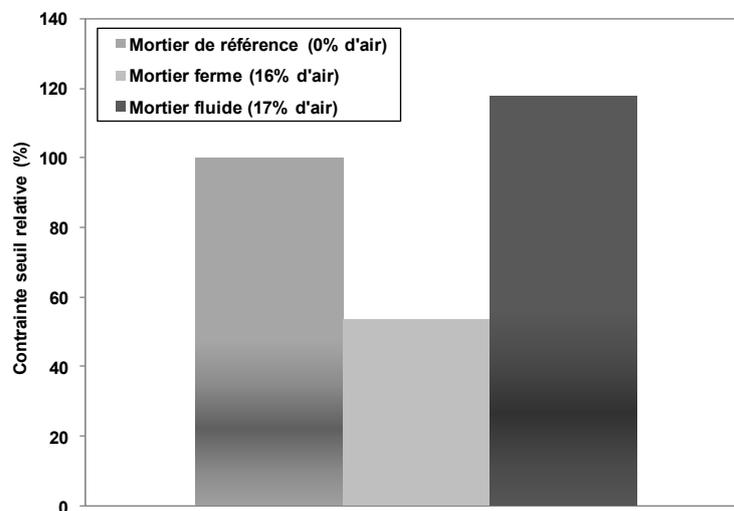


Figure 4.11 – Influence de la présence d'air sur la contrainte seuil relative (mortier fluide et mortier ferme).

Nous remarquons que le comportement est dépendant de la présence du polymère PC. La contrainte seuil du mortier fluide augmente avec la teneur en air. L'inverse est observé pour le mortier ferme qui a une contrainte seuil deux fois moins élevée pour une teneur en air moyenne de 16%.

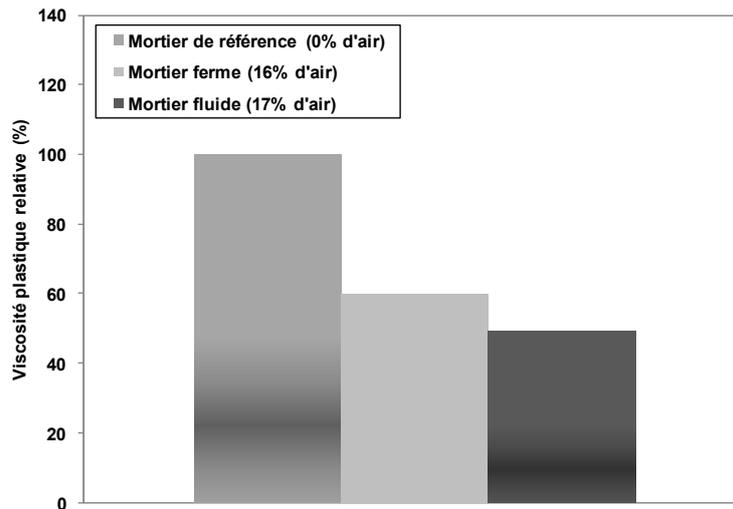


Figure 4.12 – Influence de la présence d’air sur la viscosité plastique relative (mortier fluide et mortier ferme).

Nous remarquons que la viscosité plastique diminue pour les deux types de mortier lorsque la teneur en air augmente. Pour une teneur en air moyenne de 16%, une diminution de 60% est observée pour le mortier ferme. La viscosité plastique du mortier fluide diminue, quant à elle, de 50% lorsque la teneur en air moyenne est de 17%.

Par ailleurs, il est également possible d’avoir une idée de la fluidité des mortiers en mesurant l’affaissement grâce au mini-cône. Cependant, cette méthode ne nous permet pas de déterminer les paramètres rhéologiques contrainte seuil et viscosité plastique, comme c’est le cas avec le BTRHEOM (cf. partie 2.2.4). Les mesures d’affaissement, non montrées ici, sont en accord avec les valeurs de contraintes seuil déterminées avec le BTRHEOM : un affaissement faible est associé à une contrainte seuil élevée.

4.5 Analyse des résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous proposons des hypothèses susceptibles d’expliquer les comportements observés. Leur pertinence est discutée. Dans un premier temps, nous évoquons la possible formation de micelles due à une forte concentration en agent entraîneur d’air. Dans un second temps, nous envisageons la formation de bulles d’air déformables ou rigides suivant le niveau de contrainte dans le système. Nous analysons également les résultats obtenus à l’aide d’équations théoriques.

4.5.1 Concentration Micellaire Critique (CMC)

Un surfactant, comme le polymère EA, est caractérisé par sa Concentration Micellaire Critique (CMC). Celle-ci est définie comme étant la concentration à partir de laquelle les molécules passent de l'état libre à l'état micellaire, c'est-à-dire qu'elles forment spontanément une structure agrégée, appelée micelle. Les propriétés de la solution de surfactant changent alors brusquement.

Dans [40], Jolicoeur *et al.* étudient le mode d'action de différents surfactants anioniques dont les caractéristiques sont bien identifiées. Ils montrent, notamment, l'importance de l'activité de surface (*i.e.* CMC) et de la longueur des chaînes des surfactants testés. Il s'agit d'une étude physico-chimique dont le but est de proposer des mécanismes d'action des agents entraîneurs d'air permettant d'entraîner et de stabiliser de l'air dans les systèmes cimentaires. Il est tout de même important de noter que, même si les auteurs n'expliquent pas clairement l'influence des agents entraîneurs d'air sur la fluidité des pâtes, ils observent une diminution du diamètre d'étalement lorsque leur dosage augmente.

De notre côté, l'approche que nous menons avec le polymère EA est davantage macroscopique. Nous souhaitons toutefois approfondir un aspect qui nécessite de se référer aux valeurs des CMC des surfactants données dans [40].

Le comportement rhéologique observé sur la pâte de ciment suite à l'ajout du polymère EA (*i.e.* augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité plastique) pourrait, en effet, trouver son origine dans la formation de micelles. Ne connaissant pas les caractéristiques moléculaires du polymère EA (cf. partie 2.1), nous ne sommes pas en mesure de déterminer la valeur de sa CMC. Cependant, en se référant aux CMC données dans [40] et en considérant les dosages testés en polymère EA ainsi que la valeur de son extrait sec, il est possible de mieux caractériser les systèmes étudiés. Nous souhaitons savoir si les dosages testés en polymères EA sont supérieurs aux valeurs des CMC des surfactants utilisés dans [40]. Ceux-ci peuvent être considérés comme étant représentatifs de l'ensemble des surfactants disponibles sur le marché.

Nous traçons ainsi sur la figure 4.13 des histogrammes représentant la CMC (en g/l) de chacun des surfactants testés par Jolicoeur *et al.* [40]. Par ailleurs, nous montrons également deux valeurs de concentration en polymère EA correspondant respectivement à un dosage de 1% et de 5% de la masse de ciment (la plage d'utilisation recommandée étant 0,04-0,6%, cf. partie 2.1).

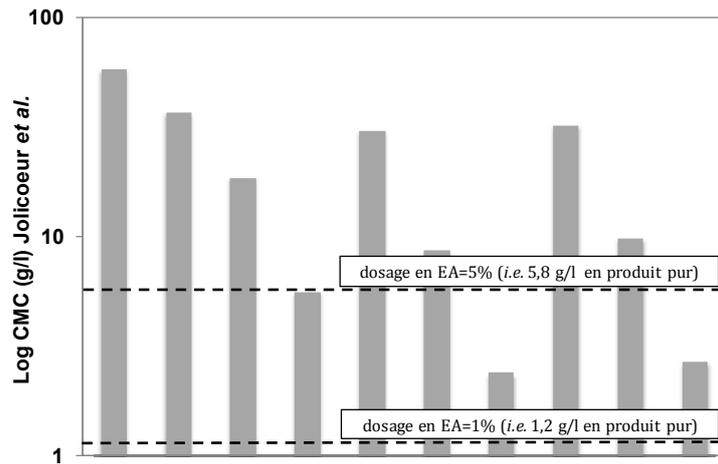


Figure 4.13 – Valeurs des CMC des surfactants testés dans [40]. Les lignes en pointillés représentent deux dosages en polymère EA testés dans notre étude.

Le positionnement des lignes en pointillés par rapport aux histogrammes met alors en évidence le fait que, pour un dosage en polymère EA de 1% de la masse de ciment, la valeur de la CMC n’est pas atteinte, et donc que la formation de micelles n’a pas lieu. A l’inverse, pour un dosage de 5%, il est possible d’envisager la présence de micelles dans les pâtes de ciment. Cependant, un tel dosage est bien loin de la valeur limite maximale de la plage d’utilisation recommandée et, comme le montre la figure 4.5, ne permet pas d’entraîner plus d’air. En effet, au-delà d’un dosage de 1% en polymère EA, la teneur en air ne varie que très légèrement.

Ces observations suggèrent alors que l’augmentation de la contrainte seuil (cf. figure 4.7) ainsi que celle de la viscosité plastique (cf. figure 4.8), pour des dosages en polymère EA entre 0 et 1%, ne sont pas liées à la formation de micelles. Les molécules libres de surfactant, de par leur faible taille (chaîne de l’ordre du nanomètre), ne sont en effet pas capables de modifier la viscosité du fluide interstitiel. Si, par ailleurs, une éventuelle adsorption des molécules de surfactant a lieu, l’épaisseur de la couche formée à la surface des grains n’est pas suffisante pour diminuer l’intensité des interactions de Van der Waals.

4.5.2 Bulles d’air déformables et indéformables

Dans la littérature sur la rhéologie des suspensions, une distinction importante entre deux régimes, pour lesquels les conséquences de la présence de bulles d’air sur le comportement rhéologique sont différentes, est souvent reportée [41] [42] [43] [44]. L’existence de ces deux régimes pourrait expliquer les changements de fluidité observés sur des bétons suite à l’ajout d’agents entraîneurs d’air. Dans un premier régime, les bulles d’air sont suffisamment larges pour être déformées pendant l’écoulement. Comme la vitesse de cisaillement se concentre dans les bulles d’air, une diminution de la viscosité apparente de la suspension est alors attendue.

Dans un deuxième régime, les bulles d'air ne peuvent pas être déformées pendant l'écoulement. Elles gardent donc leur forme sphérique et sont considérées comme des inclusions rigides. Dans ce cas, la vitesse de cisaillement se concentre dans le fluide interstitiel et une augmentation de la viscosité apparente de la suspension est alors attendue.

Un nombre capillaire adimensionnel, noté C_a , peut être utilisé afin de définir les notions de bulles d'air déformables et bulles d'air rigides. Ce nombre correspond au rapport entre la contrainte de cisaillement qui tend à déformer les bulles et les effets de tension de surface qui tendent à s'opposer à cette déformation. C_a est alors défini par la relation suivante :

$$C_a = \frac{\tau}{\gamma_s/d_b} \quad (4.9)$$

où d_b est le diamètre de la bulle, τ est la contrainte appliquée et γ_s est la tension de surface entre la suspension et l'air.

La relation 4.9 rend bien compte de l'existence de deux situations suivant la valeur de la contrainte de cisaillement : le régime de bulles d'air rigides et le régime de bulles d'air déformables. Dans le premier régime, la tension de surface est suffisamment élevée pour maintenir la forme sphérique des bulles d'air et les transformer ainsi en inclusions rigides (faibles valeurs de C_a). Dans le deuxième régime, la contrainte de cisaillement devient suffisamment élevée pour dépasser la tension de surface et déformer ainsi les bulles d'air (valeurs de C_a élevées) (cf. figure 4.14). En gardant en tête ces deux régimes, il devrait être possible d'expliquer le mode d'action des agents entraîneurs d'air. Par ailleurs, différentes équations reliant la viscosité de suspensions de bulles à la fraction volumique sont reportées dans la littérature. Celles-ci sont discutées dans les paragraphes suivants.

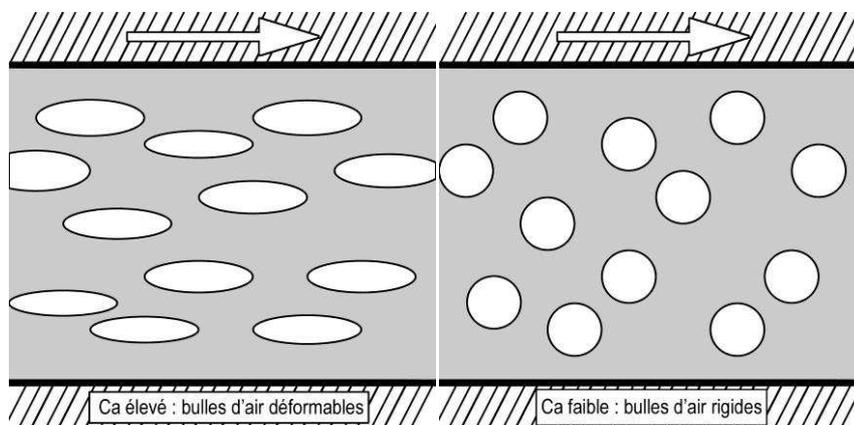


Figure 4.14 – Forme des bulles d'air lors de l'écoulement en fonction de la valeur du nombre capillaire C_a .

Dans [41], Manga et Loewenberg étudient l’influence de la présence de bulles dispersées dans un fluide Newtonien. Ils rappellent que la viscosité relative μ_{rel} (*i.e.* rapport entre la viscosité de la suspension et la viscosité du fluide interstitiel) peut s’écrire de la façon suivante :

$$\mu_{rel} = 1 + f\phi \quad (4.10)$$

où ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée et f est une constante qui dépend des propriétés des particules en suspension.

Les auteurs étudient alors, dans le cas de suspensions diluées de bulles, l’influence de la déformation pour différentes valeurs de vitesses de cisaillement (*i.e.* nombre capillaire) sur la valeur de f . Ils font la distinction entre le cas des bulles sphériques et le cas des inclusions sphériques suivant les conditions limites appliquées à la surface de la bulle. Ils montrent que, pour de faibles valeurs du nombre capillaire C_a et des petites bulles sphériques avec une tension de surface infinie (*i.e.* non déformables), $f = 1$ (équation de Taylor [45]). A l’inverse, pour des valeurs de C_a élevées et des inclusions sphériques sans tension de surface (*i.e.* entièrement déformables), $f = -5/3$ (équation de Frankel et Acrivos [46]). Cette situation se distingue des suspensions de particules sphériques parfaitement rigides où $f = 5/2$ (équation d’Einstein [47]).

Nous pouvons alors distinguer, en régime dilué, les trois cas suivants :

$$\text{Cas de bulles non déformables : } \mu_{rel} = 1 + \phi \quad (4.11)$$

$$\text{Cas de bulles déformables : } \mu_{rel} = 1 - 5/3\phi \quad (4.12)$$

$$\text{Cas de particules rigides : } \mu_{rel} = 1 + 5/2\phi \quad (4.13)$$

Dans [42], Rust et Manga montrent que la viscosité de suspensions de bulles dans un fluide Newtonien dépend de la contrainte de cisaillement appliquée et est caractérisée par deux plateaux différents. Pour des valeurs de contraintes faibles (*i.e.* $C_a \ll 1$), la viscosité est une fonction croissante de la fraction volumique en bulles. A l’inverse, pour des valeurs de contraintes élevées (*i.e.* $C_a \gg 1$), la viscosité est une fonction décroissante de la fraction volumique en bulles.

Dans [43], les mêmes auteurs expliquent les résultats observés dans [42] par des phénomènes inter-faciaux et la capacité des bulles à résister à la déformation induite par le cisaillement. Pour des valeurs de contraintes faibles, les bulles ne sont pas déformées. Elles se comportent comme des particules sphériques rigides infiniment lisses et augmentent alors la viscosité. Au dessous d'une valeur de contrainte critique, la tension de surface ne permet plus de conserver la forme sphérique des bulles. Celles-ci se déforment par cisaillement, ce qui entraîne alors une diminution de la viscosité.

Les équations (4.10), (4.11), (4.12) et (4.13) décrivent l'évolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en bulles ou inclusions rigides. Nous nous intéressons maintenant aux équations théoriques concernant la contrainte seuil relative (*i.e.* rapport entre la contrainte seuil de la suspension et la contrainte seuil du fluide interstitiel).

Dans [48], Château *et al.* présentent une approche micromécanique simple pour prédire le comportement non linéaire de suspensions dans des fluides à seuil. En utilisant une méthode d'homogénéisation non linéaire, ils montrent que la contrainte seuil relative est reliée au module élastique par l'équation suivante :

$$\tau_{rel} = \sqrt{(1 - \phi)g(\phi)} \quad (4.14)$$

où $g(\phi)$ est le module élastique adimensionnel du système (*i.e.* rapport entre le module élastique de la suspension et le module élastique du fluide interstitiel) ou la viscosité adimensionnelle (*i.e.* rapport entre la viscosité de la suspension et la viscosité du fluide interstitiel) dans le cas d'un système linéaire.

Dans notre cas, nous cherchons à relier la contrainte seuil relative τ_{rel} à la viscosité relative μ_{rel} afin de déterminer l'influence de la présence de bulles d'air sur la contrainte seuil. Nous utilisons donc l'équation (4.14) sous la forme suivante :

$$\tau_{rel} = \sqrt{(1 - \phi)\mu_{rel}(\phi)} \quad (4.15)$$

Dans la partie qui suit, nous reprenons les équations théoriques précédentes afin d'expliquer les variations des paramètres rhéologiques en fonction de la teneur en air observées pour les pâtes de ciment et mortiers testés (cf. partie 4.4).

4.5.3 Théorie et expérience

4.5.3.1 Nombre capillaire

Avant de rentrer dans une analyse adimensionnelle à l’aide du nombre capillaire, nous rappelons d’abord les comportements précédemment observés :

- pour une pâte de ciment, la contrainte seuil et la viscosité plastique augmentent avec la teneur en air,
- pour un mortier fluide, la contrainte seuil augmente et la viscosité plastique diminue avec la teneur en air,
- pour un mortier ferme, la contrainte seuil et la viscosité plastique diminuent avec la teneur en air.

Afin d’expliquer les origines de ces comportements, nous calculons deux types de nombre capillaire C_a (cf. table 4.5) :

- C_a correspondant à la situation où l’écoulement s’arrête ou démarre (*i.e.* quand la contrainte est de l’ordre de la contrainte seuil du système et que la vitesse de cisaillement est égale à 0 s^{-1}),
- C_a correspondant à la situation où le système s’écoule dans la cadre de pratiques industrielles (*i.e.* quand la vitesse de cisaillement est de l’ordre de 100 s^{-1} pour les pâtes de ciment et de 5 s^{-1} pour les mortiers).

D’après l’équation (4.9), le nombre capillaire dépend de la contrainte de cisaillement, du diamètre des bulles d’air et de la tension de surface. Grâce aux essais au rhéomètre, nous connaissons les valeurs des paramètres rhéologiques de chacun des systèmes testés. Les valeurs de contrainte seuil et de viscosité plastique de la pâte de ciment de référence sont respectivement égales à 40 Pa et 2,5 Pa.s. Le mortier ferme de référence a une contrainte seuil de l’ordre de 1200 Pa et une viscosité plastique de l’ordre de 40 Pa.s, alors que le mortier fluide de référence a une contrainte beaucoup plus faible environ égale à 300 Pa et une viscosité plastique similaire. Le diamètre moyen des bulles d’air est estimé à 200 μm dans la pâte de ciment et les mortiers (cf. partie 4.2.1.2). La tension de surface est de l’ordre de 0,05 Pa.m (cf. partie 4.2.2.4). Même s’il s’agit de valeurs approximatives, cela nous permet de mettre en évidence des variations dans le nombre capillaire qui pourraient expliquer l’origine des comportements observés.

	Contrainte seuil (Pa)	Contrainte à l'écoulement (Pa)	Diamètre moyen des bulles (μm)	C_a au repos	C_a à l'écoulement
Pâte de ciment	40	300	200	0,1	1
Mortier fluide	300	500	200	1	2
Mortier ferme	1200	1400	200	5	6

Table 4.5 – Valeurs des contraintes, diamètres moyen des bulles et nombres capillaires.

Nous pouvons identifier deux situations différentes. Premièrement, pour de faibles valeurs de C_a (cellules en gris foncé), les bulles d'air ne peuvent pas être déformées, et se comportent donc comme des inclusions rigides. Dans ce cas, la contrainte seuil pour le nombre capillaire au repos et la viscosité plastique pour le nombre capillaire en écoulement devraient augmenter. Deuxièmement, pour des valeurs de C_a plus élevées (cellules en gris clair), les bulles d'air peuvent être déformées, et se comportent donc comme des inclusions déformables. Dans ce cas, la contrainte seuil pour le nombre capillaire au repos et la viscosité plastique pour le nombre capillaire en écoulement devraient diminuer. Nous retrouvons bien les comportements observés expérimentalement.

Il est important de noter que le passage d'une faible valeur de C_a à une valeur élevée de C_a est difficile à définir précisément. Cela dépend des systèmes étudiés mais, une fois un certain niveau de contrainte dépassé, les bulles peuvent être déformées.

4.5.3.2 Validité des expressions analytiques

Nous venons d'identifier deux situations différentes suivant la valeur du nombre capillaire. Nous souhaitons maintenant vérifier si les expressions analytiques présentées dans la partie 4.5.2 peuvent s'appliquer à des systèmes réels. Récemment, ce type d'approche a été réalisé pour des suspensions modèles de bulles dans un fluide à seuil [49].

Nous rappelons que, dans le cas de bulles d'air non déformables, la viscosité relative est une fonction croissante de la fraction volumique solide (cf. équation (4.11)). La contrainte seuil peut être alors déduite en utilisant la théorie d'homogénéisation décrite par Chateau *et al.* (cf. équation (4.15)). Son expression est alors :

$$\tau_{rel} = \sqrt{(1 - \phi)(1 + \phi)} \quad (4.16)$$

D’après les valeurs des deux nombres capillaires (cf. table 4.5), les équations (4.11) et (4.16) pourraient être utilisées afin de vérifier les variations expérimentales de la contrainte seuil relative et de la viscosité plastique relative en fonction de la teneur en air pour la pâte de ciment, et celles de la contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air pour le mortier fluide.

Dans le cas des pâtes de ciment, nous pouvons considérer que les bulles d’air sont dans un milieu homogène et continu. Leur diamètre moyen ($d_b = 200 \mu\text{m}$, cf. partie 4.2.1.2) est bien distinct de celui des grains de ciment ($d = 10 \mu\text{m}$).

La figure 4.15 reprend les valeurs expérimentales de la viscosité plastique relative présentées dans la partie 4.4.1 pour la pâte de ciment (cf. figure 4.8), et présente les valeurs théoriques obtenues à partir de l’équation (4.11).

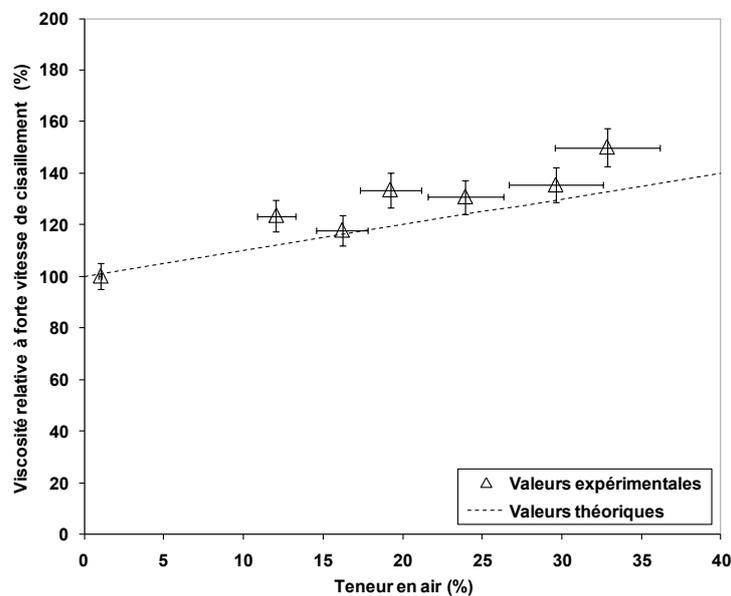


Figure 4.15 – Viscosité plastique relative en fonction de la teneur en air (pâte de ciment) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.11)).

La figure 4.16 représente les valeurs expérimentales et théoriques de la variation de la contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air pour la pâte de ciment (cf. figure 4.7 et équation (4.16)).

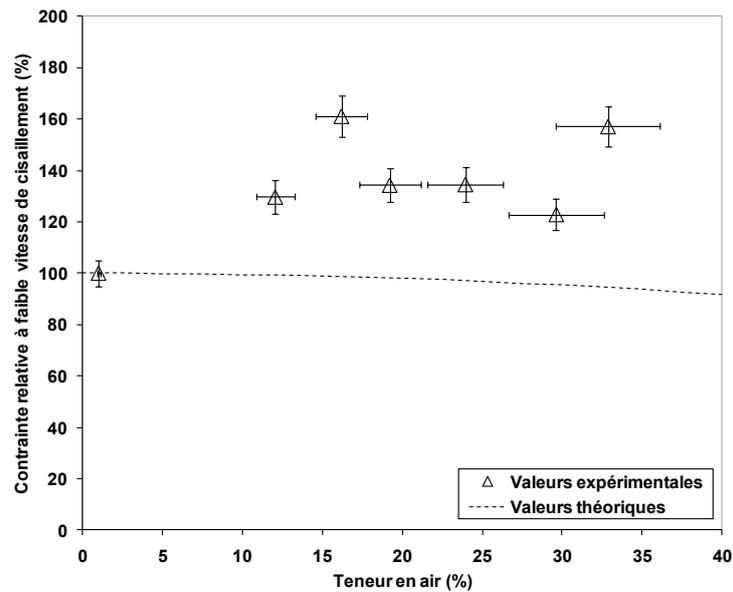


Figure 4.16 – Contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air (pâte de ciment) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.16)).

La bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques observée sur la figure 4.15 montre que l'équation (4.11) peut être utilisée afin de décrire l'influence de la présence d'air sur la viscosité plastique de la pâte de ciment testée. A l'écoulement, la contrainte de cisaillement dans le système n'est pas suffisante pour que les bulles se déforment. Celles-ci sont alors considérées comme des inclusions rigides et augmentent la viscosité apparente.

La figure 4.16 montre que le comportement observé ne peut pas être prédit par l'équation (4.16). Alors que cette expression analytique ne semble pas s'appliquer à un système réel tel que la pâte de ciment testée ici (peut être à cause d'une éventuelle adsorption du polymère), Kogan *et al.*, dans [49], mettent en évidence sa validité dans le cas de fluides modèles. Ils reportent la contrainte seuil relative en fonction de la fraction volumique solide en bulles pour des suspensions de bulles dans une émulsion, et montrent l'absence de variation de la contrainte seuil (cf. figure 4.17).

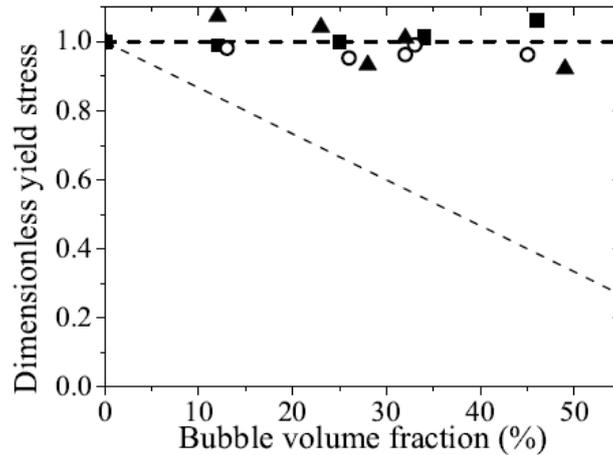


Figure 4.17 – Contrainte seuil relative (i.e. rapport entre la contrainte seuil de la suspension de bulles et la contrainte seuil de l’émulsion interstitielle) en fonction de la fraction volumique en bulles pour trois diamètres de bulle : $d = 100 \mu\text{m}$ (carrés), $d = 300 \mu\text{m}$ (cercles) et $d = 1,6 \text{ mm}$ (triangles). La ligne en pointillés épais correspond à l’équation (4.16) [49].

Si nous nous intéressons maintenant au mortier fluide, le nombre capillaire au repos étant faible (cf. table 4.5), il serait envisageable d’utiliser l’équation (4.16) afin de prédire l’évolution de la contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air. Cependant, l’augmentation nette de la contrainte seuil relative, mesurée au BTRHEOM (cf. figures 4.10 et 4.11) et confirmée par des mesures d’affaissement au mini-cône (cf. figure 4.18), montre que l’équation (4.16) ne peut pas s’appliquer. Nous nous trouvons dans la même situation que celle rencontrée pour la pâte de ciment.



Figure 4.18 – Test au mini-cône sur mortier fluide : mortier fluide sans polymère EA (gauche), avec 0,25% de polymère EA (droite).

L’augmentation de la contrainte seuil observée dans le cas du mortier fluide pourrait s’expliquer par la présence des particules de sable 0/4 mm, inclusions supplémentaires dans le système. Le milieu entourant les bulles d’air n’est plus continu et homogène. Celles-ci interagissent alors avec le squelette granulaire.

Nous rappelons maintenant que, dans le cas de bulles d'air déformables, la viscosité relative est une fonction décroissante de la fraction volumique solide (cf. équation (4.12)). La contrainte seuil peut être alors déduite en utilisant la théorie d'homogénéisation décrite par Chateau *et al.* (cf. équation (4.15)). Son expression est alors :

$$\tau_{rel} = \sqrt{(1 - \phi)(1 - 5/3 \phi)} \quad (4.17)$$

D'après les valeurs les deux nombres capillaires (cf. table 4.5), les équations (4.12) et (4.17) pourraient être utilisées afin de vérifier les variations expérimentales de la viscosité plastique relative en fonction de la teneur en air pour le mortier fluide, et celles de la contrainte seuil relative et de la viscosité plastique relative en fonction de la teneur en air pour le mortier ferme.

La figure 4.19 reprend, sous formes d'histogrammes, les valeurs expérimentales de la viscosité plastique relative présentées dans la partie 4.4.2 pour le mortier fluide et le mortier ferme (cf. figure 4.12), et présente les valeurs théoriques obtenues à partir de l'équation (4.12).

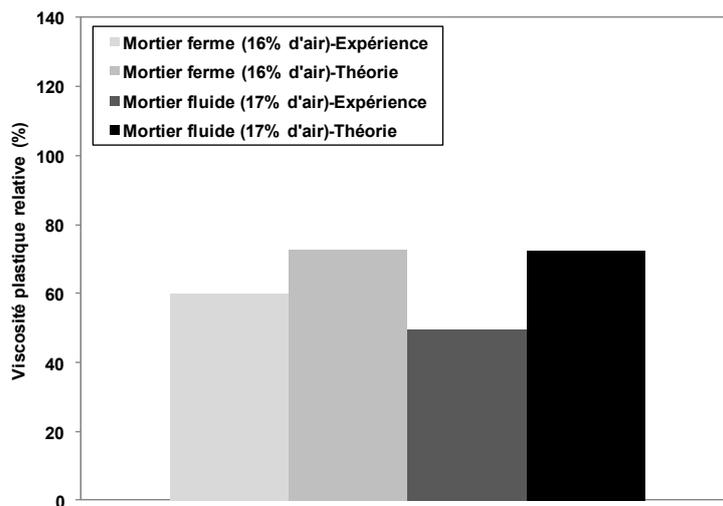


Figure 4.19 – Influence de la présence d'air sur la viscosité plastique relative (mortier fluide et mortier ferme) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.12)).

La figure 4.20 représente les valeurs expérimentales et théoriques de la variation de la contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air pour le mortier ferme (cf. figure 4.11 et équation (4.17)).

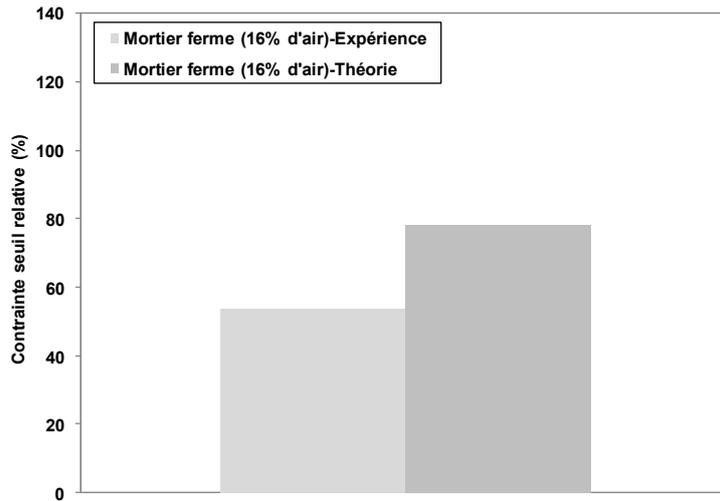


Figure 4.20 – Influence de la présence d’air sur la contrainte seuil relative (mortier ferme) : comparaison entre valeur expérimentale et valeur théorique (cf. équation (4.17)).

Nous pouvons remarquer que les résultats expérimentaux, comme les équations théoriques (4.12) et (4.17), montrent que la viscosité plastique relative pour les mortiers ferme et fluide et la contrainte seuil relative pour le mortier ferme diminuent lorsque 16-17% d’air est présent dans le système. Cependant, la diminution obtenue expérimentalement est plus importante que celle prédite par les équations théoriques. Les principales tendances sont ainsi capturées mais ces équations ne peuvent toutefois pas être utilisées comme outils de prédiction.

4.6 Conclusion du chapitre 4

Les essais expérimentaux réalisés dans cette étude ont permis de mettre en évidence l’influence de l’entraînement d’air sur la rhéologie des matériaux cimentaires.

Les résultats montrent que les bulles d’air peuvent augmenter ou diminuer la contrainte seuil et la viscosité plastique de pâtes de ciment et de mortiers. Nous suggérons que leur effet sur la viscosité apparente dépend de leur taille et de la fluidité du système dans lequel elles sont introduites. Par ailleurs, l’utilisation d’un nombre capillaire semble permettre de capturer les conséquences de la variation de la teneur en air sur les paramètres rhéologiques.

Dans le cas où la taille des bulles d’air et la teneur en air dans le système sont maîtrisées, l’entraînement d’air semble alors une piste prometteuse de diminution de la viscosité. La présence d’air entraîné ne doit toutefois pas affecter les résistances mécaniques.

Par ailleurs, il est important de préciser qu’une meilleure compréhension de la relation malaxage/entraînement d’air (volume et taille) est nécessaire, et que des outils de caractérisation des bulles d’air à l’état frais doivent être développés.

4.7 Références du chapitre 4

- [1] W.L. Dolch, Chap. 8 - Air-entraining admixtures, in: *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, V. S. Ramachandran, Second Edition, William Andrew Publishing, 1995: pp. 519–557.
- [2] M. Pigeon, R. Pleau, *Durability of concrete in cold climates*, Taylor & Francis, 1995.
- [3] T.C. Powers, *The properties of fresh concrete*, John Wiley & Sons, New York, 1968.
- [4] K.C. Hover, R.J. Phares, Impact of concrete placing method on air content, air-void system parameters, and freeze-thaw durability, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. 1532 (1996) 1–8.
- [5] P.K. Mehta, P.J.M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties and materials*, Third Edition, McGraw-Hill, New York, 2006.
- [6] N.P. Mailvaganam, M.R. Rixom, Chap. 3 - Air entraining agents, in: *Chemical Admixtures for Concrete*, Third Edition, Taylor & Francis, 2002: pp. 104–148.
- [7] O.E. Gjörv, K. Okkenhaug, E. Bathen, R. Husevag, Frost resistance and air-void characteristics in hardened concrete, *Nordic Concrete Research*. N°6 (1987) 89–104.
- [8] ACI Committee 212, ACI 212.3R-10 - Report on chemical admixtures for concrete, American Concrete Institute, 2010.
- [9] K.H. Khayat, J. Assaad, Air-void stability in self-consolidating concrete, *ACI Materials Journal*. 99 (2002).
- [10] V.H. Dodson, Chap. 6 - Air entraining admixtures, in: *Concrete Admixtures*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990: pp. 129–158.
- [11] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, M. Herwegh, Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 35–50.
- [12] T. Rupnow, V. Schaefer, K. Wang, B. Hermanson, Investigation of Portland cement concrete mix consistency and concrete performance using a two-stage mixing process, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*. 1979 (2006) 12–20.
- [13] ACI Committee 211, ACI 211.1-91 - Standard practice for selecting proportions for normal, heavyweight, and mass concrete, American Concrete Institute, 1991.
- [14] O.H. Wallevik, Rheology - A scientific approach to develop self-compacting concrete, in: *Proceedings of the Third International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, RILEM Publications, Reykjavik, Iceland, 2003: pp. 23–31.

- [15] O.H. Wallevik, Introduction to rheology of fresh concrete, ICI Rheometer course, Innovation Center Iceland, Reykjavik, Iceland, 2009.
- [16] K.H. Khayat, Optimization and performance of air-entrained, self-consolidating concrete, *ACI Materials Journal*. 97 (2000) 526–535.
- [17] L.J. Struble, Q. Jiang, Effects of air entrainment on rheology, *ACI Materials Journal*. 101 (2004) 448–456.
- [18] H. Kim, J. Jeon, H. Lee, Workability, and mechanical, acoustic and thermal properties of lightweight aggregate concrete with a high volume of entrained air, *Construction and Building Materials*. 29 (2012) 193–200.
- [19] J. Dils, V. Boel, G. De Schutter, Influence of cement type and mixing pressure on air content, rheology and mechanical properties of UHPC, *Construction and Building Materials*. 41 (2013) 455–463.
- [20] F. Saucier, M. Pigeon, G. Cameron, Air-Void Stability, Part V: Temperature, general analysis and performance index, *ACI Materials Journal*. 88 (1991) 25–36.
- [21] T.C. Powers, Void space as a basis for producing air-entrained concrete, in: *Journal of the American Concrete Institute*, 25, Proceedings 50, 1954: pp. 741–760.
- [22] C09 Committee, ASTM C457/C457M - 12 Test method for microscopical determination of parameters of the air-void system in hardened concrete, ASTM International, 2012.
- [23] F. Buyle-Bodin, *Projet National Calibé - Fabrication - Méthode AVA*, IREX (1996-2001).
- [24] R. Pleau, M. Pigeon, J.L. Laurencot, Some findings on the usefulness of image analysis for determining the characteristics of the air-void system on hardened concrete, *Cement and Concrete Composites*. 23 (2001) 237–246.
- [25] D. Boulet, *Influence du pompage sur les caractéristiques du réseau de bulles d’air du béton*, Mémoire, Faculté des Sciences et de Génie de l’Université Laval, 1997.
- [26] R. Pleau, M. Pigeon, Precision statement for ASTM C 457 practice for microscopical determination of air-void content and other parameters of the air-void system in hardened concrete, *Cement, Concrete and Aggregates*. 14 (1992).
- [27] J. Elsen, Automated air void analysis on hardened concrete - Results of a European intercomparison testing program, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 1027–1031.
- [28] National Institute of Health, ImageJ, Image Processing and Analysis in Java, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
- [29] L. Du, K.J. Folliard, Mechanisms of air entrainment in concrete, *Cement and Concrete Research*. 35 (2005) 1463–1471.
- [30] NF P 18-353 - Adjuvants pour bétons, mortiers et coulis - Mesure du pourcentage d’air occlus dans un béton frais à l’aéromètre à béton, 1985.

- [31] C09 Committee, ASTM C231/C231M - 10 Standard test method for air content of freshly mixed concrete by the pressure method, ASTM International, 2010.
- [32] C.P. Petersen, Air Void Analyzer (AVA) for fresh concrete, latest advances, in: The Ninth ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sevilla, Spain, 2009.
- [33] Germann Instruments GI, Instruction and maintenance manual for Air Void Analyzer, AVA-3000 for assessment of the Air Void Structures in fresh, plastic concrete, 2012.
- [34] National Concrete Pavement Technology, Using the Air Void Analyzer for real-time quality control adjustments in the field, 2006.
- [35] D.J. Corr, J. Lebourgeois, P.J.M. Monteiro, S.J. Bastacky, E.M. Gartner, Air void morphology in fresh cement pastes, *Cement and Concrete Research*. 32 (2002) 1025–1031.
- [36] M.T. Ley, K.J. Folliard, K.C. Hover, Observations of air-bubbles escaped from fresh cement paste, *Cement and Concrete Research*. 39 (2009) 409–416.
- [37] E. Siebel, Air-void characteristics and freezing and thawing resistance of superplasticized air-entrained concrete with high workability, *ACI Special Publication*. 119 (1989).
- [38] P. Plante, M. Pigeon, F. Saucier, Air-Void Stability, Part II: Influence of superplasticizers and cement, *ACI Materials Journal*. 86 (1989) 581–589.
- [39] F. Saucier, M. Pigeon, P. Plante, Air-void stability, Part III: Field tests of superplasticized concretes, *ACI Materials Journal*. 87 (1990) 3–11.
- [40] C. Jolicoeur, T.C. To, T.S. Nguyen, R. Hill, M. Pagé, Investigation of physico-chemical aspects of air entrainment in cementitious systems, *ACI Special Publication*. 217 (2003) 595–619.
- [41] M. Manga, M. Loewenberg, Viscosity of magmas containing highly deformable bubbles, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 105 (2001) 19–24.
- [42] A.C. Rust, M. Manga, Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions, *Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics*. 104 (2002) 53–63.
- [43] A.C. Rust, M. Manga, Bubble shapes and orientations in low Re simple shear flow, *Journal of Colloid and Interface Science*. 249 (2002) 476–480.
- [44] N. Müller-Fischer, P. Tobler, M. Dressler, P. Fischer, E.J. Windhab, Single bubble deformation and breakup in simple shear flow, *Experiments in Fluids*. 45 (2008) 917–926.
- [45] G.I. Taylor, The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*. 138 (1932) 41–48.
- [46] N. Frankel, A. Acrivos, The constitutive equation for a dilute emulsion, *Journal of Fluid Mechanics*. 44 (1970) 65–78.

- [47] A. Einstein, Eine neue bestimmung der moleküldimensionen, *Annalen Der Physik*. 324 (1906) 289–306. English translation in *Investigation on the Theory of Brownian Motion*, Dover, New-York, 1956.
- [48] X. Chateau, G. Ovarlez, K.L. Trung, Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids, *Journal of Rheology*. 52 (2008) 489.
- [49] M. Kogan, L. Ducloué, J. Goyon, X. Chateau, O. Pitois, G. Ovarlez, Mixtures of foam and paste: suspensions of bubbles in yield stress fluids, *Rheologica Acta*. (2013) 1–17.

4.8 Table des illustrations du chapitre 4

Figure 4.1 – Rhéographe : illustration des effets de la présence d’air, de superplastifiant et de fumée de silice sur le comportement rhéologique du béton frais [14] [15].....	165
Figure 4.2 – Distribution de la taille des bulles d’air en volume obtenue après traitement des données suite à l’analyse d’image avec le logiciel ImageJ.	171
Figure 4.3 – Système AVA-3000 (photo de Germann Instruments) [33].	173
Table 4.1 – Valeurs expérimentales obtenues suite à l’essai d’expansion de volume.....	175
Figure 4.4 – Valeurs de l’amplification de volume α pour les systèmes étudiés.	175
Table 4.2 – Teneurs en air pour les formulations de pâte de ciment testées.....	176
Figure 4.5 – Teneur en air en fonction du dosage en polymère EA dans le cas d’une pâte de ciment.	177
Table 4.3 – Teneurs en air pour les formulations de mortier testées.....	178
Figure 4.6 – Teneur en air en fonction du dosage en polymère EA dans le cas des mortiers.	178
Figure 4.7 – Contrainte relative à faible vitesse de cisaillement en fonction de la teneur en air (pâte de ciment).	180
Figure 4.8 – Viscosité relative à forte vitesse de cisaillement en fonction de la teneur en air (pâte de ciment).	181
Figure 4.9 – Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour des mortiers fermes contenant divers dosages en polymère EA (points expérimentaux et régressions linéaires de type Bingham).....	182
Figure 4.10 – Contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour des mortiers fluides contenant divers dosages en polymère EA (points expérimentaux et régressions linéaires de type Bingham).....	183
Table 4.4 – Teneurs en air et paramètres rhéologiques pour les formulations de mortier testées.	183

Figure 4.11 – Influence de la présence d’air sur la contrainte seuil relative (mortier fluide et mortier ferme).....	184
Figure 4.12 – Influence de la présence d’air sur la viscosité plastique relative (mortier fluide et mortier ferme).....	185
Figure 4.13 – Valeurs des CMC des surfactants testés dans [40]. Les lignes en pointillés représentent deux dosages en polymère EA testés dans notre étude.	187
Figure 4.14 – Forme des bulles d’air lors de l’écoulement en fonction de la valeur du nombre capillaire C_d	188
Table 4.5 – Valeurs des contraintes, diamètres moyen des bulles et nombres capillaires.	192
Figure 4.15 – Viscosité plastique relative en fonction de la teneur en air (pâte de ciment) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.11)).....	193
Figure 4.16 – Contrainte seuil relative en fonction de la teneur en air (pâte de ciment) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.16)).....	194
Figure 4.17 – Contrainte seuil relative (<i>i.e.</i> rapport entre la contrainte seuil de la suspension de bulles et la contrainte seuil de l’émulsion interstitielle) en fonction de la fraction volumique en bulles pour trois diamètres de bulle : $d = 100 \mu\text{m}$ (carrés), $d = 300 \mu\text{m}$ (cercles) et $d = 1,6 \text{ mm}$ (triangles). La ligne en pointillés épais correspond à l’équation (4.16) [49].....	195
Figure 4.18 – Test au mini-cône sur mortier fluide : mortier fluide sans polymère EA (gauche), avec 0,25% de polymère EA (droite).....	195
Figure 4.19 – Influence de la présence d’air sur la viscosité plastique relative (mortier fluide et mortier ferme) : comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs théoriques (cf. équation (4.12)).....	196
Figure 4.20 – Influence de la présence d’air sur la contrainte seuil relative (mortier ferme) : comparaison entre valeur expérimentale et valeur théorique (cf. équation (4.17)).....	197

Conclusion générale

Nous avons choisi d'explorer certaines des pistes de recherche permettant de contourner le problème de viscosité des bétons à forte fraction volumique solide. Notre attention s'est portée sur le rôle de certains adjuvants largement utilisés dans la construction : les superplastifiants et les agents entraîneurs d'air, respectivement connus pour diminuer le seuil d'écoulement et améliorer la résistance aux cycles de gel/dégel des matériaux cimentaires. Nos résultats suggèrent que ces polymères pourraient permettre également de diminuer la viscosité macroscopique.

Nous avons tout d'abord souhaité montrer l'importance de la procédure expérimentale lorsqu'une telle étude est menée. En effet, la viscosité macroscopique des matériaux cimentaires étant le résultat d'un ensemble d'interactions, il est difficile de remonter à son origine microscopique si une attention particulière n'est pas portée sur la préparation des échantillons à analyser. Les protocoles proposés ont permis, notamment pour des polymères adsorbants de type superplastifiants, de distinguer la contribution de la contrainte seuil à la viscosité macroscopique de la contribution de la dissipation visqueuse. Par ailleurs, ils ont été sélectionnés de telle sorte que les changements dans les produits d'hydratation nucléés à la surface des grains de ciment soient faibles.

Nous avons ensuite présenté un ensemble de résultats dans le but de mieux comprendre, à l'échelle microscopique, certains mécanismes d'action des polymères adsorbants de type superplastifiants à l'origine d'une diminution de la viscosité macroscopique de pâtes de ciment concentrées, et plus précisément de la dissipation visqueuse hydrodynamique. Pour cela, nous avons utilisé la notion de viscosité résiduelle définie comme la viscosité macroscopique diminuée de la contribution de la contrainte seuil. Deux polymères ont été testés et les résultats rhéologiques ont montré que, pour un même effet sur la contrainte seuil, la diminution de la viscosité résiduelle représentative de la dissipation visqueuse hydrodynamique était plus importante pour un des deux polymères. Par ailleurs, des mesures de différence de contraintes normales ont permis de mettre en évidence une diminution de la contribution des contacts directs frictionnels à la viscosité macroscopique en présence de polymère. Etant donné la faible épaisseur de la couche de polymère adsorbé sur les grains de ciment, rendant alors difficile un changement de leur rugosité, et le choix des protocoles de préparation des pâtes de ciment, nous

avons suggéré que les changements observés suite à l'ajout de polymère trouvaient leur origine dans la diminution de l'état de floculation. En défloculant le système, le polymère modifie la façon dont le cisaillement se concentre entre les floccs résiduels dans le fluide interstitiel, et réduit ainsi son encombrement et la contribution des contacts directs frictionnels entre les grains/floccs. Cependant, même si la défloculation et les changements de microstructure associés peuvent être à l'origine de la diminution de la contrainte seuil, de la viscosité résiduelle et de la contribution des contacts directs frictionnels, ce mécanisme ne peut pas expliquer à lui seul la différence de comportement observée entre les deux polymères. En faisant varier la fraction volumique solide des pâtes de ciment et en mesurant la viscosité de solutions de polymère, nous avons alors mis en avant le rôle important de la viscosité du fluide interstitiel dans la contribution à la viscosité macroscopique. Les molécules de polymère non adsorbé semblent être à même de plus ou moins augmenter la viscosité du fluide interstitiel. Cette variation dépend des paramètres moléculaires du polymère qui conditionnent sa conformation en solution. Nous avons alors suggéré qu'un tel effet, combiné avec le changement de l'état de floculation dû à la présence de molécules de polymère adsorbé, serait à l'origine de la diminution plus ou moins prononcée de la viscosité macroscopique suite à l'ajout d'un polymère. Les mécanismes d'action mis en évidence pourraient permettre de formuler des polymères mieux adaptés aux besoins industriels et plus efficaces pour diminuer la viscosité macroscopique. Le problème de viscosité élevée des bétons à forte fraction volumique solide pourrait alors être contourné.

Nous avons ensuite exploré la piste de l'utilisation des polymères de type agents entraîneurs d'air pour diminuer la viscosité macroscopique. Nous avons étudié l'influence de la présence d'air entraîné sur le comportement rhéologique de pâtes de ciments concentrées et de mortiers fermes et fluides. Nous avons pu mettre en avant, grâce à des essais expérimentaux et à la littérature disponible sur ce sujet, que ces polymères, suivant la consistance du système dans lequel ils sont introduits, peuvent augmenter ou diminuer la contrainte seuil et la viscosité plastique. Nous avons pu voir que l'utilisation d'un nombre capillaire adimensionnel semble capturer les phénomènes microscopiques complexes à l'origine des variations de comportement observées. Nous avons alors suggéré que la taille et la fluidité du système jouaient un rôle important. Dans le cas où ces paramètres sont maîtrisés, les bulles d'air semblent être une solution prometteuse pour diminuer la viscosité si les résistances mécaniques ne sont pas pénalisées. Il est alors intéressant d'approfondir cette piste de recherche notamment en proposant des outils permettant de mesurer la taille des bulles d'air à l'état frais, et en améliorant la compréhension de la relation malaxage/entraînement d'air.

Ce travail de recherche soulève de nombreuses autres questions. Les perspectives d'études suivantes sont alors envisageables :

- Est-ce que la notion de viscosité résiduelle, la démarche expérimentale ainsi que l'analyse de l'influence des polymères adsorbants sur la viscosité des pâtes de ciment proposées dans cette thèse pourraient s'appliquer à des systèmes composés d'additions minérales ou, de manière générale, à d'autres liants ?
- Quel est l'influence de la nature du superplastifiant et de l'agent entraîneur d'air sur le réseau de bulles d'air ?
- Etant donné l'affinité des superplastifiants et des agents entraîneurs d'air avec les particules de ciment, une compétition d'adsorption a-t-elle lieu ? Quelles en sont les conséquences ?

Annexe A

Nous démontrons ici l'équation (4.8). Pour cela, nous utilisons les cinq relations suivantes :

$$\alpha = \frac{V}{V_0} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (\text{A.1})$$

où α est l'amplification de volume, V est le volume d'air dans le système après la dépression, V_0 est le volume d'air initial, r est le rayon final de la bulle après la dépression et r_0 est le rayon initial de la bulle.

$$PV = P_0V_0 \quad (\text{Gaz parfait}) \quad (\text{A.2})$$

où P est la pression dans la bulle après la dépression et P_0 est la pression initiale dans la bulle.

$$P - P_f = \frac{2\gamma_s}{r} \quad (\text{Pression de Laplace}) \quad (\text{A.3})$$

où P_f est la pression finale dans l'enceinte après la dépression et γ_s est la tension de surface.

$$P_0 - P_{atm} = \frac{2\gamma_s}{r_0} \quad (\text{Pression de Laplace}) \quad (\text{A.4})$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique.

$$P_f = P_{atm} + \Delta P \quad (\text{A.5})$$

où ΔP est une dépression adimensionnelle.

Nous cherchons l'expression de r_0 . Nous divisons tout d'abord (A.3) par (A.4) :

$$\frac{r_0}{r} = \frac{P - P_f}{P_0 - P_{atm}} \quad (\text{A.6})$$

D'après (A.1) et (A.2) :

$$P = \frac{P_0}{\alpha} \quad (\text{A.7})$$

Nous remplaçons P et P_f dans (A.6) en utilisant (A.5) et (A.7) :

$$\frac{r_0}{r} = \frac{\frac{P_0}{\alpha} - P_{atm}\Delta P}{P_0 - P_{atm}} \quad (\text{A.8})$$

Nous utilisons (A.4) :

$$\frac{r_0}{r} = \frac{\frac{1}{\alpha} \left(\frac{2\gamma_s}{r_0} + P_{atm} \right) - P_{atm}\Delta P}{\frac{2\gamma_s}{r_0}} \quad (\text{A.9})$$

En utilisant (A.1), nous obtenons :

$$\frac{2\gamma_s}{r_0} \alpha^{-1/3} = \frac{2\gamma_s}{\alpha r_0} + \frac{P_{atm}}{\alpha} - P_{atm}\Delta P \quad (\text{A.10})$$

Nous multiplions par r_0 :

$$2\gamma_s \alpha^{-1/3} = \frac{2\gamma_s}{\alpha} + P_{atm} r_0 \left(\frac{1}{\alpha} - \Delta P \right) \quad (\text{A.11})$$

Nous isolons r_0 :

$$r_0 = \frac{2\gamma_s \alpha^{-1/3} - \frac{2\gamma_s}{\alpha}}{P_{atm} \left(\frac{1}{\alpha} - \Delta P \right)} \quad (\text{A.12})$$

Nous multiplions par α/α pour obtenir l'équation finale (4.8) :

$$r_0 = \frac{2\gamma_s (\alpha^{2/3} - 1)}{P_{atm} (1 - \alpha \Delta P)} \quad (\text{A.13})$$

