



HAL
open science

Impact des nano-particules sur le comportement au jeune âge et à l'état frais des matériaux à base de ciment

Théau Conte

► **To cite this version:**

Théau Conte. Impact des nano-particules sur le comportement au jeune âge et à l'état frais des matériaux à base de ciment. Génie civil. Université Paris Saclay (COMUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLN024 . tel-01593322

HAL Id: tel-01593322

<https://theses.hal.science/tel-01593322>

Submitted on 26 Sep 2017

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.

Impact des nano-particules sur le comportement au jeune âge et à l'état frais des matériaux à base de ciment

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Ecole normale supérieure de Paris-Saclay

École doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques,
matériaux, géosciences
Spécialité de doctorat: génie civil

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 15 Juin 2017

Théau Conte

Composition du Jury :

Ahmed Loukili Professeur des universités, Centrale Nantes	Président
Nicolas Roussel Directeur recherche, IFSTTAR	Rapporteur
Benyahia Lazhar Professeur des universités, Université du Mans	Rapporteur
Rachid Bennacer Professeur des universités, ENS Paris Saclay	Examineur
Abdelhak Kaci Maitre de conférence, Université Cergy-Pontoise	Examineur
Mohend Chaouche Directeur recherche, CNRS	Directeur de thèse

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse Mohend Chaouche qui m'a encadré au cours de ces quatre années. Il m'a fait découvrir le monde de la recherche, m'a transmis sa curiosité.

Je souhaite remercier Ahmed Loukili d'avoir accepté de présider mon jury. Je suis très reconnaissant envers Nicolas Roussel et Lazhar Benyahia d'avoir rapporté mon travail et fait de nombreuses remarques pertinentes qui ont fait avancer ma réflexion. Enfin, je remercie Rachid Bennacer et Abdelhak Kaci pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail en tant qu'examineur.

Je remercie Hela Bessaies-Bey, Pascal Boustingorry que j'ai rencontré au cours de mes travaux et qui ont pris de leur temps pour me conseiller et m'aider à réaliser des essais expérimentaux.

Je remercie toute l'équipe pédagogique du département de génie civil de l'ENS Paris Saclay, où j'ai effectué ma mission d'enseignement et mon contrat d'ATER, pour votre disponibilité, votre bonne humeur et votre passion de l'enseignement que vous m'avez transmis.

Je remercie Boubou, Frisou et Rémy pour votre bonne humeur permanente. Boubou pour toutes les bêtises que l'on a pu se raconter. Frisou pour les débats politiques que l'on a pu avoir. Remy pour les long moments à bosser en salle physico-chimie et l'aide que tu m'as apportée.

Je remercie le personnel administratif du LMT sans qui le laboratoire ne pourrait pas fonctionner.

Je remercie Silvère mon co-bureau pour toutes ces conversations gustatives. Promis, on se fait la route des vins de Bourgogne quand tu soutiens ta thèse.

Je remercie Rana, Farah, Jacques et Chady pour votre gentillesse et pour m'avoir fait découvrir un nouveau pays, une nouvelle culture. En particulier, Rana qui m'a accueilli au Liban et qui m'a guidée aux quatre coins du pays et Farah qui a essayé de m'initier à l'arabe libanais. Je ne vous oublierai jamais.

Je remercie l'ensemble des doctorants du LMT (Marie, Kelly, Maxime V, François, Camille, Paul, Elena, Matteo, Ante, HH, Jan, Snachar, Werty, Thomas, etc...) que j'ai eu le plaisir de croiser au cours de ces quatre ans et pour la bonne ambiance qui règne dans ce laboratoire. En particulier, l'équipe du Patran Slide Contest pour toutes les parties qui ont été jouées pendant les pauses cafés.

Je remercie Thomas et Adrien pour toutes les séances d'escalade à Antrebloc qui ont jalonné le long chemin menant vers nos soutenances respectives. #LesDoc. Je remercie Romain d'avoir été présent pour ma soutenance de thèse, tu ne pouvais pas me faire de

plus beau cadeau. Je remercie Clay tout simplement pour son amitié, tous les verres de vin rouges bu à refaire le monde ou devant NBA2K.

Je remercie mon père, ma mère et ma soeur pour votre soutiens et les moments passé ensemble. Vous êtes la plus belle des familles. Je vous aime profondément.

Enfin, je ne pourrais pas finir sans remercier Sandrine qui, tous les jours, a été en première ligne pour me soutenir, m'encourager et me donner confiance. Je t'aime.

Table des matières

Table des matières	i
Table des figures	v
Liste des tableaux	xvii
Introduction	1
1 Comportement rhéologique des pâtes de ciment sous cisaillement oscillatoire aux grandes amplitudes	5
1 Origines physiques des propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment . . .	6
1.1 Composition d'une pâte de ciment	6
1.2 Origines physiques du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment .	6
1.3 Interactions hydrodynamiques	7
2 Rhéométrie des matériaux cimentaires	8
3 Rhéologie oscillatoire	11
3.1 Viscoélasticité linéaire	12
3.2 Transition SAOS vers LAOS	14
3.3 rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes	14
4 Matériaux et méthodes	19
4.1 Impact de nano particules d'argiles sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment	19
4.2 Impact des éthers de cellulose sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment	20
4.3 Composition et préparation des pâtes de ciment	22
4.4 Rhéométrie	23
5 Résultats	24
5.1 Transition entre le régime linéaire et non linéaire	24
5.2 Effet de l'inertie sur la qualité de la mesure	25
5.3 Effet de la fréquence sur la mesure	26
5.4 Evolution des propriétés viscoélastiques linéaires en fonction du temps	27

5.5	Comportement des pâtes de ciment en rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes	28
6	Conclusion	39
2	Evolution transitoire des propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment sous chargement oscillatoire	41
1	Thixotropie des matériaux cimentaires	42
1.1	Définition de la thixotropie	42
1.2	Origines physiques de la thixotropie dans le cas les matériaux cimentaires	43
1.3	Protocoles existants mis en oeuvre pour évaluer la thixotropie des matériaux cimentaires	43
2	Principe de superposition en rhéologie	45
3	Matériaux et méthodes	46
3.1	Mesures de fluage sous oscillations	46
3.2	Description du protocole mis en place pour mesurer la restructuration d'une pâte de ciment	47
3.3	Post-traitement des données	48
4	Résultats et discussion	52
4.1	Comportement viscoélastique sous chargement	52
4.2	Comportement transitoire des matériaux cimentaires sous sollicitation oscillatoire simple	57
4.3	Comportement transitoire des pâtes cimentaires sous oscillation et chargement constant	66
5	Conclusion	74
3	Comportement de nano particules en suspension dans une solution interstitielle modèle de ciment	75
1	Influence de nano-particules sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires	76
2	Interactions colloïdales	77
2.1	Les forces de mouvement	77
2.2	Les forces d'interaction entre particules	78
2.3	Stabilité des suspensions colloïdales	81
3	Comportement en suspension des nanoparticules utilisés dans le cas des matériaux cimentaires	82
3.1	Comportement rhéologique des argiles en suspension	82
3.2	Comportement rhéologique de la silice en suspension	87
4	Matériaux et méthodes	92
4.1	Matériaux	92
4.2	Préparation des suspensions	93
4.3	Méthodes	93
5	Résultats et discussion	95

5.1	Propriétés d'écoulement des suspensions	95
5.2	Comportement viscoélastique linéaire des suspensions	99
5.3	Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence	103
5.4	Cinétique de restructuration des suspensions ou comportement thixo- tropic	107
5.5	Observation des arrangements de particules en suspensions à l'aide de la microscopie confocale	111
6	Conclusion	114
4	Impact de nano particules d'argile sur les propriétés à l'état frais et au jeune âge des liants hydrauliques à base de laitier de haut fourneau	117
1	Hydratation des systèmes ciment-laitier	117
1.1	Processus d'hydratation du ciment Portland	118
1.2	Influence de nano-particules sur l'hydratation du ciment Portland	120
1.3	Processus d'hydratation des liants à base de laitier	121
2	Matériaux et méthodes	127
2.1	Matériaux	127
2.2	Méthodes	128
3	Résultats et discussions	129
3.1	Propriétés rhéologiques	129
3.2	Propriétés mécaniques	132
3.3	Cinétique de la réaction d'hydratation	134
3.4	Analyse qualitative des phases par DRX	137
4	Conclusion	144
	Conclusion	145
	Bibliographie	147

Table des figures

1.1	Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment mesurée avec une vitesse de déformation faible [1]	7
1.2	Evolution théorique de la viscosité d'une pâte de ciment en fonction de la vitesse de cisaillement [2]	9
1.3	courbes d'écoulement d'une pâte de ciment ($e/c=0.4$) avec trois intervalles de mesures différents pour chaque point	10
1.4	réponse d'une pâte de ciment ($e/c=0.4$) en terme de taux de cisaillement en fonction de différentes valeurs de contrainte appliquées (supérieure ou inférieure au seuil).	11
1.5	Diagramme de Pipkin représentant les différents types d'écoulement en fonction de l'amplitude et de la fréquence des oscillations.	12
1.6	Forme des courbes de lissajous-Bowditch (a) pour un comportement visco-élastique linéaire (b) comportement élastique (c) et un comportement visqueux	13
1.7	Transition entre le régime linéaire et non linéaire. (a) évolution du module élastique et du module visqueux en fonction de l'amplitude de la contrainte; (b) signal d'entrée de la contrainte et réponse en déformation en fonction du temps dans le régime linéaire; (c) contrainte et déformation en fonction du temps lorsque la microstructure du matériau commence à être endommagée; (d) contrainte et déformation en fonction du temps dans le régime fortement non linéaire (écoulement).	15
1.8	Evolution temporelle des modules dynamiques d'une pâte de ciment avec (carré) et sans (losange) nano-particules d'argile [3]	18
1.9	Evolution du module G' et de la chaleur d'hydratation en fonction du temps pour une pâte de ciment pure (figure de gauche) et une pâte contenant 0.86mg de sucrose (figure de droite)	18
1.10	Résultats d'étalement à la table à chocs de mortiers comprenant 1, 2 et 3% d'argile hallyosite [4].	19
1.11	Evolution du taux de cisaillement sous contrainte avec ou sans nano particules d'argile après un palier de pré-cisaillement [3].	20
1.12	Résultats d'essais de mise en écoulement pour des pâtes de ciment avec des dosages en éthers de cellulose variant de 0,1 à 1,5%. La courbe foncée correspond à une pâte de ciment pure [5].	21

1.13	Mesure de rétention d'eau en fonction du dosage en éther de cellulose pour différents milieux poreux. Mortier (carré plein), sables (carré et triangle vides), billes de verres (rond) [6]	22
1.14	Protocole rhéologique de mesure de l'évolution des propriétés viscoélastiques non linéaires au cours du temps.	24
1.15	Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de l'amplitude de la contrainte imposée pour les trois formulations considérées : pâte de ciment pure, avec argile (NC) et avec éther de cellulose (CE).	25
1.16	Signal de contrainte avec le terme correctif en inertie (en bleu) sans le terme correctif (en rouge) et la réponse en déformation (en vert) pour une pâte de ciment pure à une fréquence de 1 Hz	26
1.17	Evolution des courbes de Lissajous sur 3 cycles de mesures LAOS (a) pâte de ciment à 1hz (b) pâte CE à 1hz (c) pâte NC à 1hz (d) pâte NC à 0,1hz.	27
1.18	Evolution des propriétés viscoélastiques linéaires au cours du temps pour les trois formulations considérées.	28
1.19	Évolution des courbes L-B dans le cas d'une pâte de ciment pure du régime LVE jusqu'au régime non-linéaire. (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes; (b) courbes L-B déformation en fonction de la contrainte pour trois amplitudes situées dans le régime LVE; (c) courbes L-B dans le régime moyennement non-linéaire; (d) courbes L-B dans le régime non-linéaire	29
1.20	Évolution des courbes L-B dans le cas de la pâte NC en passant du régime LVE au régime fortement non-linéaire.(a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes; (b) courbes L-B pour 3 amplitudes situées dans le régime LVE; (c) courbes L-B dans le régime faiblement non-linéaire; (d) courbes L-B dans le régime fortement non-linéaire	30
1.21	Évolution des courbes L-B dans le cas de la pâte en présence d'éther de cellulose, du régime LVE jusqu'au régime fortement non-linéaire (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes; (b) courbes L-B pour trois amplitudes situées dans le régime LVE; (c) courbes L-B dans le régime faiblement non linéaire; (d) courbes L-B dans le régime fortement non-linéaire.	31
1.22	Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte de ciment pure (a) Evolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant t=0 min (b) évolution des courbes L-B pour une amplitude de 10Pa (LVE régime) (c) évolution des courbes L-B à 15Pa (régime intermédiaire) (d) évolution des courbes L-B à 17Pa (régime non linéaire).	32

1.23	Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte avec nano-argile; (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant initial; (b) évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une amplitude de 30Pa (régime LVE); (c) évolution des courbes L-B à 40 Pa (régime non-linéaire).	33
1.24	Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte en présence d'éther de cellulose; (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant t=0 min; (b) évolution des courbes L-B pour une amplitude de 5Pa (LVE régime); (c) évolution des courbes L-B à 15Pa (régime intermédiaire); (d) évolution des courbes L-B à 20Pa (régime non-linéaire).	34
1.25	Diagramme de Pipkin d'une pâte de ciment pure à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.	35
1.26	Paramètres viscoélastiques non linéaires d'une pâte de ciment pure pour une amplitude de 17 Pa, R coefficient de rigidité et Q coefficient de l'écoulement; (a) évolution de R au cours du temps pour les trois fréquences considérées; (b) évolution de Q au cours du temps pour les trois fréquences considérées.	36
1.27	diagramme de Pipkin d'une pâte NC à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.	37
1.28	Evolution en fonction du temps des coefficients adimensionnels R et Q pour une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 17 Pa dans le cas d'une pâte NC.	38
1.29	diagramme de Pipkin d'une pâte CE à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.	38
1.30	Évolution des paramètres viscoélastiques non linéaires en fonction du temps d'une pâte de ciment contenant un éther de cellulose pour les trois fréquences considérées; (a) évolution de R pour une amplitude de 20 Pa; (b) évolution de R pour une amplitude de 15 Pa (c) évolution de Q pour une amplitude de 20 Pa; (d) évolution de Q pour une amplitude de 15 Pa.	39
2.1	Exemple de boucles d'hystérésis pour caractériser la thixotropie [7]	44
2.2	Réponse en terme de relaxation du taux de cisaillement d'une pâte de ciment sous chargement en contrainte (inférieure au seuil) suivant un pré-cisaillement, avec et sans nano-particules [3]	44
2.3	Evolution du modules G' en fonction de la fréquence en superposition parallèle pour un polymère associatif. Les symboles plein sont des valeurs négatives de G' [8]	45
2.4	Protocole de mesure pour les balayages en amplitude avec superposition d'une rampe de contrainte.	47
2.5	Principe du protocole de superposition pour caractériser la cinétique de restructuration sous contrainte.	48

2.6	Réponse d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa. La ligne en pointillé est la courbe moyenne de la réponse du matériau.	49
2.7	Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe en pointillé représente le signal du couple d'entrée correspondant.	49
2.8	Définition du temps d'initialisation de l'interpolation de la courbe enveloppe du signal de réponse en déplacement de la pâte de ciment.	50
2.9	Courbe L-B pour une pâte de ciment pour une amplitude de contrainte de 100 Pa et les droites permettant de calculer les paramètres viscoélastiques locaux, à savoir la compliance à contrainte nulle (ligne pointillée verte) et celle à contrainte maximum (ligne pointillée rouge)	51
2.10	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée dans le cas d'une pâte de ciment pure.	52
2.11	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée à une pâte de ciment NC.	53
2.12	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte de ciment CE.	54
2.13	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée dans le cas d'une pâte de ciment pure.	55
2.14	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte NC.	56
2.15	Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte CE.	56
2.16	Évolution du module viscoélastique G' en fonction de l'amplitude de l'oscillation pour une pâte de ciment pure (rond) la pâte NC (carré) la pâte CE (triangle).	57
2.17	Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe pointillée représente le signal du couple d'entrée correspondant.	58
2.18	Evolution transitoire des courbes de Lissajous pour une pâte de ciment pure soumise à une amplitude d'oscillation de 10 Pa (a) comportement non-linéaire entre 100 et 150 s après la phase de pré-cisaillement (b) comportement LVE entre 500 et 550 après le pré-cisaillement.	59
2.19	Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (courbe bleue) pour une amplitude d'oscillation de 5 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe pointillée représente le signal du couple d'entrée correspondant.	59

2.20	Evolution des courbes enveloppe normalisées en fonction du temps pour une pâte de ciment pure pour des amplitudes d'oscillation de 10 Pa et 5 Pa.	60
2.21	Comparaison entre les courbes enveloppe normalisées et l'évolution du coefficient adimensionnel R en fonction du temps dans le cas d'une pâte de ciment pure, pour une amplitude oscillatoire de 10 Pa et une fréquence de 0.1 Hz.	61
2.22	(a) réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé); (b) courbes L-B entre 50 et 100 s après la phase de pré-cisaillement.	61
2.23	(a) réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée); (b) Évolution des maxima de déplacement en fonction du temps et la fonction d'interpolation correspondante.	62
2.24	(a) Réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée); (b) Courbes L-B entre 50 et 100 s après la phase de pré cisaillement.	63
2.25	Évolution de la courbe enveloppe et du coefficient R en fonction du temps et la fonction d'interpolation correspondante.	64
2.26	(a) Évolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte de ciment pure pour une amplitude oscillatoire de 5 Pa à 0,1 Hz, 0,5 Hz et 1hz; (b) Évolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.	65
2.27	(a) Évolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte avec argile pour une amplitude oscillatoire de 10 Pa à 0.1 Hz, 0.5 Hz et 1hz. (b) Évolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.	66
2.28	(a) Evolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte avec CE pour une amplitude oscillatoire de 3 Pa à 0.1 Hz, 0.5 Hz et 1hz. (b) Evolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.	66
2.29	décroissance du taux de cisaillement en fonction du temps pour des essais de fluage; (a) pour une pâte de ciment; (b) pour la pâte NC; (c) pour la pâte CE.	67
2.30	(a) réponse de la pâte de ciment pure en déplacement pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa et une rampe de 10 Pa ainsi que le couple d'entrée correspondant; (b) courbes L-B 200 secondes après la phase de pré cisaillement.	68
2.31	(a) Réponse de la pâte de ciment pure en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillé) pour une rampe de 10 Pa et une amplitude d'oscillation de 15 Pa. (b) Evolution de la courbe enveloppe, son interpolation et du coefficient R en fonction du temps. . .	69

2.32	(a) évolution transitoire des courbes L-B pour une pâte de ciment pure soumise à des oscillations d'amplitude 15 Pa et une rampe de 10 Pa.(b) Zoom autour des faibles amplitudes de déplacement.	69
2.33	Schéma de la commande en contrainte en fonction du temps. (a) Amplitude de la contrainte résultante pour une rampe supérieure à celle des oscillations. (b) Amplitude globale de la contrainte pour de une rampe inférieure à celle des oscillations.	70
2.34	Comportement transitoire d'une pâte de ciment pour trois jeux de données différents tout en gardant l'amplitude la même amplitude maximum : oscillation de 5, 10 et 15Pa et rampe de 15, 10 et 5 Pa.	71
2.35	(a) réponse de la pâte de ciment pure en terme de déplacement (courbe bleue) et le couple d'entrée correspondant (courbe verte) pour une rampe de 100 Pa et des oscillations de 15 Pa ; (b) courbes L-B entre 400 et 430 secondes (à l'équilibre) après la phase de pré cisaillement.	71
2.36	Réponse de la pâte NC en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 100 Pa et des oscillations d'amplitude 25 Pa.	72
2.37	Réponse de la pâte NC en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 300 Pa et des oscillations de 25 Pa d'amplitude.	72
2.38	(a) Réponse de la pâte CE en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 10 Pa et des oscillations d'amplitude de 3 Pa ; (b) évolution de la courbe enveloppe, la fonction d'interpolation correspondante et du coefficient R en fonction du temps.	73
2.39	(a) réponse de la pâte CE en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée) pour une rampe de 150 Pa et des oscillations de 3 Pa	73
3.1	Diminution de l'étalement d'un béton en fonction du dosage en silice [9].	76
3.2	Évolution du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique d'un pâte de ciment en fonction (a) du dosage en nano silice sous forme de slurry (b) du dosage en superplastifiant	77
3.3	Allure du potentiel des forces de van des Waals en fonction de la distance inter particulaire.	79
3.4	(a) vue schématique de la répartition des espèces ioniques au voisinage de la surface d'une particule colloïdale en suspension dans une solution aqueuse (b) Evolution de la concentration ionique au voisinage de la surface d'une particule.	80
3.5	Potentiel électrostatique (répulsif) lié à la double couche ionique en fonction de la distance inter-particules, κ^{-1} est longueur de Debye (portée de la repulsion).	81

3.6	Potentiel total Φ_{tot} en fonction de la distance entre particules ; Φ_a potentiel de van des Waals ; Φ_e potentiel de répulsion électrostatique.	82
3.7	Courbes d'écoulement d'une suspension de palygorskite dosée à 3% en poids en fonction du pH.	83
3.8	Photos de palygorskite prises au MEB. (a,b) pH=3, (c,d) pH=10 [10]. . .	83
3.9	Évolution du seuil d'écoulement (figure basse) et de la viscosité plastique (figure haute) d'une suspension de Palygorskite en fonction du pH et de la concentration ionique du solvant [10].	84
3.10	Mobilité électrophorétique (proportionnelle au potentiel Zeta) d'une Palygorskite en fonction du pH et de la force ionique [10].	85
3.11	Potentiel Zeta de montmorillonite en fonction du dosage en électrolyte [11].	86
3.12	Courbes d'écoulements d'une suspension de palygorskite dosée à 5% en masse pour un pH=7 en fonction de différents types d'ions en solution [10].	86
3.13	Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour de la silice hydrophobe en suspension dosée à 5% en poids (rond : pH=3 ; triangle : pH=4 ; carré : pH = 7 ; losange pH=9) [12].	88
3.14	Potentiel Zeta en fonction du pH, silice hydrophobe (symbole plein) silice hydrophile (symbole vide) [12].	88
3.15	Solubilité de la silice en solution en fonction du pH [13]	89
3.16	(a) Évolution de la solubilité de la silice en fonction du temps à différents pH ; (b) évolution de la solubilité de la silice en fonction du temps à différentes températures [14].	90
3.17	Mesures de la viscosité de nano silice en suspension en fonction de la concentration ionique (0,6 ou 2,75 mol/L) dans un solvant à un pH=8,5 [15].	91
3.18	Mesures des courbes d'écoulement de nano silice en suspension en fonction de la concentration ionique (0,6 ou 2,75 mol/L) dans un solvant à un pH=8,5 [15].	91
3.19	Évolution des modules de viscoélasticité linéaire en fonction de la fréquence pour une suspension de nano silice à différentes concentrations massiques et à un pH=8,5 [15].	91
3.20	Structure chimique d'un superplastifiant type polycarboxylate.	92
3.21	Géométrie cône-plan (utilisée pour étudier les suspensions de nano-particules).	94
3.22	Principe d'un microscope confocal (extrait de Reference).	95
3.23	Courbe d'écoulement des suspensions des nano particules d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).	96
3.24	Courbe d'écoulement de suspensions de nano particules d'argile dosées à 10% avec ou sans superplastifiant. (a) dans de l'eau déminéralisée ; (b) dans la solution interstitielle de ciment.	97
3.25	Courbe d'écoulement des suspensions de nano-particules de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI) et en eau déminéralisée contenant du NaCl (ED+NaCl)	98

3.26	courbe d'écoulement de suspension de nano-particules de silices dosées à 10% avec ou sans superplastifiant; (a) dans de l'eau déminéralisée; (b) dans la solution interstitielle de ciment	98
3.27	Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).	99
3.28	Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules d'argile dosées à 5% massique (a) en eau déminéralisée avec et sans SP, (b) en solution interstitielle avec ou sans SP.	100
3.29	Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).	101
3.30	Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules de silice dosées à 10% massique avec ou sans superplastifiant (SP). (a) En eau déminéralisée avec et sans SP; (b) en solution interstitielle avec ou sans SP.	102
3.31	Modules de viscoélasticité linéaire en fonction de de la fréquence dans le cas de suspensions d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).	103
3.32	Modules de viscoélasticité en fonction de la fréquence dans le cas de suspensions d'argile dosées à 5% (a) en ED avec et sans SP (b) et en SI avec ou sans SP.	104
3.33	Modules de viscoélasticité en fonction de de la fréquence dans le cas de suspensions de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).	105
3.34	Module de viscoélasticité en fonction de la fréquence dans le cas de nano particules de silice en suspension dosées à 10% massique (a) en eau déminéralisée avec et sans SP (b) et en solution interstitielle avec ou sans SP.	106
3.35	Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), des suspensions d'argile; (a) dans le cas de l'eau déminéralisée; (b) dans le cas de la solution interstitielle	107
3.36	Réponse en terme de taux de cisaillement, sous contrainte (0,1 Pa), des suspensions d'argile dosées à 5% avec et sans superplastifiant; (a) dans le cas de l'eau distillée (b) dans le cas de la solution interstitielle modèle de ciment.	108
3.37	Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), des suspensions de silice (a) dans le cas de l'eau déminéralisée (b) dans le cas de la solution interstitielle	109
3.38	Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), de la silice dosée à 10% avec et sans SP; (a) dans l'eau déminéralisée; (b) dans la solution interstitielle	110

3.39	Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans la solution interstitielle.	111
3.40	Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans l'eau déminéralisée.	112
3.41	Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans la solution interstitielle.	113
3.42	Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans l'eau déminéralisée.	114
4.1	Flux de dégagement de chaleur au cours de la réaction d'hydratation du ciment Portland [16]	119
4.2	Évolution du degré d'hydratation des phases du ciment Portland en fonction du temps [17]	120
4.3	Influence de la nano-silice sur le flux de chaleur lors de l'hydratation d'une pâte de ciment [9].	121
4.4	Profil de DRX du laitier anhydre.	122
4.5	Profil de DRX du ciment Portland anhydre.	123
4.6	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour des laitiers activés. Trois groupes distincts apparaissent en fonction du type d'activateur : Na_2HPO_4 (type A); $NaOH$ (type B); Na_2SO_4 (type C) [18].	123
4.7	Assemblage de phases hydratées pour un mélange Portland-laitier en fonction du dosage en laitier [19].	124
4.8	Résistance en compression d'un laitier en fonction du pH [20].	125
4.9	Résistance en compression de mortiers à base de laitier/Portland en fonction de la température de cure [21].	126
4.10	Résistance en compression d'un laitier en fonction de l'indice basicité [22].	127
4.11	Composition chimique du CEM1 52,5 provenant de la cimenterie du Havre de Lafarge.	127
4.12	Courbes d'écoulement de pâtes de liants à base de laitier en comparaison avec celle d'un ciment Portland CEM1.	130
4.13	courbe d'écoulement d'une pâte de ciment pure (CEM1) et d'une formulation de laitier alcali-activé avec une addition d'argile pour augmenter le seuil d'écoulement (95,5% laitier 0,5% nano argile 4% NaOH).	131
4.14	Courbe d'écoulement d'une pâte de ciment pure (CEM1) et d'une formulation à base de laitier (94,9% laitier 1% nano argile 4% NaOH et 0,1% de superplastifiant) pour un $e/c=0,5$	132
4.15	Résistance mécanique de mortiers normalisés à base de 50% de laitier / 50% ciment à 2, 3 et 7 jours; (a) résistance en compression; (b) résistance en flexion.	133
4.16	Résistance mécanique de mortiers normalisés à base de 75%laitier-25%ciment à différentes échéances; (a) résistance en compression; (b) résistance en flexion.	133

4.17	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour une pâte de ciment Portland avec et sans nano particules d'argile.	134
4.18	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les formulation 50% laitier / 50% ciment pour différents dosages en argile par calorimétrie isotherme.	135
4.19	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les pour des formulations à base de 75% laitier / 25% ciment, et impact du dosage en argile.	136
4.20	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les laitiers activés avec du <i>NaOH</i>	136
4.21	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 50%laitier/50%ciment à une échéance de 3 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	138
4.23	Influence de l'argile sur les diffractogramme de DRX pour les formulations contenant 50% laitier / 50% ciment à une échéance de 7 jours.1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	138
4.22	Diffractogramme de DRX de la palygorskite seule	139
4.24	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 50% laitier / 50% ciment à une échéance de 28 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	139
4.25	Influence de l'argile sur les diffractogrammes DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 3 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	140
4.26	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 7 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	141
4.27	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 28 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	141
4.28	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 3 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	142
4.29	Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 7 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	143

4.30 Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 28 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S	143
---	-----

Liste des tableaux

2.1	Temps caractéristiques des pâtes CE en fonction de la fréquence	65
3.1	Composition de la solution interstitielle modèle de ciment par 1 L de mélange.	93
3.2	Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage pour plusieurs dosages d'argile.	108
3.3	Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage pour des suspensions d'argile dosée à 5% avec et sans superplastifiant.	109
3.4	Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage de la silice en suspension. . . .	110
3.5	Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage de la silice dosée à 10% avec et sans superplastifiant.	110
4.1	Composition chimique du clinker d'un ciment portland [23]	118
4.2	Composition chimique (en %) typique des laitiers de haut fourneau [24, 25]	122
4.3	Composition chimique du laitier de hauts fourneaux Ecocem en pourcentage massique	128
4.4	Différentes formulations utilisées et leur dénomination	128
4.5	Évolution de la fraction de volumique en fonction du dosage en laitier. . .	131
4.6	Références des principales phases détectées par DRX dans le cas des différentes formules considérées.	137

Introduction

La production de ciment portland est une industrie polluante qui représente près de dix pourcents des rejets de gaz carboniques dans l'atmosphère. En effet, la production de ciment génère du dioxyde de carbone pour deux raisons : l'utilisation d'une grande quantité d'énergie fossile pour chauffer le four de cuisson à 1450°C et la réaction de décarbonatation du calcaire :



En prenant en compte ces deux contributions, on obtient quasiment une tonne de CO₂ produite pour une tonne de ciment [26]. Dans le but de réduire l'impact environnemental des matériaux à base de ciment, Il est possible de considérer deux directions : soit améliorer les propriétés des matériaux, soit modifier la composition des liants en utilisant d'autres produits.

L'amélioration des propriétés d'écoulement, mécaniques et de durabilité permet de diminuer les quantités de matériaux utilisées dans la fabrication des ouvrages mais aussi de prolonger leur durée de vie. Afin de garantir l'obtention de bonnes propriétés à long terme, la mise en place du matériau sur chantier est une étape primordiale. En effet, si les propriétés d'écoulement ne sont pas adéquates, des défauts de fabrication peuvent se produire et ainsi compromettre l'intégrité des structures. Les matériaux à base de ciment sont généralement composés d'un squelette granulaire et d'un liant hydraulique. L'optimisation du squelette granulaire permettant de garantir la plus grande compacité possible, tout en n'impactant pas les propriétés d'écoulement est une problématique déjà bien étudié [27]. Pour obtenir une caractérisation complète du matériau il reste donc à étudier les propriétés rhéologiques du liant (pâte de ciment).

Les pâtes de ciment, en particulier celles qui contiennent des additifs de type polymères, peuvent présenter toutes les propriétés rhéologiques connues : viscoélasticité, seuil d'écoulement, comportement rhéo-fluidifiant / épaississant, thixotropie / rhéopéxie et des évolutions temporelles non réversibles (principalement à cause de l'hydratation) [28, 29, 30, 1]. En outre, de part leur nature multi phasique, ces matériaux peuvent rencontrer dans certaines conditions des phénomènes de séparation liquide-solide et de ségrégation [31, 32, 33, 34]. Ces divers comportements complexes peuvent en partie expliquer les difficultés de comparaison des résultats présents dans la littérature. En plus des erreurs des mesures provenant du matériel ou du traitement des données [33], ces comportement complexes (en particulier la présence d'un seuil et de la thixotropie/rhéopéxie) [34, 35]

peuvent en partie expliquer les difficultés que l'on rencontre si l'on essaie de comparer les résultats rapportés dans la littérature. Ainsi, plusieurs procédures donnant des résultats différents peuvent être utilisées pour déterminer le seuil, la thixotropie ou le vieillissement d'une pâte de ciment [36, 3]. Par exemple, l'évolution au repos (provoqué par l'hydratation et/ou la thixotropie) peut être caractérisée par le biais d'une mesure de viscoélasticité linéaire [28, 3]. De même, différents protocoles peuvent être utilisés pour caractériser la thixotropie : mesure de boucles d'hystérésis à partir des courbes d'écoulement [7], des essais de fluage [37, 3] etc.

Bien que les mesures de seuil et de courbes d'écoulement soient largement utilisées dans la littérature pour caractériser le comportement d'une pâte de ciment, celles-ci ne peuvent pas être définies rigoureusement dans le cas de matériaux évolutifs. En effet, ces propriétés sont dépendantes de la durée de la mesure et de l'histoire du cisaillement appliqué à l'échantillon. De plus, l'état stationnaire pour une contrainte/déformation donnée ne peut pas être réellement atteint dans le cas des matériaux cimentaires. Leurs courbes d'écoulement ne peuvent donc pas être déterminées de manière rigoureuse et de ce fait ne peuvent donc pas être considérées comme des propriétés matériaux. Dans le but de caractériser de manière plus complète les propriétés rhéologiques des pâtes cimentaires y compris les propriétés non-linéaires (par exemple la thixotropie, comportement rhéofluidifiant/épaississant), l'utilisation de la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes semble prometteuse. Les grandeurs obtenues par l'intermédiaire de ce protocole pourraient s'avérer être plus adaptées à représenter des propriétés matériaux.

Le deuxième axe de recherche visant à diminuer l'impact environnemental des matériaux à base de ciment consiste à remplacer ce dernier par d'autres liants plus écologiques. De nombreux matériaux de substitution sont habituellement utilisés dans ce cas, tels que les filler calcaire [38, 39, 40, 41], la fumée de silice [42, 43], des cendres volantes [44, 45] ou des laitiers de hauts fourneaux [18, 46]. L'utilisation de ces derniers paraît intéressante car ce sont des déchets provenant de l'industrie métallurgique et l'instar du ciment ils présentent également à des propriétés hydrauliques. Ces produits permettent d'obtenir de bonnes propriétés physico-chimiques à long terme et donc une meilleure durabilité [47]. En effet, ils présentent une forte résistance aux attaques sulfatiques, une faible perméabilité, une faible chaleur d'hydratation (donc moins de fissuration de retrait), une bonne résistance aux cycles gel-dégel et un bon comportement en milieux agressifs. Cependant, l'utilisation de ces produits se heurte à plusieurs inconvénients qui empêchent la généralisation de leur utilisation : leurs propriétés rhéologiques sont à ce jour mal maîtrisées par rapport celles des matériaux à base de ciment pur, leur cinétique d'hydratation est lente ce qui entraîne un développement trop lent des propriétés mécaniques au jeune âge. Il est donc nécessaire d'accélérer le processus. Pour cela, différentes méthodes d'activations existent. L'une des méthodes d'activation prometteuse, mais encore en développement, consiste à utiliser des nano-particules comme site de nucléation d'hydrates.

De part leur taille, les nano particules présentent une surface spécifique très importante. L'ajout d'une faible quantité (de l'ordre de quelques pourcents par rapport au ciment) provoque des changements importants sur les propriétés à l'états frais et au jeune âge des matériaux à base de ciment. L'influence des nano-particules sur les propriétés

des matériaux cimentaires est un sujet qui a été largement abordé ces dernières années. Il a notamment été montré que : (i) les fillers calcaire ultra-fins ont un effet de nucléation des C-S-H [48], (ii) les nano-alumine permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et réduisent les propriétés d'écoulement [49], (iii) la nano-silice augmente le seuil d'écoulement des pâtes de ciment [9], accélère la réaction d'hydratation et permet d'augmenter la résistance à long terme par des effets pouzzolaniques [50], (iv) les nano-oxydes de titane peuvent permettre d'améliorer la résistance, d'accélérer l'hydratation, et d'obtenir des propriétés auto-nettoyantes du matériau [51, 52, 53], (v) les nano particules d'argiles modifie la rhéologie des pâtes de ciment (augmentation du seuil et de la thixotropie) [48, 54]. Les nano particules présentent une large gamme de propriétés physico-chimique et l'impact de celles-ci sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment ne résulte donc pas nécessairement des mêmes mécanismes. Les mécanismes mis en jeu expliquant les changements de comportement au cours de cette période de la vie des matériaux cimentaires sont encore mal compris.

Au final, les nano particules présentent un fort potentiel en vue de développer des liants hydrauliques éco responsables à base notamment de laitier de haut fourneau. En effet, elles peuvent améliorer les propriétés à l'état frais et au jeune âge ce qui permettrait d'élargir la gamme d'utilisation de ces liants. Néanmoins, l'influence des nano particules sur les matériaux à base de laitiers de hauts fourneaux est encore peu documentée à ce jour. D'après la littérature sur les liants à base de ciment, les nano particules de silice et d'argile semblent les matériaux les plus prometteurs dans l'optique d'une utilisation industrielle.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre comment les nano particules modifient les propriétés à l'état frais et au jeune âge des matériaux à base de ciment. Ce mémoire sera divisé en quatre chapitres :

Chapitre 1 : Pour la première fois, l'utilisation de la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes est considérée dans le but d'élargir la caractérisation des propriétés rhéologiques des matériaux à base de ciment. A l'aide de cette méthode, l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction du temps de trois pâtes de ciment est étudié en détails.

Chapitre 2 : Dans un deuxième temps, un nouveau protocole rhéologique, utilisant la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes, est développé et mis en oeuvre dans le but de caractériser la thixotropie de ces mêmes matériaux.

Chapitre 3 : Dans un troisième temps, une étude détaillera l'influence d'une solution interstitielle modèle de ciment sur le comportement de nano particules en suspension. Le but de celle-ci est de mieux appréhender les mécanismes physiques qui peuvent expliquer comment les nano particules modifient le comportement rhéologique des pâtes de ciment.

Chapitre 4 : Enfin, l'impact de nano particules d'argile sur les propriétés au jeune âge et à l'état frais de liants hydrauliques à base de laitier de haut fourneau est examiné. L'étude en question se concentre sur les propriétés rhéologiques et le processus d'hydratation des matériaux considérés.

Chapitre 1

Comportement rhéologique des pâtes de ciment sous cisaillement oscillatoire aux grandes amplitudes

Dans ce chapitre la procédure de rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes est utilisée pour la première fois dans le cadre des matériaux cimentaires. Ce type de protocole a été principalement utilisé sur de matériaux plutôt modèles comme les solutions de polymère [55], les suspensions colloïdales [56], mais aussi pour des produits industriels comme des gels pour cheveux [57] ou des produits alimentaires [58]. Les fluides thixotropes, pour lesquels les aspects théoriques en LAOS sont encore en développement [59], ont été beaucoup moins étudiés selon ce type de protocole [60, 61]. Cette procédure devrait aboutir à la détermination des propriétés rhéologiques non-linéaires (comme la thixotropie ou les comportements rhéo-fluidifiant/épaississant), En effet, le diagramme de Pipkin, qui permet de représenter l'évolution des propriétés LAOS en fonction de la fréquence et de l'amplitude [62, 63, 60, 55, 64] et en fonction de l'âge d'une pâte de ciment semble particulièrement approprié pour déterminer le comportement rhéologique complet et caractéristique du matériau. Toutefois l'interprétation physique des données LAOS pour des matériaux aussi complexes n'est pas évidente aux premiers abords.

Dans un premier temps, nous allons revenir sur les origines physiques des propriétés rhéologiques des pâtes de ciment. Cette étape nous permettra d'appréhender les comportements rhéologiques non linéaires que les pâtes de ciment peuvent présenter. Puis la théorie permettant l'interprétation des données LAOS est décrite. A la lumière de ces informations, une procédure permettant de déduire les propriétés rhéologiques accessibles, aussi bien de manière qualitative que quantitative, par la procédure LAOS sera mise en place. Pour illustrer l'apport de ce protocole, trois pâtes de ciment ayant des propriétés rhéologiques qualitativement différentes sont considérées : une pâte de ciment pure, une pâte contenant des nano particules d'argile, et une pâte contenant un éther de cellulose.

1 Origines physiques des propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment

1.1 Composition d'une pâte de ciment

Une pâte de ciment simple est composée d'eau et de particules de ciment. La taille des particules varie entre une fraction de micromètre et quelques dizaines voir une centaine de micromètres. La densité des grains de ciment est d'environ 3100 kg/m^3 . Dans la pratique, le rapport eau/ciment varie entre 0,2 et 0,6. Suivant ces proportions, la fraction volumique des particules de ciment varie entre 0,35 et 0,6. Ce dernier paramètre est fondamental pour la compréhension de la rhéologie d'une pâte de ciment car il traduit l'encombrement de la suspension. D'après la plage de valeur donnée ci-dessus, les pâtes de ciment sont à classer dans la catégorie des suspensions concentrées. On parlera donc souvent de pâte.

Lorsque les grains de ciment rentrent en contact avec l'eau, les propriétés physico-chimiques de la pâte changent rapidement. Les particules se dissolvent et relâchent de nombreuses espèces ioniques dans la solution interstitielle : des ions calcium Ca^{2+} , potassium K^+ , Sodium Na^+ , sulfates SO_4^{2-} , etc. [23]. Ainsi le pH et la force ionique de la suspension augmentent fortement (pH autour de 13).

Pendant les premières minutes (période pendant laquelle les mesures rhéologiques sont effectuées) les premiers hydrates précipitent notamment à la surface des grains de ciment. Les phases aluminates sont les premières à réagir, on a donc une formation surtout d'ettringite. Dans une moindre mesure d'autres hydrates précipitent également comme la portlandite (CaOH_2) et les silicates de calcium hydratés (C-S-H). L'ettringite devrait être l'hydrate impactant le plus les propriétés rhéologiques et ce pour au moins trois raisons : (i) sa précipitation nécessite une grande consommation d'eau, (ii) elle se forme dès l'instant où les grains de ciment sont mis en contact avec l'eau et (iii) elle se présente sous forme d'aiguilles allongées. Dans la plupart des études sur la rhéologie des pâtes cimentaires on ne tient pas compte de manière explicite de l'hydratation pour l'interprétation des résultats. A l'occasion des hypothèses sont parfois émises pour expliquer certains résultats, mais sans justifications expérimentales.

1.2 Origines physiques du seuil d'écoulement d'une pâte de ciment

Rigoureusement parlant une pâte de ciment ne peut être considérée comme étant une suspension purement colloïdale. Néanmoins, environ 20 % des particules ont une taille inférieure à $2 \mu\text{m}$. Ainsi une partie significative des particules de ciment peuvent être considérées comme étant soumises à des interactions dominées par les aspects colloïdaux. À courtes distances, ces particules peuvent interagir via les forces attractives de van der Waals. Par ailleurs, à cause de la grande force ionique de la solution interstitielle des forces électrostatiques répulsives sont aussi présentes. Cela va entraîner un état de floculation des particules de ciment correspondant à l'équilibre entre ces deux forces [65, 66]. Nous y reviendrons plus en détails dans le chapitre 3. Il s'agit là de la contribution colloïdale au seuil d'écoulement.

La seconde contribution au seuil est due à la réaction d'hydratation. La nucléation des hydrates à la surface des grains (effet dominant initialement) entraîne une augmentation des forces inter-particulaires. Au niveau des points de contact entre les particules, les hydrates peuvent former des ponts entre celles-ci. Au fur et à mesure de l'hydratation, ces ponts deviennent de plus en plus nombreux et rigides. L'impact de l'apparition de ce nouveau réseau inter particulaire sur le seuil d'écoulement a notamment été discuté par Nachbaur et al [67], ainsi que Roussel et al [1].

La contribution des deux types d'interactions citées précédemment, a été discutée par Roussel et al [1] à travers des mesures d'évolution de la contrainte en fonction de la déformation à très faible taux de cisaillement (voir figure 1.1). Le premier pic est attribué à la rupture des ponts d'hydrates (supposés être des C-S-H) entre les particules, tandis que le second pic est supposé être dû à la rupture de réseau de particules maintenu par les forces de van der Waals. Toujours d'après Roussel, si une mesure est effectuée après un temps de repos court ou lorsqu'un pré-cisaillement suffisamment fort est appliqué pour casser ces ponts alors la contribution des C-S-H à la rhéologie de la pâte peut être négligé devant les autres interactions.

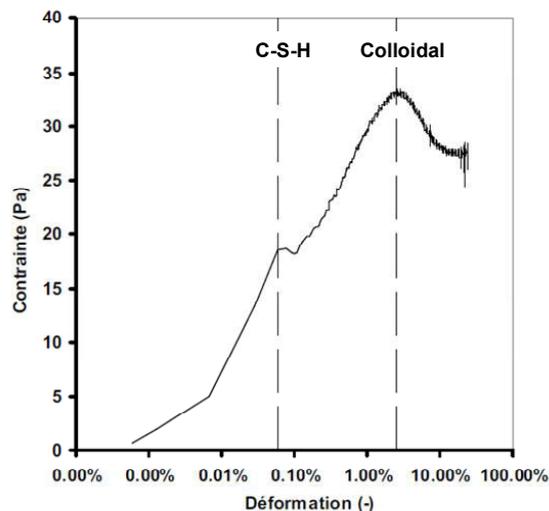


FIGURE 1.1: Contrainte en fonction de la déformation pour une pâte de ciment mesurée avec une vitesse de déformation faible [1]

1.3 Interactions hydrodynamiques

1.3.1 Effets visqueux

Comme il a été dit précédemment, l'inclusion de particules dans un fluide entraîne une augmentation des effets de dissipation visqueuse : localement (ie entre les particules) le fluide interstitiel est cisailé ce qui provoque une augmentation de la viscosité globale de la suspension et donc de la dissipation d'énergie visqueuse [68].

Cette dissipation d'énergie est dépendante de deux paramètres. D'une part, plus la vitesse de cisaillement de la suspension est importante, plus la dissipation visqueuse augmente. D'autre part, plus la fraction volumique Φ de particules augmente, plus la dissipation est importante. De nombreux outils ont vu le jour et permettent d'estimer la viscosité d'une suspension en fonction de la fraction volumique. Par exemple, pour les systèmes très dilués il y a la relation analytique d'Einstein et pour les suspensions denses la loi empirique de Krieger-Dougherty [69].

1.3.2 Effets Inertiels

Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les effets de l'inertie des particules sur le comportement global de la suspension ne peuvent plus être négligés [70]. À faible vitesse, les effets hydrodynamiques sont proportionnels à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ du fluide interstitiel. Par contre, au fur et à mesure que la vitesse augmente, ces effets deviennent proportionnels à l'énergie cinétique des particules $\rho_c \dot{\gamma}^2$.

D'après Roussel et al [2] la transition des effets inertiels pourrait être à l'origine du comportement rhéo-épaississant d'une pâte de ciment à fort taux de cisaillement et de grande fraction volumique. Comme nous le verrons ci-dessous, les conditions expérimentales en rhéologie oscillatoire seront prises de telles manières que les effets inertiels pourront alors être négligés lors des mesures.

1.3.3 Effets de contacts de type frictionnel entre les particules

Au cours d'un écoulement, les particules d'une suspension concentrée peuvent rentrer en contact entre elles ce qui s'ajoute aux interactions citées précédemment. Cet effet est directement lié à la concentration en particules, à la rugosité de leur surface et au nombre de contacts ayant lieu. D'après Mansoutre et al [71], les effets de contacts peuvent provoquer une force normale en rhéologie plan-plan à cause d'un effet de dilatance.

Par ailleurs les interactions de contact frictionnel semblent entraîner une augmentation apparente des autres interactions ayant lieu dans une pâte de ciment [72]. Il est possible de résumer les effets hydrodynamiques sur le comportement visqueux d'une pâte ciment en représentant l'évolution théorique de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (cf figure 1.2).

Les pâtes de ciment étant des suspensions denses, les effets de contacts ne peuvent pas être négligés pour estimer la viscosité. Néanmoins, nous ne chercherons pas à les estimer.

2 Rhéométrie des matériaux cimentaires

Dans cette partie, nous détaillerons les différents moyens expérimentaux mis en oeuvre en laboratoire pour caractériser les propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires.

Ces propriétés sont généralement déterminées à partir des courbes d'écoulement (contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement) [33]. Le modèle le plus simple

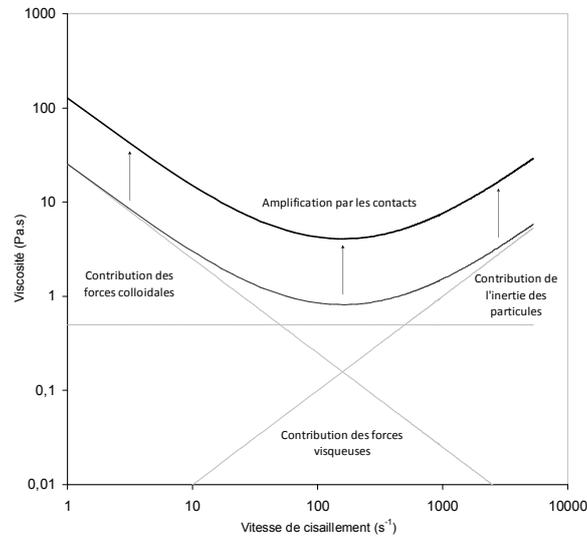


FIGURE 1.2: Evolution théorique de la viscosité d'une pâte de ciment en fonction de la vitesse de cisaillement [2]

pour représenter les propriétés d'écoulement d'un fluide à seuil est le modèle de Bingham [73, 74] :

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

La contrainte seuil est extrapolée comme étant la valeur limite de la contrainte lorsque le taux de cisaillement tend vers zéro. De même, la viscosité «plastique» est calculée comme étant la pente de la tangente à grand taux de cisaillement. Cette modélisation ne prend pas en compte des comportements non-linéaires tel que ceux correspondant aux effets rhéo fluidifiant/épaississant. Ces derniers se retrouvent fréquemment dans les matériaux cimentaires en fonction des additifs ajoutées à la formulation. Par exemple, les bétons auto plaçant (qui contiennent des superplastifiant) peuvent présenter un comportement rhéo-épaississant. Dans ce cas un modèle de type Herschel-Bulkley s'avère plus pertinent pour modéliser les propriétés d'écoulement :

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (1.2)$$

Différents artefacts peuvent être rencontrés en rhéologie des pâtes cimentaires. Par exemple, les propriétés rhéologiques mesurées diffèrent en fonction de la géométrie rhéométrique utilisée (vanne, plan-plan, couette). Nehdi et al [75] ont mesuré des valeurs de seuil d'écoulement de matériaux cimentaires pour différentes géométries. Le seuil d'écoulement est toujours plus important avec une géométrie vanne que pour une géométrie plan-plan. En outre, la rugosité des surfaces de l'outil modifie les valeurs des propriétés d'écoulement mesurées [34, 75].

De plus, l'inconvénient de ce type de mesures réside dans le fait que les propriétés déduites de ces courbes sont fortement dépendantes du protocole appliqué [33]. En ef-

fet, les matériaux cimentaires sont évolutif en fonction du temps et fortement dépendant de l’histoire du cisaillement qui a précédé l’essai. Par exemple, la figure 1.3 représente trois courbes d’écoulements pour une même pâte de ciment ($e/c=0.4$) mais avec différents temps et tolérance de mesures pour chaque point. Les essais ont été réalisés à l’aide d’un rhéomètre à géométrie plan-plan.

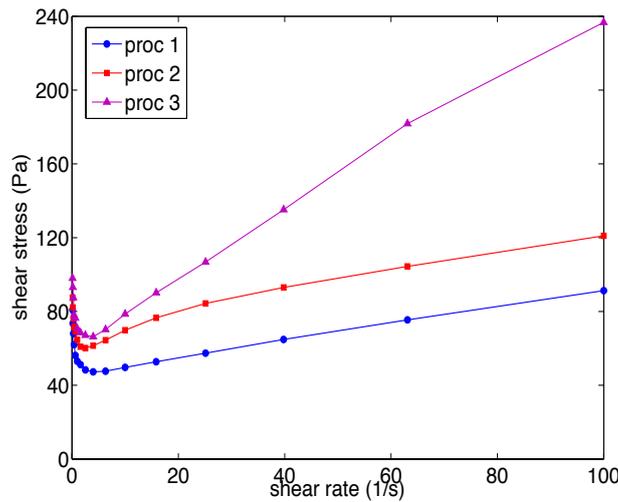


FIGURE 1.3: courbes d’écoulement d’une pâte de ciment ($e/c=0.4$) avec trois intervalles de mesures différents pour chaque point

A fort taux de cisaillement, deux courbes (symbole triangle et carré sur la figure 1.3) sur trois montrent que la pâte a un comportement rhéo-fluidifiant. Pour la troisième mesure (symbole rond) la viscosité semble constante. A faible taux de cisaillement, les viscosités apparentes sont négatives ceci est une conséquence de la localisation du cisaillement dans l’échantillon. En effet, à faible vitesse, comme la contrainte dépend de la position radiale, une partie de l’échantillon n’est pas cisailé [35, 76]. De plus, une pâte de ciment peut présenter des comportements type d’avalanche au moment de la mise en écoulement ce qui peut impliquer une incertitude de mesure supplémentaire [77, 78].

Une autre méthode pour mesurer le seuil d’écoulement consiste à effectuer un essai de fluage [3]. Si la contrainte appliquée au matériau est supérieure à son seuil, le taux de cisaillement mesuré en fonction du temps va diverger (ie le fluide s’écoule). Si la contrainte est inférieure au seuil, le taux de cisaillement va tendre vers zéro. La figure 1.4 montre l’évolution du taux de cisaillement en fonction du temps pour deux échelons de contrainte. La valeur du seuil d’écoulement peut donc être estimé entre 80 et 90 Pa. Il est intéressant de constater que les deux méthodes de mesure ne fournissent pas la même valeur de seuil.

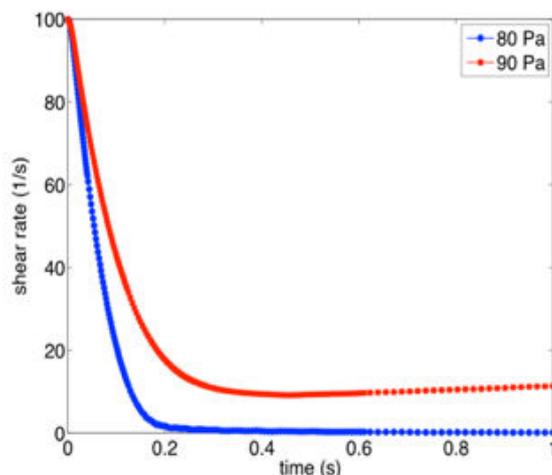


FIGURE 1.4: réponse d'une pâte de ciment ($e/c=0.4$) en terme de taux de cisaillement en fonction de différentes valeurs de contrainte appliquées (supérieure ou inférieure au seuil).

Dans la démarche précédente la thixotropie (nous y reviendrons plus longuement dessus dans le deuxième chapitre) et le seuil d'écoulement sont considérés comme deux phénomènes distincts, or ces deux propriétés rhéologiques sont sauf exception corrélées entre elles [79, 80, 81, 82].

Pour un matériau thixotrope le seuil d'écoulement déduit à partir des courbes d'écoulement ne peut pas être considéré comme une propriété intrinsèque du matériau puisque sa valeur dépend de l'histoire de sollicitations.

3 Rhéologie oscillatoire

Les essais de rhéologie oscillatoire sont utilisés depuis longtemps pour étudier le comportement des fluides complexes comme par exemple : des suspensions, des émulsions, des solutions de polymères, etc. Ces essais sont simples à mettre en oeuvre avec des rhéomètres modernes et dépendent de deux paramètres d'entrée : l'amplitude et la fréquence de la sollicitation. Un intérêt majeur des essais oscillatoires est qu'ils n'induisent aucune discontinuités dans l'écoulement. Cela est notamment pertinent pour étudier les fluides dont les propriétés rhéologiques dépendent fortement de l'historique des sollicitations appliquées et qui peuvent présenter des comportements très sensibles aux variations de contrainte (type avalanche).

Si l'on se place dans un domaine à deux dimensions amplitude / fréquence, il est possible de délimiter des domaines de validité pour des comportements rhéologiques simples (voir diagramme dit de Pipkin figure 1.5). Pour des amplitudes et des fréquences suffisamment faibles, tout fluide présentera un comportement newtonien. Lorsque l'amplitude de la sollicitation augmente, le comportement rejoint celui d'une mesure de courbe d'écoulement par équilibres successifs. Si l'amplitude reste faible et si la fréquence augmente le

comportement devient viscoélastique. C’est dans ce domaine que les essais de viscoélasticité linéaire à faibles amplitudes (SAOS pour small amplitude oscillatory shear) sont réalisés. L’avantage de ce type de mesures réside dans le fait que la microstructure du fluide peut être sondée sans modification significative (microstructure au repos). Pour des fréquences de plus en plus élevées, le comportement du fluide va tendre vers celui d’un solide élastique.

Dans la plupart des application pratiques, les fluides complexes (dans notre cas les matériaux cimentaires) subissent des déformations bien plus grandes (et rapides) que celles appliquées lors d’un essais SAOS. Dans ces conditions, les matériaux ont des comportements rhéologiques fortement non linéaires. Il est donc devenu nécessaire de développer de nouveaux outils afin de pouvoir décrire les propriétés matériaux sur une large gamme d’amplitudes et de fréquences. C’est dans cette optique que les essais aux grandes amplitudes (LAOS pour large amplitude oscillatory shear) et les outils d’interprétations des données ont été développés.

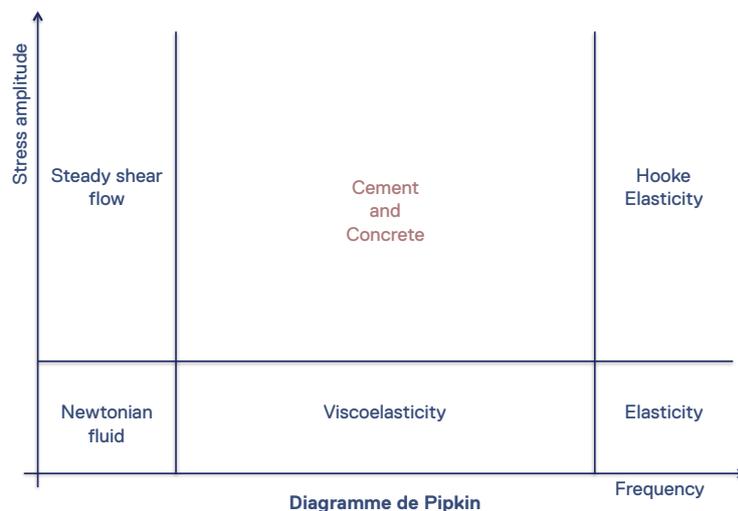


FIGURE 1.5: Diagramme de Pipkin représentant les différents types d’écoulement en fonction de l’amplitude et de la fréquence des oscillations.

3.1 Viscoélasticité linéaire

Notons de suite que, historiquement, les outils mathématiques permettant d’interpréter les données ont été développés dans le but de travailler en déformation imposée (LAOS-train) [55]. Par ailleurs, de manière générale, les mesures de viscoélasticité linéaire s’effectuent le plus souvent en déformation imposée.

A faible amplitude (domaine SAOS), la réponse d’un matériau est la même que ce soit

en déformation imposée ou en contrainte imposée. Dans ce cas, la déformation et le taux de cisaillement sinusoïdaux appliqués à un fluide s'écrivent :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1.3)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \omega \cos(\omega t) \quad (1.4)$$

Avec γ_0 l'amplitude de la déformation en cisaillement et ω la fréquence de la sollicitation.

Si l'amplitude de la déformation est suffisamment faible, la réponse en contrainte τ est aussi de forme sinusoïdale, de même fréquence, mais avec un déphasage δ :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1.5)$$

Dans ces conditions, deux paramètres viscoélastiques suffisent pour décrire le comportement d'un matériau :

$$\tau(t) = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \quad (1.6)$$

G' est le module élastique et représente l'énergie stockée durant un cycle, G'' le module de dissipation visqueuse et donne une mesure de l'énergie dissipée par le matériau au cours d'un cycle.

En éliminant le temps dans les équations précédentes, nous obtenons l'équation d'une ellipse qui ne fait intervenir que la contrainte et la déformation.

$$\tau^2 - 2G'\tau\gamma + \gamma^2(G'^2 + G''^2) = (G''\gamma_0)^2 \quad (1.7)$$

Le comportement viscoélastique linéaire peut être visualisé dans un diagramme contrainte / déformation (les courbes de Lissajous-Bowditch, qui seront appelées dans la suite courbes L-B). Dans le cas d'un comportement purement élastique, l'ellipse dégénère en une droite tandis que pour un comportement purement visqueux, la courbe L-B prendra la forme d'un cercle (cf figure 1.6).

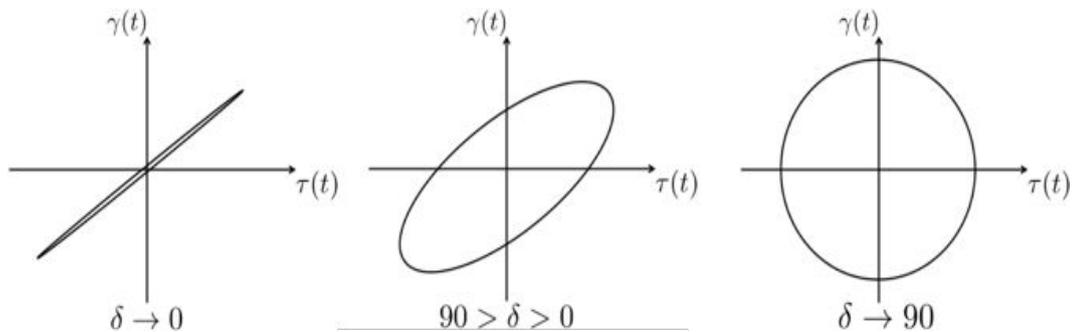


FIGURE 1.6: Forme des courbes de lissajous-Bowditch (a) pour un comportement viscoélastique linéaire (b) comportement élastique (c) et un comportement visqueux

3.2 Transition SAOS vers LAOS

La transition entre le régime viscoélastique linéaire et le régime non-linéaire peut être déterminée en effectuant un balayage en amplitude et en traçant l'évolution des modules G' et G'' en fonction de l'amplitude. La figure 1.7, représente les modules viscoélastiques en fonction de l'amplitude de la contrainte pour une pâte de ciment à une fréquence de 1hz. A faible contrainte, les modules tendent vers un plateau permettant de délimiter le régime viscoélastique linéaire. Dans ce régime, la réponse du matériau reste sinusoïdale avec un déphasage et une amplitude indépendante de la sollicitation. Cela signifie que la microstructure du matériau n'évolue pas de manière significative au cours des trois cycles de mesure. Plus la contrainte augmente et plus la microstructure est endommagée, ce qui conduit à une forte chute des modules viscoélastiques. Cela se caractérise par un changement qualitatif du signal de réponse. Pour des amplitudes de contrainte de plus en plus grandes la réponse en déformation s'éloigne de plus en plus d'une sinusoïde (signal appliqué). Le fait que le signal n'évolue pas au cours des trois cycles (en terme d'amplitude et de phase) pourrait indiquer que la microstructure n'a pas le temps de se reformer en cours de l'écoulement. Ainsi, les effets évolutifs tel que la thixotropie peuvent être ignorés au cours des trois cycles de mesure.

3.3 rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes

Dans un premier temps, les développements théoriques permettant d'interpréter les essais de rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes seront décrits pour un protocole en déformation imposée (LAOStrain). Les travaux de Rogers et al [63, 83] ont montré que l'approche LAOStrain ne suffisaient pas pour interpréter pleinement le comportement non-linéaire des fluides à seuil. En parallèle, Dimitriou et al [60] ainsi que Lauger et al [84] ont développé une approche par contrainte imposée en prolongeant les travaux de Ewoldt et al [62]. Il apparaît que les deux approches ne sont pas réciproques mais qu'elles peuvent être complémentaires pour caractériser complètement différents comportements non linéaires. Dans notre étude, il a été décidé de travailler en contrainte imposée pour deux raisons : (i) le rhéomètre à disposition fonctionne en effort imposé, (ii) les matériaux étudiés étant des fluides à seuil, il est plus pertinent de travailler en contrainte imposée afin de se situer par rapport à la valeur du seuil.

Les développements théoriques permettant d'interpréter les données de mesures en LAOS sont développés ci-dessous, ils sont tirés des travaux de Lauger et al [84]. La sollicitation en contrainte appliquée au matériau est sous la forme :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t) \quad (1.8)$$

Dans le domaine LAOS la réponse en déformation n'est plus sinusoidale. Wilhelm et al [85] ont avancé l'idée que l'on pouvait écrire la réponse sous forme de séries de Fourier :

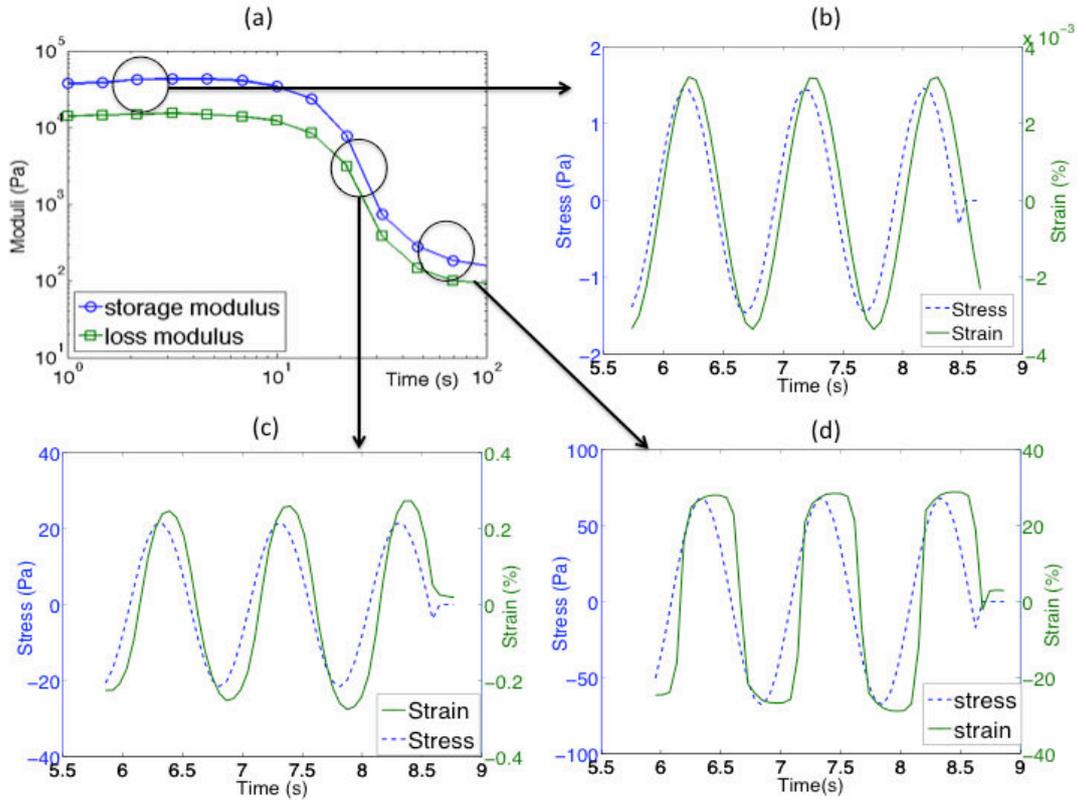


FIGURE 1.7: Transition entre le régime linéaire et non linéaire. (a) évolution du module élastique et du module visqueux en fonction de l'amplitude de la contrainte ; (b) signal d'entrée de la contrainte et réponse en déformation en fonction du temps dans le régime linéaire ; (c) contrainte et déformation en fonction du temps lorsque la microstructure du matériau commence à être endommagée ; (d) contrainte et déformation en fonction du temps dans le régime fortement non linéaire (écoulement).

$$\gamma(t) = \sum_{n=odd} \gamma_n \sin(n\omega t - \delta_n) \quad (1.9)$$

$$0 < \delta_1 < \frac{\pi}{2} \quad (1.10)$$

$$-\pi < \delta_n < +\pi \quad (1.11)$$

Cette écriture permet de prendre en compte les harmoniques d'ordre supérieur à 1 qui apparaissent dans le signal de la réponse. L'écoulement en rhéométrie étant symétrique, on peut ne considérer que les ordres pairs dans les séries de Fourier. Néanmoins, les ordres impairs peuvent révéler des artefacts de mesure lié au glissement [?, ?], des écoulements secondaires [?], des effets de localisation [?], ou des instabilités inélastiques [?, ?].

Le plus gros inconvénient de la décomposition en série de Fourier réside dans la difficulté de donner un sens physique aux coefficients de Fourier et les relier aux propriétés

matériau. Pour des considérations de symétrie, Cho et al [86] ont proposé une décomposition géométrique de la réponse du matériau en une partie élastique et une partie visqueuse :

$$\gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (1.12)$$

A la suite de ces travaux, Ewoldt [62] développa une approche basée sur les polynôme de Chebyshev (respectant les conditions de symétrie données par Cho) permettant d'interpréter physiquement les paramètres d'ordres supérieurs. La base des polynômes de Chebyshev étant orthonormée, les coefficients sont indépendants ce qui permet de leur attribuer des sens physiques. Par ailleurs, il existe des relations mathématiques entre les coefficients de Chebyshev et ceux de Fourier. Il est donc simple de traiter, numériquement, le signal de mesure à l'aide des transformés de Fourier, puis de reconstruire le signal dans la base des polynômes de Chebyshev. En LAOS_{Stress}, les réponses en déformation et en taux de cisaillement peuvent donc se décomposer sous la forme :

$$\gamma(t) = \tau_0 \sum_{n=odd} (J'_n \sin(n\omega t) - J''_n \cos(n\omega t)) \quad (1.13)$$

$$J'_n = |J_n^*| \cos(\delta_n) \quad (1.14)$$

$$J''_n = |J_n^*| \sin(\delta_n) \quad (1.15)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \tau_0 \sum_{n=odd} (\Psi'_n \cos(n\omega t) - \Psi''_n \sin(n\omega t)) \quad (1.16)$$

Les coefficients LAOS J'_n et J''_n correspondent aux compliances dynamiques pour chaque harmoniques. De même, Ψ'_n et Ψ''_n représentent les fluidités dynamiques correspondantes. Ces coefficients sont des propriétés matériaux.

Läuger et Stettin [84] ont défini les paramètres LAOS locaux (en se basant sur les travaux de Ewoldt et al [62]), « la compliance à faible déformation » J'_M et « la compliance à grande déformation » J'_L comme ceci :

$$J'_M = \frac{d\gamma}{d\tau}_{\tau=0} = J'_M(\omega; \tau_0) \quad (1.17)$$

$$J'_M = \sum_{n=odd} nJ'_n \quad (1.18)$$

$$J'_L = \frac{\gamma}{\tau}_{\tau=\pm\tau_0} = J'_L(\omega; \tau_0) \quad (1.19)$$

$$J'_L = \sum_{n=odd} J''_n \quad (1.20)$$

Ces paramètres viscoélastiques LAOS locaux peuvent être directement déduits des courbes de Lissajous contrainte-déformation L-B. En effet, J'_M correspond à la pente de la tangente de la courbe de Lissajous au point $[\gamma = \gamma(0); \tau = 0]$ et J'_L correspond à la pente de la droite définie par les points $[0; 0]$ $[\gamma(\tau_0); \tau_0]$.

Par un raisonnement similaire, les fluidités à « faible taux de cisaillement » et à « grand taux de cisaillement » peuvent être définies comme :

$$\Psi'_M = \frac{d\dot{\gamma}}{d\tau_{\tau=0}} = \Psi'_M(\omega; \tau_0) \quad (1.21)$$

$$\Psi'_M = \omega \sum_{n=odd} n^2 J''_n \quad (1.22)$$

$$\Psi'_L = \frac{\dot{\gamma}}{\tau_{\tau=\pm\tau_0}} = \Psi'_L(\omega; \tau_0) \quad (1.23)$$

$$\Psi'_L = \omega \sum_{n=odd} n J''_n \quad (1.24)$$

Les fluidités peuvent également être extraites des courbes L-B. Ψ'_M correspond à la pente de la tangente en $[\dot{\gamma}(0); \tau = 0]$ et Ψ'_L correspond à la pente de la droite passant par l'origine et le point $[\dot{\gamma}(\tau_0); \tau_0]$. Suite à cela, deux coefficients adimensionnels peuvent être définis pour quantifier les non-linéarités intra-cycle. Le coefficient écrouissant R et le coefficient rhéo-fluidifiant Q :

$$R(\omega, \tau_0) = \frac{J'_L - J'_M}{J'_L} \quad (1.25)$$

$$Q(\omega, \tau_0) = \frac{\Psi'_L - \Psi'_M}{\Psi'_L} \quad (1.26)$$

Le matériau a un comportement rigidifiant au cours d'un cycle lorsque $R < 0$, et adoucissant lorsque $R > 0$. Pour $R = 0$ le comportement est viscoélastique-linéaire. Par ailleurs, si $Q < 0$ le comportement est rhéo épaississant sur un cycle et rhéo fluidifiant lorsque $Q > 0$.

La rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes en déformation imposée a déjà été utilisée sur des fluides à seuil [56, 63, 83, 87]. D'après la littérature, le protocole en contrainte imposée n'a été appliqué sur ce type de matériau que par Dimitriou et al [60] (il utilise comme fluide modèle du carpobol). Pour tous ces exemples, les matériaux utilisés restent simples et ne manifestent pas ou peu de thixotropie.

3.3.1 Utilisation de la rhéologie oscillatoire dans le cadre des matériaux cimentaires

Les premières mesures de viscoélasticité linéaire sur des matériaux cimentaires ont été effectuées par Schultz [28] dans le but d'étudier le phénomène de floculation d'une pâte de ciment. Saak et al [34] ont utilisé cette méthode pour étudier l'influence du glissement lorsque la contrainte appliquée au matériau est inférieure au seuil d'écoulement. Cette méthode a aussi permis de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre les grains de ciments et les additifs [88, 89].

Il est également possible de suivre la restructuration d'une suspension au repos de manière non destructive en appliquant des oscillations à faible amplitude [90]. L'amplitude de l'oscillation doit être assez faible pour rester dans le régime de viscoélasticité

linéaire. Cette méthode a été utilisée dans le cadre des matériaux cimentaires pour suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques en fonction du temps, et donc de la réaction d'hydratation [3, 91] (voir figure 1.8).

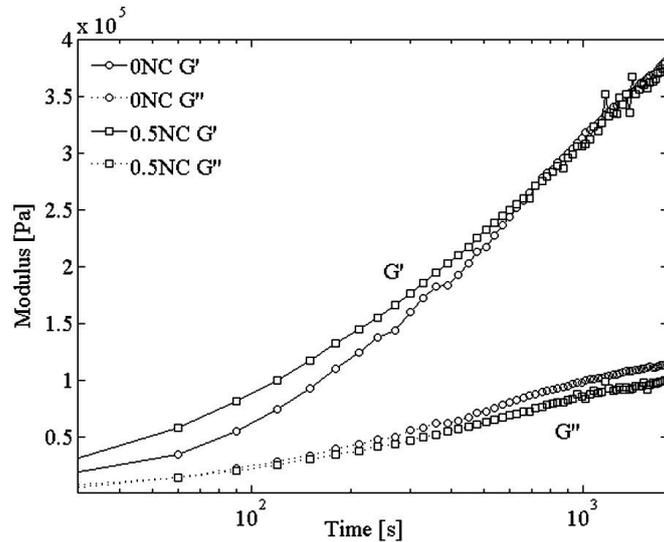


FIGURE 1.8: Evolution temporelle des modules dynamiques d'une pâte de ciment avec (carré) et sans (losange) nano-particules d'argile [3]

De même, Rieter et al [92] ont utilisé cette méthode afin de différencier les effets de la thixotropie et de l'hydratation en fonction du temps. Ils ont comparé l'évolution du module G' en fonction du temps avec des mesures de calorimétrie isotherme pour une pâte de ciment pure, et des pâtes contenant différents dosages de sucres pour retarder l'hydratation (cf figure 1.9).

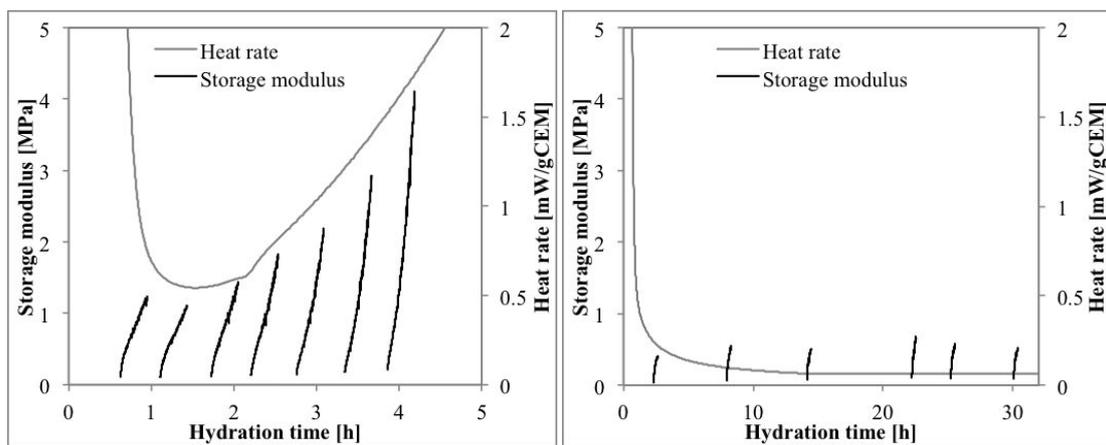


FIGURE 1.9: Evolution du module G' et de la chaleur d'hydratation en fonction du temps pour une pâte de ciment pure (figure de gauche) et une pâte contenant 0.86mg de sucre (figure de droite)

4 Matériaux et méthodes

Cette partie décrit les protocoles expérimentaux mis en place au cours de cette étude ainsi que les matériaux utilisés. Trois formulations de pâtes de ciment présentant des propriétés rhéologiques *qualitativement* différentes sont testées : (i) une pâte de ciment pure (ii) une pâte de ciment contenant des nano-particules d'argile (iii) une pâte contenant des éthers de cellulose. Dans un premier temps, nous allons résumer ce qui est décrit dans la littérature à propos de l'influence des ces deux types d'additifs considérés sur le comportement rhéologique des matériaux à base de ciment. Puis dans un second temps nous allons décrire les protocoles mis en place pour cette étude ainsi que nos résultats.

4.1 Impact de nano particules d'argiles sur le comportement rhéologie des pâtes de ciment

Les argiles présentent une multitude de formes et de compositions chimiques ce qui rend leur impact sur les matériaux à base de ciment d'autant plus large. Plusieurs types d'argiles sont utilisés pour modifier les propriétés à l'état frais. On peut citer : les meta-kaolins (kaolinite calcinée), la bentonite, l'hallyosite, la sepiolite et la Palygorskite. Les argiles ont une forte capacité d'absorption de l'eau [93]. L'ajout d'argile dans des matériaux cimentaires diminue donc l'eau disponible à l'état frais, ce qui provoque une chute des propriétés d'ouvrabilité. Ainsi, Farzadnia et al [4] ont montré que l'ajout de quelques pourcents d'argile de type hallyosite diminue fortement les propriétés d'écoulement d'un mortier (cf figure 1.10).

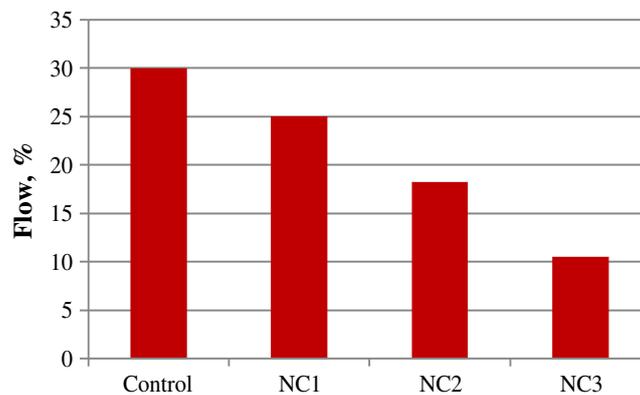


FIGURE 1.10: Résultats d'étalement à la table à chocs de mortiers comprenant 1, 2 et 3% d'argile hallyosite [4].

La sepiolite et la palygorskite ont une forme d'aiguille ce qui en fait des agents viscosant très efficaces. Ces deux argiles augmentent le seuil et la thixotropie des matériaux cimentaires à l'état frais. D'un point de vue pratique cela peut se traduire par la réduction de la pression de coffrage dans le cas des bétons auto-plaçants par exemple [?, ?]. Ferron

et al [94] ont développé des essais in situ de mesure de taille de particules par réflectance de faisceau laser pour montrer que l'ajout de sepiolite ou de metakaolin dans une pâte de ciment accélère la restructuration sous écoulement en augmentant la taille des floes dans la pâte.

Kawashima et al [3] ont montré en mesurant la réponse d'une pâte de ciment sous chargement à contrainte imposée après une phase de cisaillement (figure 1.11), que l'ajout de nano particules d'argiles de type palygorskite permet d'accélérer la vitesse de restructuration d'une pâte de ciment. Il a été suggéré que ce phénomène est provoqué par la floculation des particules d'argiles dans la solution interstitielle.

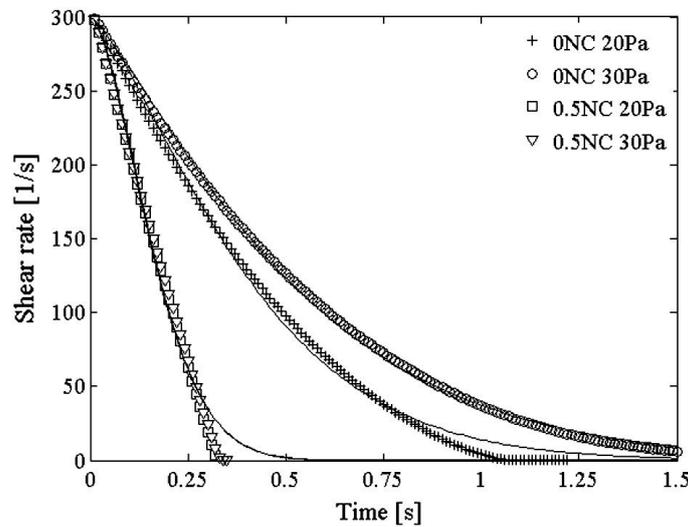


FIGURE 1.11: Evolution du taux de cisaillement sous contrainte avec ou sans nano particules d'argile après un palier de pré-cisaillement [3].

4.2 Impact des éthers de cellulose sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment

Même pour des dosages inférieurs à 1%, les éthers de celluloses modifient de manière significative les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires. Ce sont des polymères synthétiques de la famille des polysaccharides. Les éthers de cellulose permettent d'augmenter fortement la viscosité d'un matériau même à très faible dosage. Ces adjuvants sont également utilisés pour leur fort pouvoir rétenteur d'eau [95, 96, 97, 98]. Les molécules d'éther de cellulose ont une forme de peigne avec une chaîne carbonée centrale sur laquelle sont greffés des groupements hydrophobes. En solution, les groupements hydrophobes s'associent pour minimiser le contact avec l'eau, ce qui forme un réseau de chaînes moléculaires liées physiquement entre elles (polymères associatifs).

D'après les études rhéologiques rapportées par Brumaud et al [5], les éther de cellulose augmentent la contrainte seuil de pâtes cimentaires (Figure 1.12). Cela a été attribué

à l'adsorption des chaînes sur la surface des grains de ciment, créant éventuellement un pontage entre les particules : le réseau granulaire est donc renforcé. Toutefois si l'on observe bien la figure 1.12, la contrainte aux très faibles déformations diminue en fonction du dosage en éther de cellulose. Il est probable donc que la mesure du seuil dans l'étude de Brumaud et al soit perturbée par des effets visqueux, entraînant une augmentation apparente du seuil en fonction du dosage en éther.

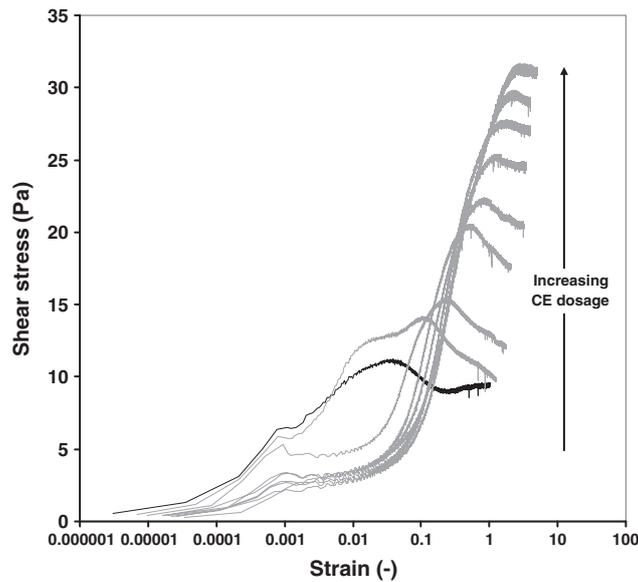


FIGURE 1.12: Résultats d'essais de mise en écoulement pour des pâtes de ciment avec des dosages en éthers de cellulose variant de 0,1 à 1,5%. La courbe foncée correspond à une pâte de ciment pure [5].

Au contraire, d'après Cappellari et al [99], les adjuvants à base d'éther de cellulose peuvent aussi avoir un effet inverse sur le seuil. En effet, les mesures rhéologiques oscillatoires effectuées sur des mortiers montrent une décroissance du module élastique et une augmentation du module de perte. Cela a été attribué à un effet dispersif des molécules d'éther de cellulose sur les grains de ciment et à une augmentation de la dissipation visqueuse due au polymère. Cette observation est cohérente avec la capacité de rétention d'eau des éthers [100, 6] qui permet d'augmenter le pouvoir de lubrification de la solution interstitielle.

Les éthers de cellulose impactent également d'autres propriétés à l'état frais. D'après Pourchez et al [101] ils peuvent avoir un effet retardateur sur l'hydratation des pâtes de ciment. Les deux hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène sont : un effet des carboxylates sur la précipitation de la portlandite et/ou l'adsorption des molécules à la surface des grains de ciment qui crée une barrière de diffusion supplémentaire.

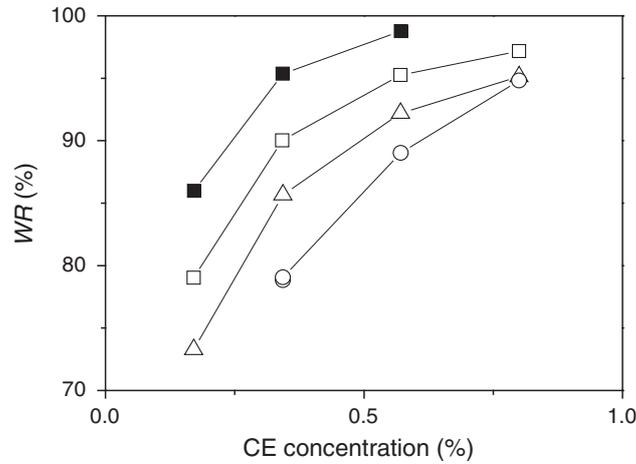


FIGURE 1.13: Mesure de rétention d'eau en fonction du dosage en éther de cellulose pour différents milieux poreux. Mortier (carré plein), sables (carré et triangle vides), billes de verres (rond) [6]

4.3 Composition et préparation des pâtes de ciment

L'argile utilisée est de l'attapulgite (forme pure de la Palygorskite). Elle fait partie de la famille des phyllosilicates et plus particulièrement de la sous-famille à base d'alumine et de magnésie. La formule chimique de cet argile est la suivante : $(Mg, Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4(H_2O)$. Cette argile a une large gamme d'utilisation dans le domaine industriel de par sa grande capacité d'absorption, ses propriétés colloïdales et ses propriétés catalytiques. L'une des applications la plus répandue c'est dans les boues de forage. L'avantage de cette argile sur les autres (comme la smectite ou montmorillonite) réside dans le fait que sa rhéologie est moins dépendante de la concentration en sels mais aussi par sa faible propension à gonfler en présence d'eau (de part sa forme géométrique en forme d'aiguille) [10, 102]. L'éther de cellulose utilisé est hydro-soluble de type hydroxyethylmethylcellulose. Il se caractérise par une grande viscosité (ici 40000 cp) lorsqu'il est dosé à 2% dans de l'eau distillée. Généralement, la valeur de la viscosité donne une indication sur le poids moléculaire du polymère.

Le ciment utilisé est le CEM1 52.5 fourni par Holcim. Trois différentes formulations ont été considérées : une première de ciment pure, une seconde contenant 1% de nano particules d'argile et une troisième avec 0.1% d'éther de cellulose. Chaque formulation à un rapport eau/solide fixé à 0,4. Afin d'assurer une dispersion optimale de l'argile dans la pâte, l'argile est tout d'abord dispersée dans l'eau pendant 5 minutes à 500 tr/min à l'aide un mixeur (IKA Eurostar40). Le ciment est ensuite ajouté à la suspension et la pâte est mélangée (à la main) pendant 2 minutes de plus. Dans le cas de l'éther de cellulose, le ciment est mélangé avec l'éther de cellulose à sec, puis l'eau est ajoutée et la pâte mélangée à la main pendant 2 minutes.

4.4 Rhéométrie

Toutes les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre AR2000ex (TA instrument). Dans cette partie, une géométrie plan-plan avec des rainures à été choisie pour éviter au maximum le glissement au niveau des parois. Dans cette configuration, contrairement à une géométrie cône-plan, le taux de cisaillement dépend de la position radiale :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{H} \quad (1.27)$$

Avec H la distance entre les deux plans, Ω la vitesse angulaire et r la distance par rapport à l'axe de rotation. Le couple et donc la contrainte dépendent de la position radiale. Au niveau de la périphérie du plateau ($r=R$) on obtient :

$$\tau(\dot{\gamma}_R) = \frac{3C}{2\pi R^3} + \frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{dC}{d\dot{\gamma}_R} \quad (1.28)$$

La contrainte mesurée, prenant en compte le terme correctif dû au couple, est donc :

$$\tau(\dot{\gamma}_R) = \frac{2C}{\pi R^3} \quad (1.29)$$

Ce type de géométrie peut donc être sujet à des phénomènes de localisation du cisaillement car la contrainte n'est pas homogène. Ceci va se traduire par des artefacts de mesure qui peuvent apparaître sur les courbes de Lissajous. Le gap entre les deux plans a été fixé à 1 millimètre. Le diamètre du plan supérieur est de 40 millimètres. Dans le but d'avoir le même historique de cisaillement pour chaque échantillon, on applique une phase de pré-cisaillement à une vitesse de 100 s^{-1} durant 60 secondes, et une phase de repos de 60 secondes. À l'aide d'un système Peltier, la température est fixée à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ pour tous les essais. Le rhéomètre utilisé fonctionne avec une commande en effort.

Pour déterminer la transition entre le régime SAOS et le régime LAOS, un essai de balayage oscillatoire en amplitude est effectué entre 1 Pa et 100 Pa à une fréquence de 1 Hz. L'évolution temporelle du matériau au repos (jusqu'à un vieillissement de 30 minutes) est suivie en mesurant les propriétés SAOS. Puis, l'évolution des propriétés LAOS, sur la même période de temps, a été considérée en appliquant des contraintes oscillatoires à différentes amplitudes. Pour chaque amplitude, trois fréquences sont considérées : 0.5 Hz, 0.75 Hz et 1 Hz. Nous reviendrons plus loin sur les raisons qui nous ont poussées à choisir un interval aussi petit pour la fréquence. Pour chaque couple de paramètres (fréquence, amplitude), la contrainte est appliquée au matériaux durant 30 minutes. Toutes les trois minutes, 3 cycles sont enregistrés pour ensuite être exploités en LAOS (cf schéma explicatif en figure 1.14). De même que pour la fréquence, l'amplitude est choisie de telle manière à limiter les effets d'inertie et de glissement.

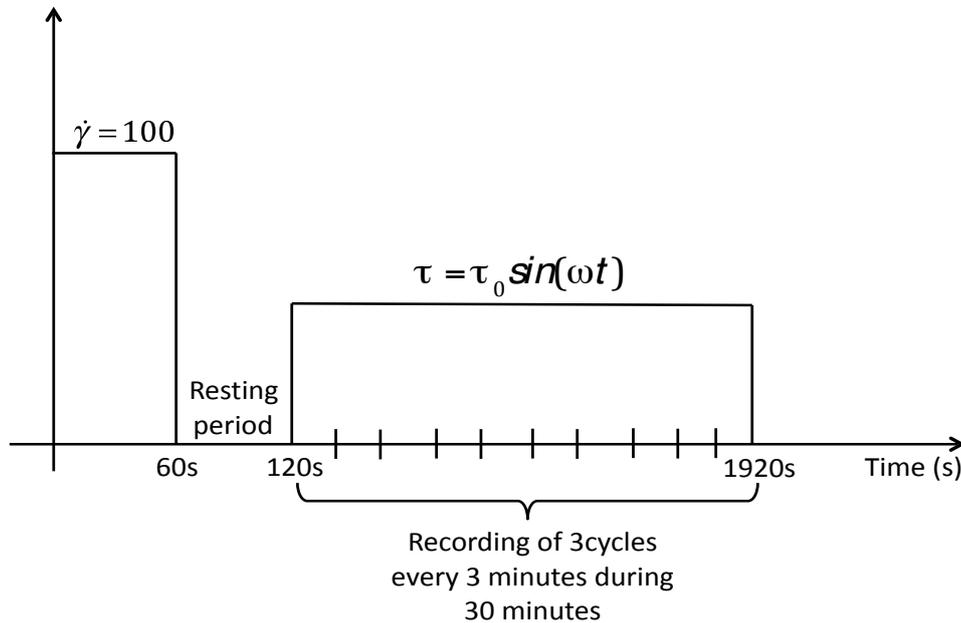


FIGURE 1.14: Protocole rhéologique de mesure de l'évolution des propriétés viscoélastiques non linéaires au cours du temps.

5 Résultats

5.1 Transition entre le régime linéaire et non linéaire

La figure 1.15 représente les résultats des balayages en amplitudes pour les trois formulations considérées dans cette étude. Pour chaque formulation, les modules présentent un plateau (régime linéaire) suivi d'une diminution significative (d'environ 3 ordres de grandeur dans chaque cas). Le module G' est nettement plus élevé que G'' . Ceci est attendu pour un fluide à seuil tant que la contrainte reste inférieure au seuil d'écoulement. L'ajout de nano-particules d'argile augmente la valeur des modules et l'extension du plateau de viscoélasticité linéaire. Ceci correspond à une augmentation de la contrainte seuil ce qui est en accord avec les résultats rapportés par Kawashima et al [3].

Par ailleurs, l'ajout d'éther de cellulose entraîne une diminution des modules de viscoélasticité linéaire. Ceci est en adéquation avec les résultats de Cappellari et al [99], et pourrait être la conséquence d'un effet superplastifiant des éthers de cellulose. En revanche, aux grandes amplitudes, les modules (composantes premier ordre du LAOS) en présence de l'éther de cellulose sont plus élevés que pour une pâte de ciment pure. Cela pourrait être la conséquence de l'augmentation de la viscosité de la solution interstitielle de la pâte en présence de l'éther.

Enfin, nous pouvons noter que la transition entre les deux régimes est assez abrupte ce qui est caractéristique d'un comportement de type avalanche. La transition est toutefois

plus douce en présence de l'éther de cellulose à cause notamment d'un éventuel effet de lubrification.

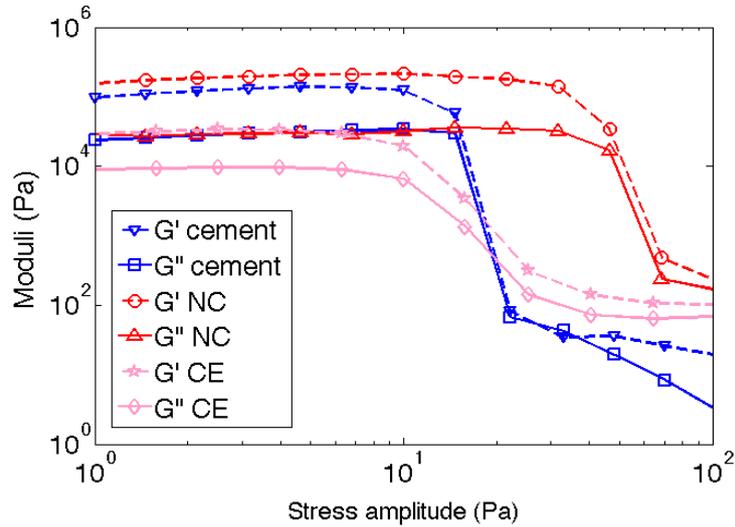


FIGURE 1.15: Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de l'amplitude de la contrainte imposée pour les trois formulations considérées : pâte de ciment pure, avec argile (NC) et avec éther de cellulose (CE).

5.2 Effet de l'inertie sur la qualité de la mesure

Pour appliquer la consigne en contrainte, le rhéomètre détermine le couple correspondant. Celui-ci est la résultante d'une contribution moteur (pour déformer le matériau) et d'un terme correctif correspondant à l'inertie du mobile.

$$M^* = M_S^* + M_I^* \quad (1.30)$$

$$M_S^* = \frac{G_S^*}{k_g} \Phi_m^* \quad (1.31)$$

$$M_I^* = -I\omega^2 \Phi_m^* \quad (1.32)$$

À cause d'un éventuel effet type avalanche au cours de la transition solide-écoulement lors d'un cycle, la mesure de l'accélération angulaire devient très bruitée. Pour illustrer ce phénomène, la figure 1.16 représente le signal en contrainte avec le terme correctif de l'inertie (en bleu), sans (en vert foncé) et la réponse en déformation du matériau (en vert clair). Lors d'un cycle, le matériau subit des périodes d'écoulement et des périodes de repos (lorsque la contrainte passe au dessous du seuil instantané). Au moment de la transition entre ces deux régimes, le signal donné par le rhéomètre est assez bruité. Celui-ci est dû au terme correctif de l'inertie qui varie comme le carré de la vitesse de rotation. Or, si ce signal était celui réellement appliqué au matériau, nous aurions un bruit de mesure

sur la réponse en déformation. Cela n'étant pas le cas, le signal de la contrainte est interpolé à l'ordre 1 par série de Fourier lors du post-traitement, ce qui revient à considérer une fonction sinusoïdale.

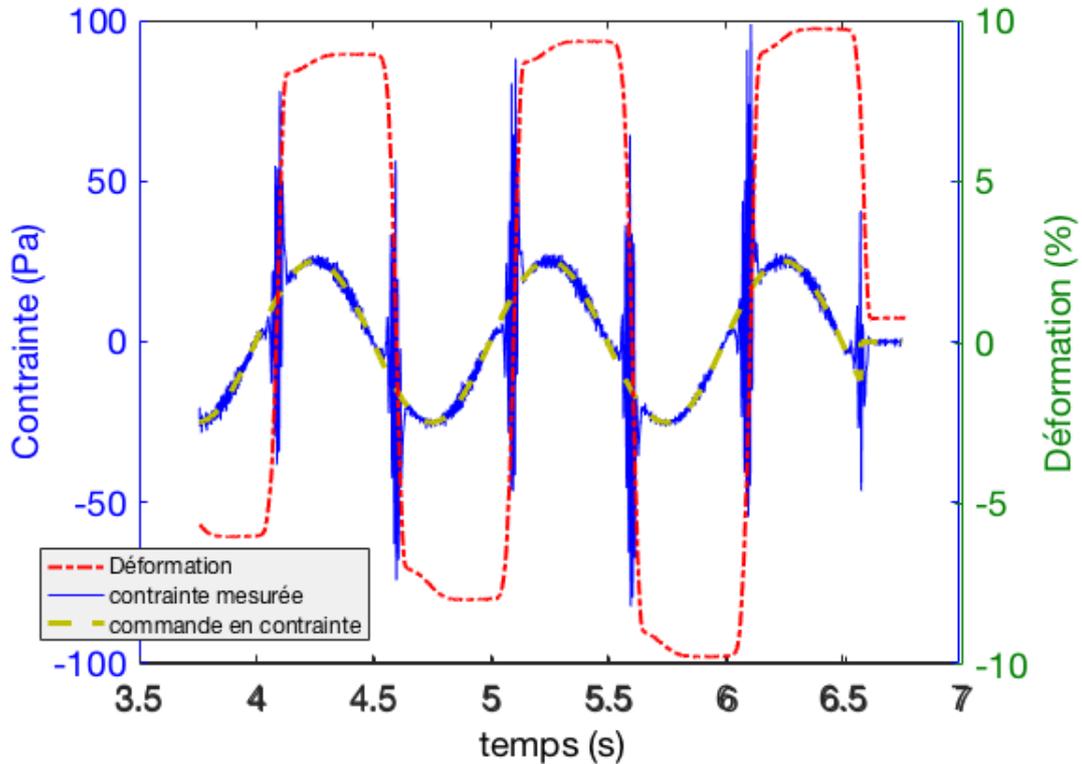


FIGURE 1.16: Signal de contrainte avec le terme correctif en inertie (en bleu) sans le terme correctif (en rouge) et la réponse en déformation (en vert) pour une pâte de ciment pure à une fréquence de 1 Hz

Néanmoins, nous avons décidé de limiter la fréquence de mesure à 1 Hz. En effet, d'après TA instruments [103] le terme correctif de l'inertie peut devenir non négligeable au-delà de cette valeur.

5.3 Effet de la fréquence sur la mesure

Pour utiliser les séries de Fourier, le signal doit être périodique. Les effets transitoires ne sont donc pas pris en compte dans l'approche mise en place par Laüger [84] concernant le traitement des données par séries de Fourier. Dans une pâte de ciment, les effets transitoires comprennent les effets de restructuration (comme la thixotropie) et les changements irréversibles de la microstructure à cause de l'hydratation. Les interactions mises en jeu ne sont pas de même nature : colloïdales pour la thixotropie et chimiques pour l'hydratation. Les effets transitoires pour chaque phénomène interviennent donc à des échelles de temps différentes. La figure ci-dessous représente les courbes de L-B pour différentes

pâtes et à différentes fréquences. À 0.1 Hz, les effets transitoires sont tels que le signal n'est plus périodique : l'utilisation des séries de Fourier n'est donc plus possible.

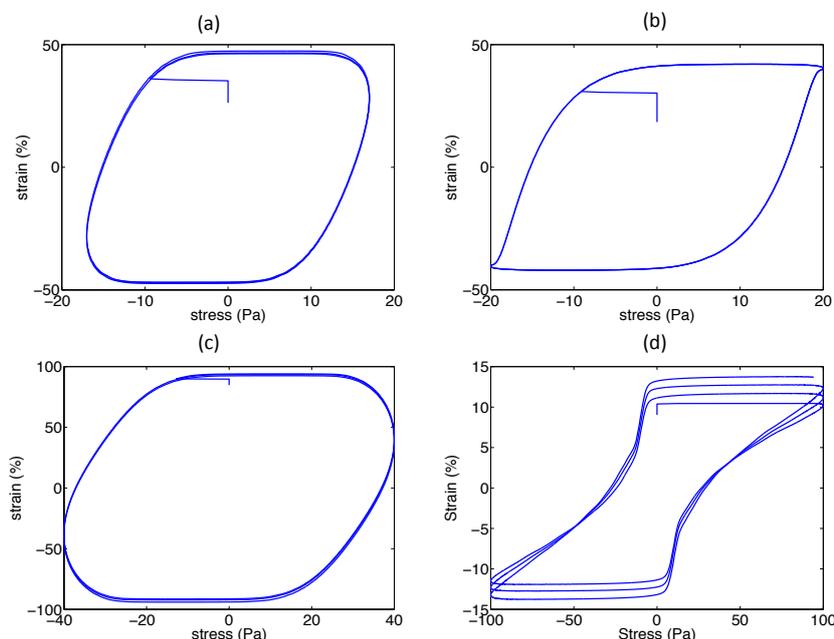


FIGURE 1.17: Evolution des courbes de Lissajous sur 3 cycles de mesures LAOS (a) pâte de ciment à 1hz (b) pâte CE à 1hz (c) pâte NC à 1hz (d) pâte NC à 0,1hz.

Pour empêcher les effets transitoires qui fausseraient les résultats LAOS, la fréquence minimale considérée est de 0,5 Hz. La limite supérieure (1 Hz) pour les fréquences considérées est imposée par les effets d'inertie.

5.4 Evolution des propriétés viscoélastiques linéaires en fonction du temps

La figure 1.18 représente l'évolution des modules LVE (Définir LVE avant) en fonction du temps pour les trois formulations considérées. L'addition de nano-particules d'argile entraîne une augmentation du module G' à court terme. Cela confirme les résultats observés précédemment. A long terme (autour de 1600 s), une inversion des courbes avec celle du ciment semble se produire. Cette observation est en accord avec celle faite par Kawashima et al [93]. L'inversion peut être due aux interactions de l'argile avec les premiers hydrates formés. Par exemple, il est possible que les particules d'argiles qui sont chargées négativement, s'adsorbent sur les phases aluminates ce qui inhiberait la formation d'ettringite comme cela a pu être observé avec des superplastifiants ou des latex anioniques [104, 105] Néanmoins, cette hypothèse nécessite une étude plus poussée.

Les modules de la pâte contenant des éthers de cellulose restent inférieurs à ceux des deux autres pâtes pour toute la durée de l'essai. Comme nous l'avons vu précédemment cela peut être la conséquence d'un effet de retard sur l'hydratation [101] (concernant

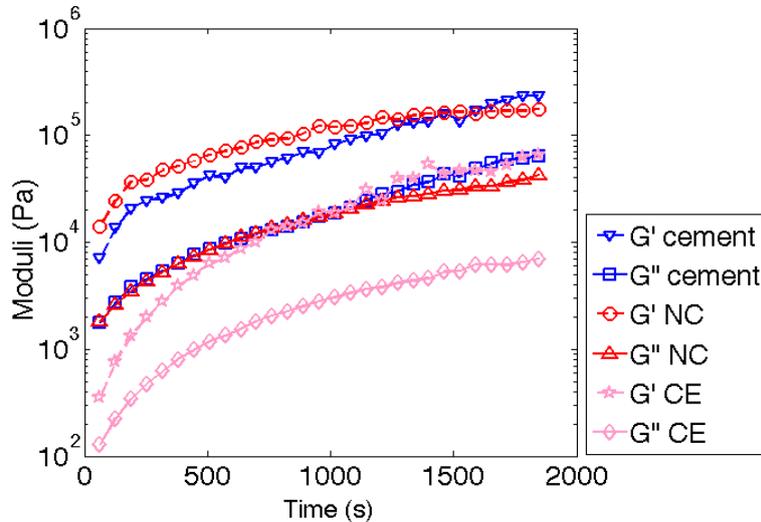


FIGURE 1.18: Evolution des propriétés viscoélastiques linéaires au cours du temps pour les trois formulations considérées.

notamment les premiers hydrates), ainsi qu'à un effet de dispersion/lubrification du réseau granulaire en présence de l'éther. On peut noter que l'écart entre les modules en présence de l'éther et ceux des deux autres formulations se réduit au cours du temps. Ce phénomène nécessite une étude plus approfondie pour une éventuelle interprétation.

5.5 Comportement des pâtes de ciment en rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes

Les propriétés viscoélastiques non linéaires sont étudiées à différents âges pour différents couples amplitude/fréquence. Dans un premier temps, les résultats seront présentés de manière qualitative à l'aide des courbes de Lissajous, puis dans un deuxième temps ils seront discutés de manière plus quantitative en utilisant les paramètres viscoélastiques non linéaires définis préalablement.

5.5.1 Influence de l'amplitude de la contrainte sur les courbes de Lissajous

Trois régimes de comportement peuvent être délimités sur la courbe de module en fonction de l'amplitude de contrainte (cf figure a) : le régime LVE, le régime de transition (ou régime faiblement non-linéaire) et le régime aux grandes amplitudes (fortement non-linéaire). Pour chaque régime, trois courbes L-B correspondant à trois amplitudes de contraintes différentes sont représentées (fig 1.19 b,c,d). Pour tous les résultats rapportés sur la figure 1.19, la fréquence appliquée est de 1Hz. Comme attendu, dans le régime linéaire les courbes L-B ont une forme d'ellipse. L'aire délimitée par les courbes L-B ne varie pas de manière significative si l'on reste dans le régime linéaire (Figure 1.19b), ce

qui indique que l'énergie dissipée au cours d'un cycle reste la même. Lorsque l'on augmente l'amplitude de contrainte tout en restant au niveau du plateau LVE, l'axe principal de la courbe L-B subit une rotation vers les faibles déformations, indiquant que le matériau est rigidifiant. Cela peut être le résultat de la (re)structuration du matériau. Cette structuration peut être attribuée au caractère thixotropique de la pâte et une éventuelle contribution de l'hydratation.

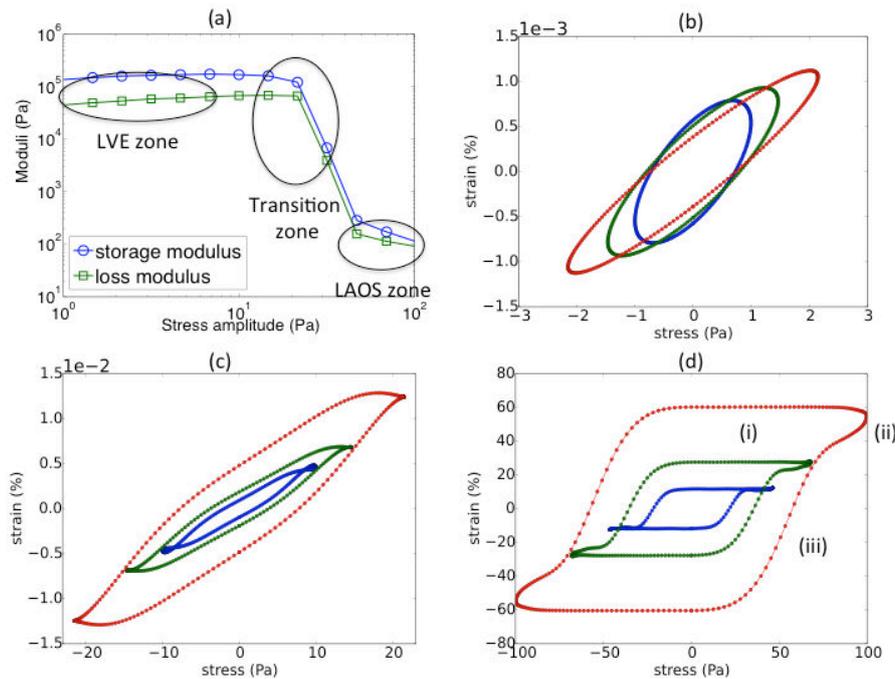


FIGURE 1.19: Évolution des courbes L-B dans le cas d'une pâte de ciment pure du régime LVE jusqu'au régime non-linéaire. (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes ; (b) courbes L-B déformation en fonction de la contrainte pour trois amplitudes situées dans le régime LVE ; (c) courbes L-B dans le régime moyennement non-linéaire ; (d) courbes L-B dans le régime non-linéaire

La transition vers le régime non-linéaire se caractérise par la déviation des courbes L-B de leur forme ellipsoïdale (figure 1.19c). La forme des courbes L-B indique que le comportement intra-cycle de la pâte de ciment pure est globalement adoucissant. Néanmoins, des zones de comportement raidissant apparaissent au moment du changement de direction de variation de la contrainte [106]. Le régime fortement non-linéaire est caractérisé par des courbes de L-B dont la forme se rapproche d'un rectangle et d'une augmentation significative de l'aire qu'elles délimitent (Figure 1.19d). Cette dernière observation indique que l'énergie dissipée par effet visqueux au cours d'un cycle augmente. Le comportement de la pâte dans le régime fortement non-linéaire est globalement dominé par l'écoulement au cours d'un cycle. Les courbes L-B sont caractérisées par : (i) une très faible évolution de la déformation en fonction de la contrainte lorsque cette der-

nière passe par zéro (ce qui correspond à un comportement intra cycle quasi-plastique); (ii) une zone de raidissement au moment de l'inversion de la direction de la contrainte; (iii) et enfin entre les deux une zone de comportement quasi-élastique. Dans les intervalles de raidissement, il est possible de considérer que la cinétique de restructuration du matériau est plus grande que la cinétique de déstructuration provoquée par l'écoulement. Dans la zone élastique, les deux cinétiques sont du même ordre de grandeur.

La figure 1.20 représente l'évolution des courbes L-B en passant du régime LVE au régime non-linéaire dans le cas de la pâte en présence de l'argile. La transition entre le régime linéaire et le régime non linéaire étant très abrupte, il n'est possible de capter qu'un nombre limité de courbes L-B dans la zone de transition. En effet, les courbes représentées sur la figure 1.20c correspondant au régime de transition ont des formes proches de celle d'une ellipse, ce qui indique une faible non-linéarité. Les courbes L-B correspondant au régime non-linéaire s'écartent brutalement de la forme ellipsoïdale. Globalement, le comportement est qualitativement le même que pour une pâte de ciment pure. Cependant, on peut noter que la dissipation d'énergie reste plus faible en présence de l'argile (aire des courbes L-B) (fig 1.20d).

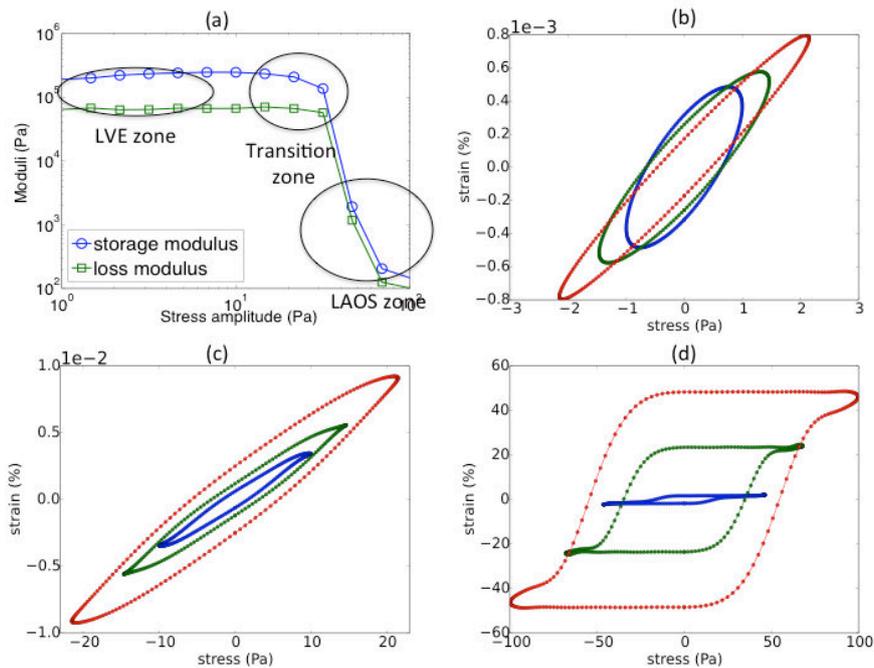


FIGURE 1.20: Évolution des courbes L-B dans le cas de la pâte NC en passant du régime LVE au régime fortement non-linéaire. (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes; (b) courbes L-B pour 3 amplitudes situées dans le régime LVE; (c) courbes L-B dans le régime faiblement non-linéaire; (d) courbes L-B dans le régime fortement non-linéaire

L'impact de l'éther de cellulose sur l'évolution des courbes L-B pour différentes amplitudes entre le régime LVE et le régime non-linéaire est rapporté sur la figure 1.21.

Contrairement aux deux formulations précédentes, la présence de d'éther de cellulose n'entraîne pas de comportement raidissant lorsque l'amplitude de la contrainte augmente dans le régime linéaire (pas de rotation de l'axe principal des ellipses). Ce comportement pourrait être attribué à une diminution des effets évolutifs (restructuration et hydratation) en présence de l'éther (voir plus haut). Dans la zone de transition, les courbes L-B restent proches d'une ellipse, mais un comportement adoucissant apparaît lorsque l'amplitude augmente. Dans le régime fortement non-linéaire, le matériau subit des zones de comportement fortement raidissant au voisinage du maximum de contrainte au cours d'un cycle comme dans le cas des deux formulations précédentes.

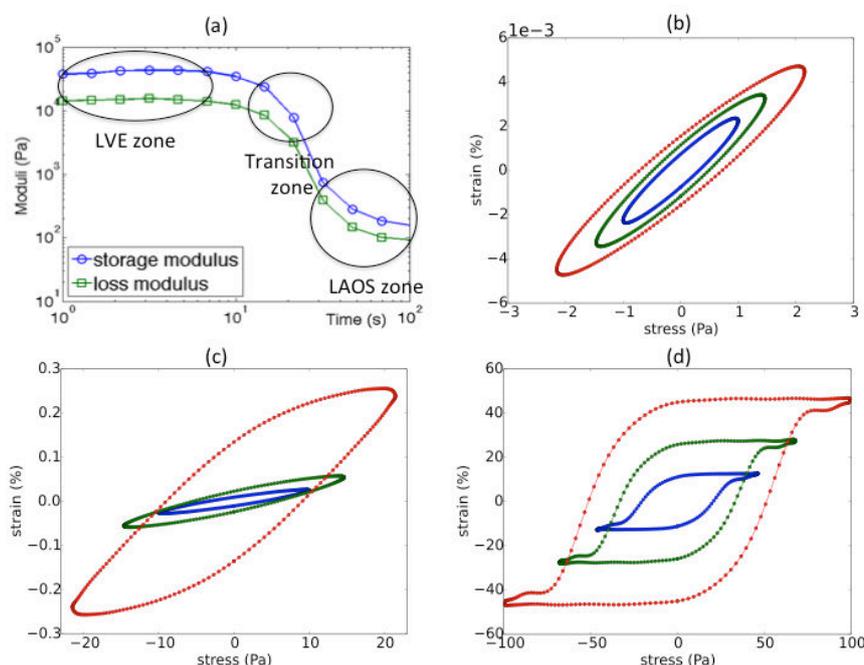


FIGURE 1.21: Évolution des courbes L-B dans le cas de la pâte en présence d'éther de cellulose, du régime LVE jusqu'au régime fortement non-linéaire (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte et délimitation des trois régimes ; (b) courbes L-B pour trois amplitudes situées dans le régime LVE ; (c) courbes L-B dans le régime faiblement non linéaire ; (d) courbes L-B dans le régime fortement non-linéaire.

5.5.2 Evolution des courbes L-B en fonction du temps

Dans cette partie, l'évolution des propriétés LAOS en fonction du temps sont étudiées. Trois valeurs d'amplitude de la contrainte sont considérées, chacune étant dans un des régimes définis dans la partie précédente. Toutes les trois minutes, trois périodes du signal sont enregistrées à partir desquelles les propriétés non linéaires sont déduites numériquement. Bien que les trois matériaux considérés soient thixotropiques, les conditions de fréquences et amplitudes choisies permettent de négliger l'évolution du signal au cours des trois périodes considérées.

La figure 1.22 représente l'évolution temporelle des courbes L-B dans le cas d'une pâte de ciment pure pour une fréquence de 1Hz et pour les trois régimes d'oscillations considérés (LVE, transitoire et fortement non-linéaire). L'amplitude de la réponse du matériau en terme de déformation peut diminuer de plusieurs ordres de grandeur au cours de la période de temps considérée. Ainsi pour le reste de l'étude, les courbes L-B sont normalisées afin de mieux visualiser les changements de comportement. Les courbes L-B sont à lire dans le sens horaire comme l'indique les flèches sur les figure 1.22 b, c, d. Sur la figure 1.22b l'amplitude de la contrainte est de 10 Pa (située dans le régime LVE). Comme cela est attendu, les courbes L-B ont une forme d'ellipse sur toute la durée de l'essai ce qui confirme que le comportement du matériau reste dans le domaine LVE. De plus, les courbes deviennent de plus en plus fines ce qui traduit une augmentation de l'élasticité de la pâte et une diminution de la dissipation visqueuse. Ceci est en accord avec le phénomène de structuration de la pâte observé précédemment (d'origine physicochimique ou chimique).

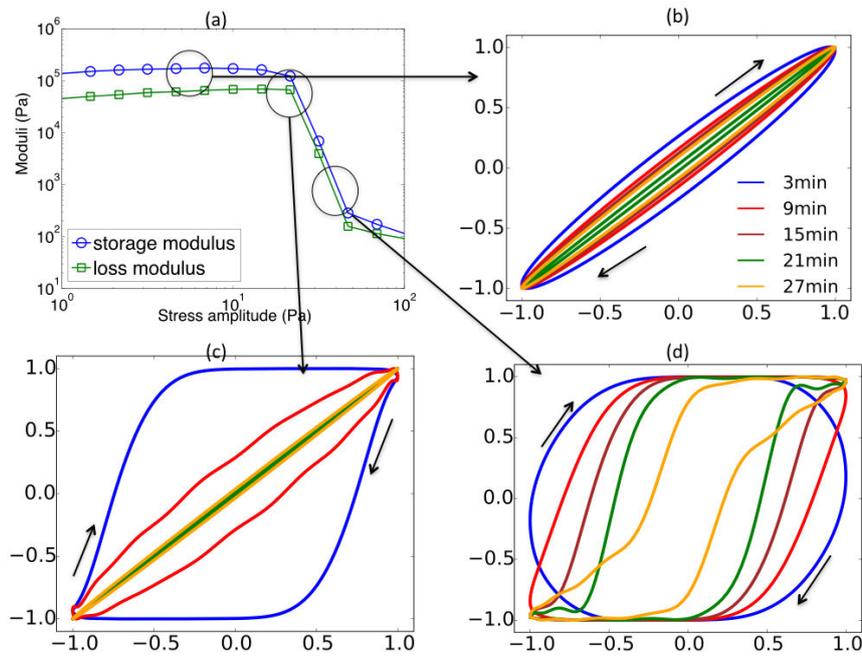


FIGURE 1.22: Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte de ciment pure (a) Evolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant $t=0$ min (b) évolution des courbes L-B pour une amplitude de 10Pa (LVE régime) (c) évolution des courbes L-B à 15Pa (régime intermédiaire) (d) évolution des courbes L-B à 17Pa (régime non linéaire).

Dans le régime de transition (fig 1.22c), initialement la courbe L-B s'écarte totalement de la forme ellipsoïdale, ce qui indique un comportement non-linéaire et une forte dissipation visqueuse. Avec le vieillissement de la pâte, un comportement raidissant apparaît sur les courbes L-B jusqu'à une conversion de ces dernières en ellipse (à $t = 9$ minutes).

Cette observation démontre l'extension du domaine LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte avec le temps. Dans le régime fortement non-linéaire, les courbes L-B montrent également un raidissement du matériau avec le temps. Cependant, le comportement reste non-linéaire sur la totalité de la durée de l'essai. Pour cette amplitude de contrainte (17Pa) la cinétique de structuration de la pâte n'est pas assez grande pour contrer les effets de la contrainte appliquée.

Dans le cas de la pâte avec des nano-particules d'argile, seulement deux amplitudes en contrainte sont considérées (Fig1.23). En effet, à cause de la transition abrupte entre le régime LVE et le régime non linéaire (Fig 1.23a) on a une faible reproductibilité des essais dans la zone de transition. Comme il a été précisé ci dessus, l'ajout de l'argile dans la pâte augmente les valeurs des modules LVE à l'état initial. Ce comportement se caractérise par un grand ratio géométrique (rapport entre les axes de l'ellipse) au début de l'essai (Fig 1.23b). Il y a peu de dissipation visqueuse au cours d'une période, et le comportement de la pâte est quasiment purement élastique (ligne droite). Comme pour la pâte de ciment pure, l'aire délimitée par les courbes L-B devient de plus en plus faible avec le temps ce qui reflète une structuration de la pâte au cours du temps. Dans le régime initialement LAOS (amplitude de 40 Pa), le comportement reste non-linéaire pour toute la durée de l'essai. Néanmoins la diminution de l'aire délimitée par les courbes L-B au cours du temps indique que la pâte se structure malgré l'écoulement (floculation et hydratation).

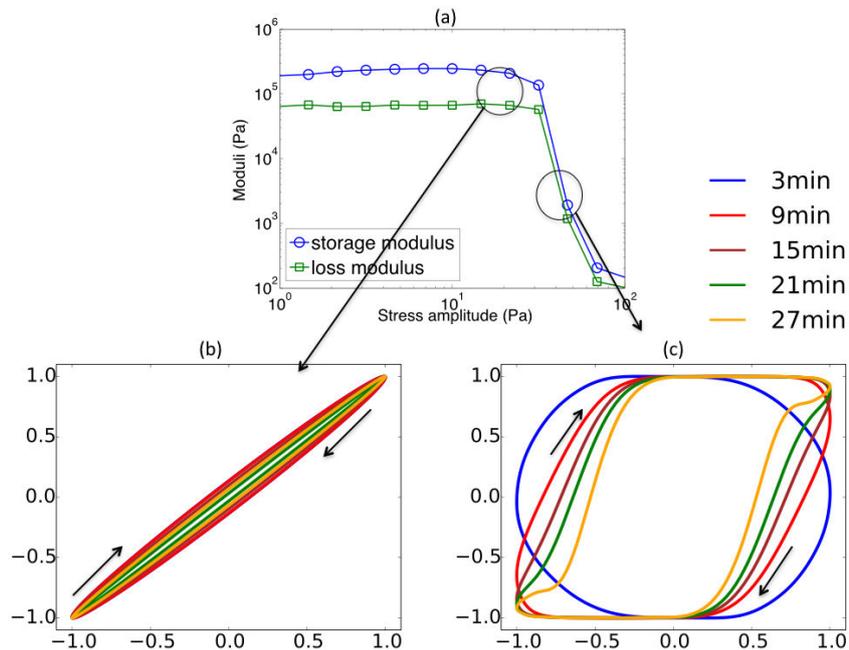


FIGURE 1.23: Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte avec nano-argile; (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant initial; (b) évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une amplitude de 30Pa (régime LVE); (c) évolution des courbes L-B à 40 Pa (régime non-linéaire).

L'impact des éthers de cellulose est présenté sur la figure 1.24. Comme pour les deux formulations précédentes, dans le régime LVE, l'aire délimitée par les ellipses diminue au cours du temps ce qui est caractéristique d'une augmentation de l'élasticité et de la rigidité de la pâte (Fig 1.24b).

Dans le régime non-linéaire (Fig 1.24c-d), l'évolution des courbes L-B est faible avec le vieillissement de la pâte en comparaison avec les des deux formulations précédentes. Aucune transition du régime non-linéaire au régime LVE ne se produit au cours des 27 min de l'essai. Ce comportement pourrait être dû à de multiples effets des éthers sur les pâtes de ciment, notamment aux effets retard d'hydratation.

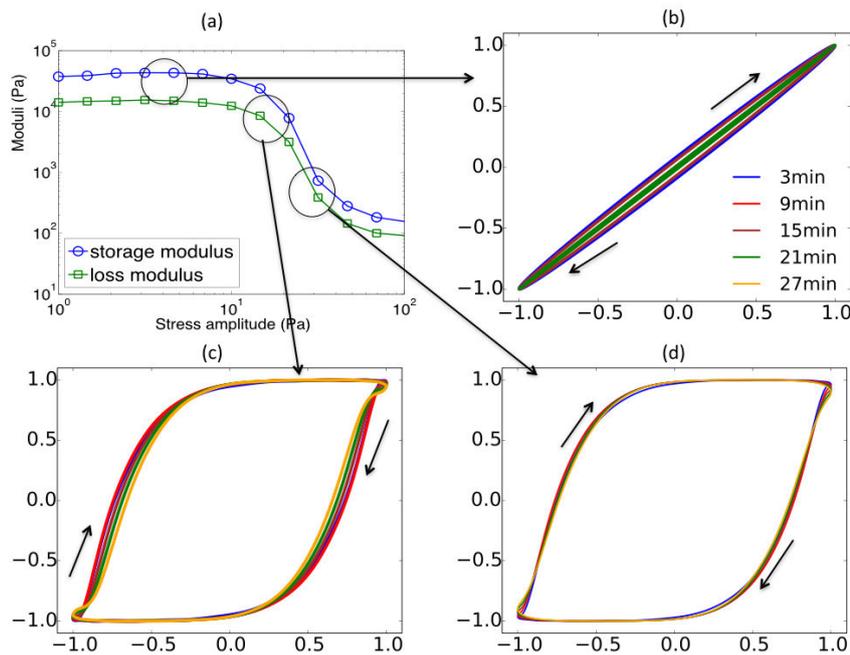


FIGURE 1.24: Évolution des courbes L-B en fonction du temps pour une pâte en présence d'éther de cellulose; (a) évolution des modules LVE en fonction de l'amplitude de la contrainte à l'instant $t=0$ min; (b) évolution des courbes L-B pour une amplitude de 5Pa (LVE régime); (c) évolution des courbes L-B à 15Pa (régime intermédiaire); (d) évolution des courbes L-B à 20Pa (régime non-linéaire).

5.5.3 Influence de la fréquence sur l'évolution des propriétés non linéaires en fonction du temps

Afin de pouvoir compléter le diagramme de Pipkin qui correspond à la caractérisation complète du comportement LAOS du matériau, l'influence de la fréquence doit être considérée. Comme il a été expliqué précédemment, la gamme de fréquence considérée est limitée par les effets de l'inertie du matériau (limite haute) et par la thixotropie (limite basse). Trois fréquences sont donc considérées : 1 Hz, 0,75 Hz et 0,5 Hz.

Le diagramme de Pipkin de la pâte de ciment pure est représenté sur la figure 1.25.

Dans le régime LVE (amplitude de 10 Pa), pour les trois fréquences considérées, la pâte se restructure en fonction du temps ce qui se traduit par une augmentation de son élasticité et une diminution de la dissipation visqueuse. Par ailleurs, l'évolution du rapport des axes des ellipses est d'autant plus marquée que la fréquence est faible. A l'état initial, la dissipation visqueuse est donc plus importante à faible fréquence. Pour les 3 fréquences considérées on reste dans le régime LVE à tous les âges.

Dans le régime intermédiaire (amplitude de 15 Pa), une transition LAOS/LVE est observée au cours du temps. La fréquence modifie de manière significative l'âge de transition entre le régime non-linéaire et le régime LVE. L'âge pour lequel la transition apparaît augmente en fonction de la fréquence. La même tendance est observée dans le régime fortement non-linéaire. Par exemple, pour une amplitude de 17 Pa, la transition se produit au bout de 30 minutes à 1 Hz tandis qu'elle se produit au bout de 12 minutes à 0,5 Hz. Durant une période, la pâte passe d'un régime d'écoulement à un régime de repos et inversement. A faible fréquence, la pâte reste au repos pendant un temps plus long, elle a donc plus de temps pour se restructurer ce qui peut expliquer une transition plus rapide vers un comportement linéaire.

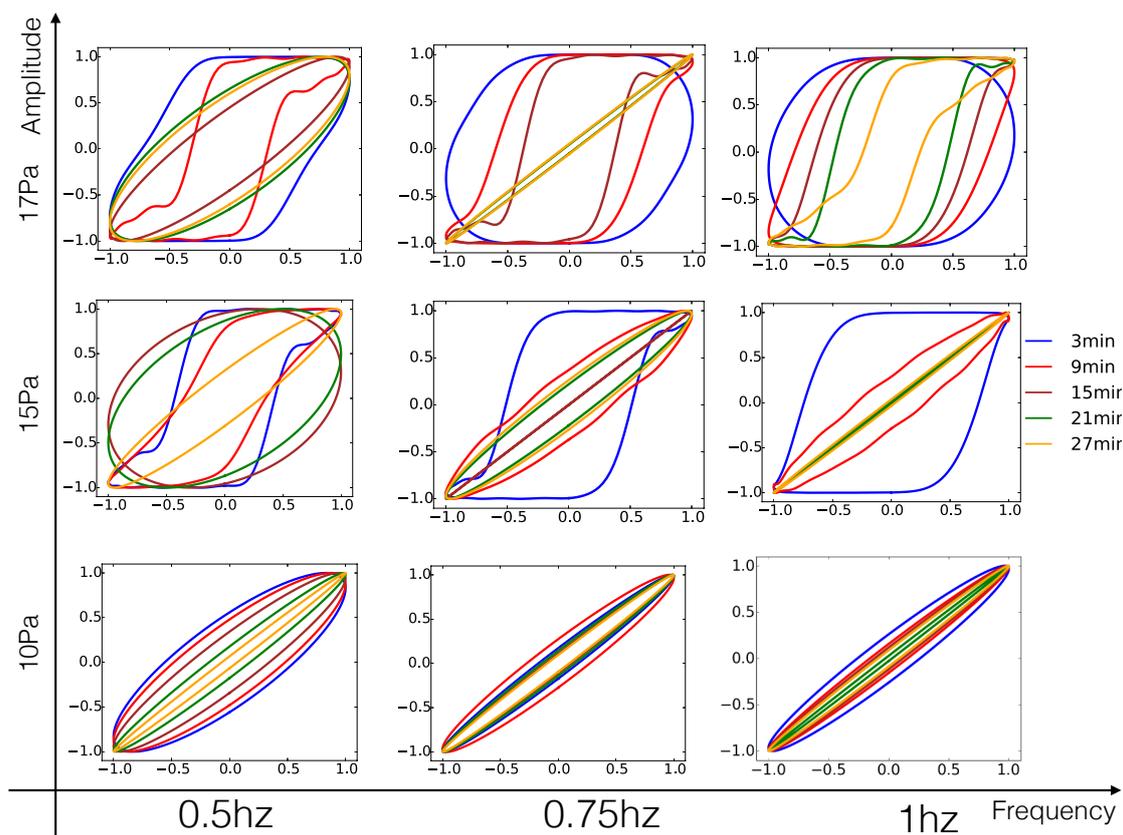


FIGURE 1.25: Diagramme de Pipkin d'une pâte de ciment pure à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.

Le comportement LAOS peut être discuté de manière plus quantitative à l'aide des

coefficients adimensionnels R et Q. Les valeurs de ces derniers pour les 3 fréquences à une amplitude de 17 Pa sont représentées sur l’histogramme en figure 1.26. Le coefficient R (coefficient d’écrouissage) est toujours positif ce qui signifie que le comportement non-linéaire de la pâte est globalement adoucissant sur un cycle. R décroît au cours du temps mais sa valeur initiale semble indépendante de la fréquence. Le coefficient Q (coefficient d’écoulement) est aussi positif (comportement rhéo-fluidifiant) et décroît de manière plus importante avec l’âge. Cela peut être attribué à la structuration (floculation et hydratation) de la pâte au cours du temps. Le comportement est similaire pour une amplitude de 15 Pa (régime faiblement non-linéaire).

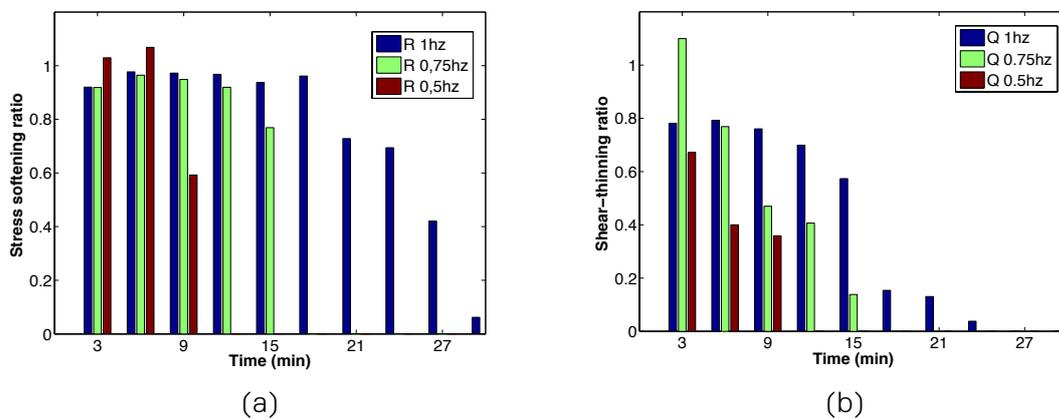


FIGURE 1.26: Paramètres viscoélastiques non linéaires d’une pâte de ciment pure pour une amplitude de 17 Pa, R coefficient de rigidité et Q coefficient de l’écoulement; (a) évolution de R au cours du temps pour les trois fréquences considérées; (b) évolution de Q au cours du temps pour les trois fréquences considérées.

Le comportement non linéaire de la pâte NC est plus sensible aux variations de fréquence comme le montre le diagramme de Pipkin en figure 1.27. A faible amplitude (30 Pa) le comportement reste linéaire au cours du temps pour les trois fréquences considérées. L’aire délimitée par les courbes L-B diminue au fur et à mesure que la fréquence augmente ce qui signifie que la contribution élastique au comportement de la pâte augmente avec la fréquence. Dans le régime initialement LAOS, une transition nette vers le régime-linéaire ne se produit que pour la fréquence intermédiaire 0,75 Hz. À plus haute fréquence (1 Hz), le comportement du matériau reste non linéaire sur toute la durée de l’essai. Pour les faibles fréquences (0,5 Hz) le comportement est linéaire à tout instant. Il faut noter les 3 régimes de comportement (LVE, faible LAOS et fort LAOS) ont été définis pour une fréquence de 1 Hz. Le comportement à basse fréquence peut être interprété de la façon suivante : au cours d’un cycle, la microstructure du matériau subit une compétition entre un phénomène de déstructuration provoqué par le cisaillement et un phénomène de restructuration thixotropique (la cinétique d’hydratation étant négligeable au cours d’un cycle). La cinétique de déstructuration étant déterminée par la fréquence. Si cette dernière est telle que les cinétiques des deux phénomènes (restructuration / déstructuration) sont

du même ordre de grandeur alors la transition de comportement peut ne pas apparaître malgré le fait que la microstructure soit modifiée. C'est probablement ce qui se produit à faible fréquence.

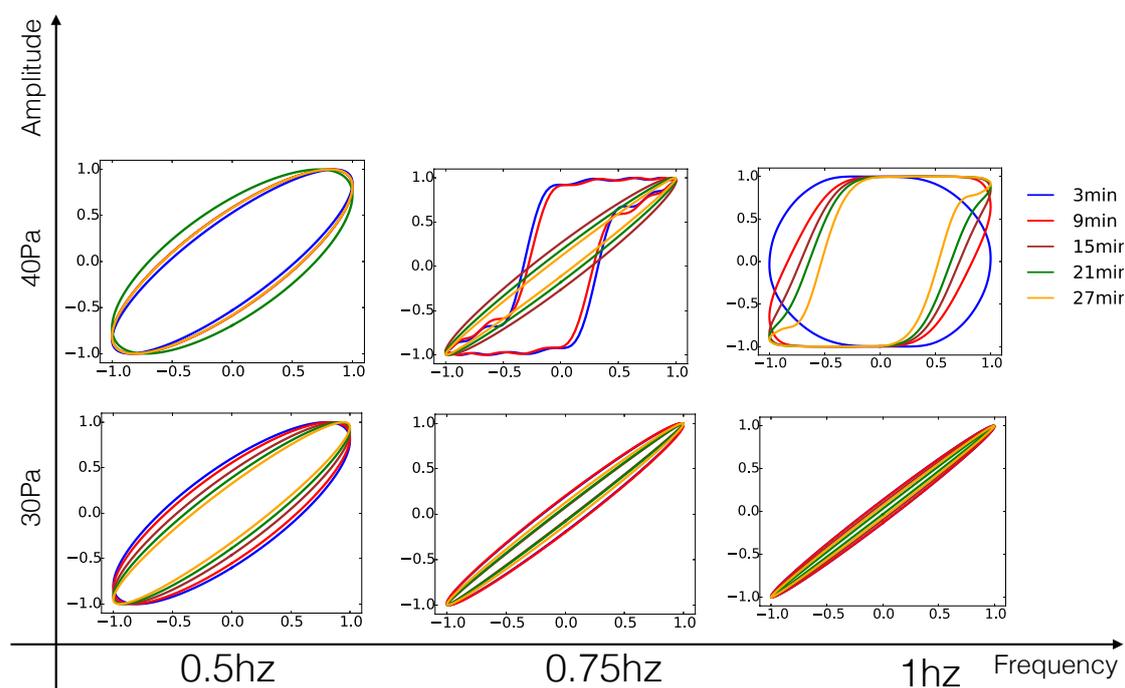


FIGURE 1.27: diagramme de Pipkin d'une pâte NC à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.

L'histogramme des paramètres LAOS de la pâte NC à 1 Hz est représenté sur la figure 1.28. Les paramètres adimensionnels sont positifs sur toute la durée de l'essai ce qui indique que la pâte a un comportement intra-cycle adoucissant et rhéo-fluidifiant. L'interprétation du comportement reste similaire à ce qui a déjà été décrit plus haut.

Le diagramme de Pipkin dans le cas de la pâte CE est représenté sur la figure 1.29. L'impact de la fréquence est *qualitativement* différent de celui observé pour les deux autres formulations. Par exemple, on n'observe pas de transition LAOS-LVE en fonction du temps, sauf peut être pour les faibles fréquences. Cela peut être attribué à la diminution de la cinétique de (re)structuration de la pâte en présence de l'éther de cellulose, que ce soit vis-à-vis de la thixotropie (voir chapitre suivant) ou de l'hydratation.

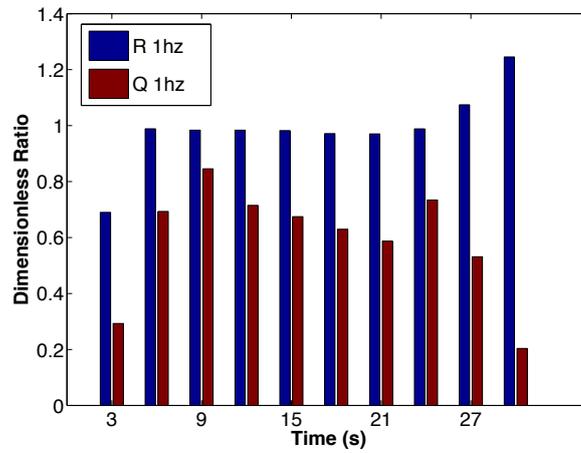


FIGURE 1.28: Evolution en fonction du temps des coefficients adimensionnels R et Q pour une fréquence de 1 Hz et une amplitude de 17 Pa dans le cas d'une pâte NC.

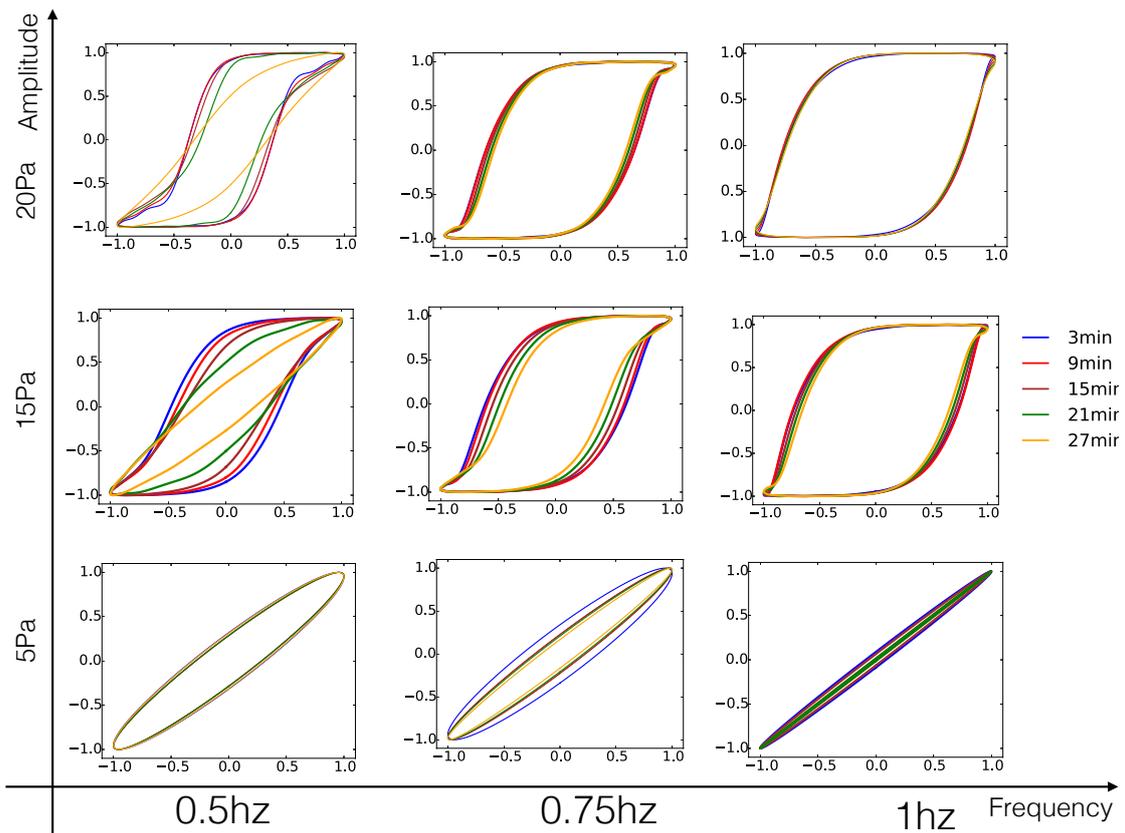


FIGURE 1.29: diagramme de Pipkin d'une pâte CE à différents âges. Chaque couleur indique un temps de mesure différent.

L'évolution des paramètres LAOS en fonction de l'âge de la pâte CE est présentée

en figure 1.30. D'après les figures 1.30 a b, le matériau est globalement écouissant et la valeur du coefficient R augmente avec la fréquence. Une telle évolution pourrait être attribuée à l'apparition de zones raidissantes au cours d'un cycle LAOS à faible fréquence (cf courbes L-B en fig). Enfin, les valeurs du coefficients Q sont représentées en Fig 1.30 c,d. A 1 Hz, le comportement intra-cycle est rhéo-fluidifiant. Quand la fréquence diminue, le comportement intra-cycle de la pâte devient rhéo-épaississant.

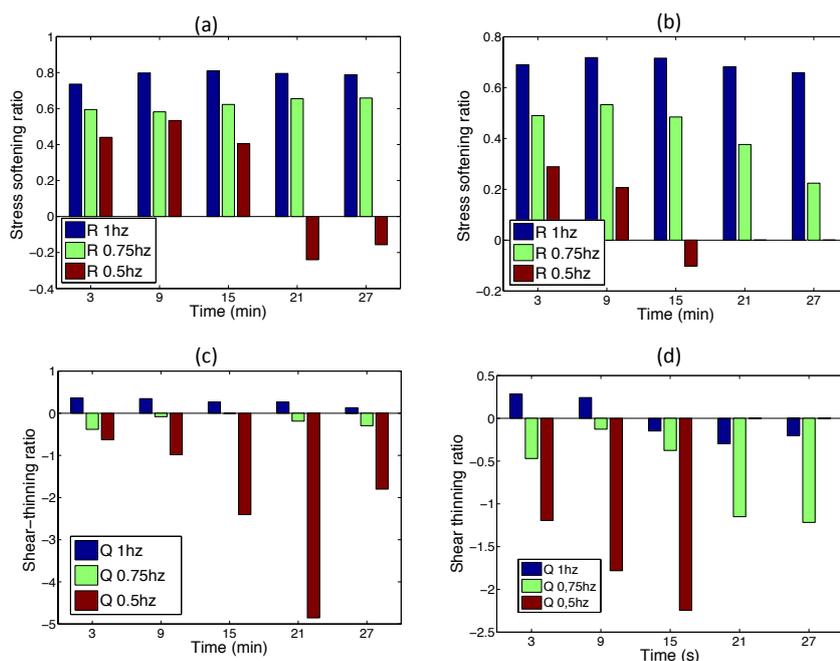


FIGURE 1.30: Évolution des paramètres viscoélastiques non linéaires en fonction du temps d'une pâte de ciment contenant un éther de cellulose pour les trois fréquences considérées ; (a) évolution de R pour une amplitude de 20 Pa ; (b) évolution de R pour une amplitude de 15 Pa (c) évolution de Q pour une amplitude de 20 Pa ; (d) évolution de Q pour une amplitude de 15 Pa.

6 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes utilisée pour la première fois pour suivre l'évolution au cours du temps de matériaux cimentaires à l'état frais. Cette technique permet de caractériser la plupart des propriétés rhéologiques complexes selon une procédure unique. Les diagrammes de Pipkin dans l'espace fréquence-amplitude ont été déterminés à différents âges pour les trois pâtes de ciment considérées. Le comportement rhéologique intra-cycle des matériaux est globalement adoucissant, mais peut aussi révéler parfois des zones de raidissement mise en évidence à travers les courbes de Lissajous. En revanche, au cours du temps, le comportement inter-cycle est raidissant.

Le vieillissement des pâtes peut être suivi qualitativement à l'aide de l'évolution de la forme des courbes de Lissajous et quantitativement à l'aide des paramètres rhéologiques adimensionnels. Néanmoins, les phénomènes de thixotropie dont l'échelle de temps est inférieure à celle considérée dans ce chapitre ne sont pas considérés. L'intervalle de fréquence considérée dans cette première étude est ainsi assez étroite. Ces phénomènes transitoires nécessitent une approche spécifique. Cela sera étudié dans le prochain chapitre.

Chapitre 2

Evolution transitoire des propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment sous chargement oscillatoire

La thixotropie des pâtes cimentaires a été déjà considérée dans la littérature depuis longtemps [107, 108, 109, 110]. Cette propriété a des avantages pratiques, par exemple elle permet de réduire la pression de coffrage dans le cas des bétons fluides. Ainsi les coûts relatifs aux structures de coffrage peuvent être réduites. Néanmoins, si la thixotropie d'une pâte de ciment est trop importante, celle-ci se restructurera rapidement et s'opposera à son écoulement. Il convient donc de bien la quantifier afin de garantir des propriétés de mise en place optimales.

Les protocoles utilisés afin de quantifier la thixotropie des matériaux cimentaires ne fournissent qu'une seule information à la fois. Par exemple, les mesures par boucles d'hystérésis ou par essais de fluage fournissent une information uniquement macroscopique que sur la vitesse de restructuration de la pâte, tandis qu'une mesure par visco-élasticité linéaire fournit une information sur l'évolution des propriétés mécaniques de la microstructure. L'un des inconvénients de cette deuxième technique réside dans le fait que la mesure ne donne que des informations sur l'évolution de la microstructure au repos. Afin de palier à ces défauts, nous proposons dans ce chapitre de coupler un essai de fluage avec des sollicitations oscillatoires afin de caractériser l'évolution d'une pâte de ciment en régime transitoire sous chargement. Les mesures par oscillation vont permettre de suivre l'évolution de la microstructure au cours du temps. Avec la superposition d'une sollicitation de type rampe, il sera possible de suivre cette restructuration au repos ou sous écoulement.

La thixotropie englobe ici tous les aspects évolutifs, réversibles ou non. Il s'agit donc d'un abus de langage. Comme il a été indiqué au chapitre précédent, la thixotropie d'une pâte de ciment dépend de deux phénomènes principaux : les interactions colloïdales et la réaction d'hydratation du ciment. Néanmoins, les cinétiques liées à ces deux mécanismes sont très différentes. En effet, la structuration d'une pâte de ciment liée à l'hydratation est un phénomène relativement lent et peut être suivi par la rhéologie oscillatoire. Aux cours

d'un cycle, ce phénomène peut être ignoré. En revanche, la (re)structuration liée aux interactions colloïdales ne peuvent pas être ignorée au cours d'une période d'oscillation. Le post-traitement des résultats de rhéologie oscillatoire par séries de Fourier requiert que le signal soit périodique. Or dans le cas de matériaux évolutifs, comme les matériaux cimentaires, de telles conditions peuvent ne pas être respectées. L'utilisation de la rhéologie oscillatoire (notamment aux grandes amplitudes) pour caractériser la thixotropie des matériaux cimentaires requiert donc une approche alternative qui est abordée au cours de ce chapitre.

Dans un premier temps, un état de l'art concernant la thixotropie des matériaux cimentaires sera détaillé afin de mieux appréhender le phénomène. Puis l'usage et les potentialités du principe de superposition en rhéologie seront précisés. Enfin le protocole développé dans le but de quantifier la restructuration des pâtes de ciment sera décrit et mis en oeuvre sur les trois formulations de pâtes de ciment considérées dans le chapitre précédent.

1 Thixotropie des matériaux cimentaires

1.1 Définition de la thixotropie

La thixotropie est une propriété caractérisant les aspects évolutifs des comportements rhéologiques. Cela inclu aussi bien la thixotropie mais également le phénomène inverse qui est la rhéopexie. Par ailleurs dans le cas des matériaux présentant des évolutions irréversibles comme les matériaux cimentaires il est difficile de séparer les aspects thixotropiques (physiques) du vieillissement lié à l'hydratation (chimique). Dans deux articles de revue faisant référence, Mewis et Barnes [90, 81] ont rapporté en détail les méthodes de mesure du phénomène de thixotropie tout en illustrant leur propos à l'aide de plusieurs exemples utilisant divers matériaux thixotropes. La thixotropie γ est définie comme la diminution de la viscosité en fonction du temps lorsqu'un cisaillement est appliqué à un fluide qui était précédemment au repos. Inversement, la viscosité augmente lorsque l'écoulement est arrêté ou discontinu. Les trois principaux éléments à retenir et qui définissent la thixotropie sont :

- C'est une notion basée essentiellement sur la viscosité
- La diminution de la viscosité est provoqué par l'écoulement
- Le phénomène est réversible lorsque l'écoulement est stoppé ou discontinu

Bien que la thixotropie soit une propriété physique différente du seuil d'écoulement, les deux phénomènes tendent à apparaître de manière simultanée. D'après Moller et al [35], ils ont les mêmes origines physiques. La microstructure du fluide qui peut résister à l'écoulement est responsable du seuil et sa destruction/reconstruction est à l'origine de la thixotropie. Nous reviendrons ci-dessous sur qu'elle peut être la nature d'une telle microstructure dans le cadre des matériaux cimentaire. La rhéopexie se défini comme la notion inverse à la thixotropie. Contrairement à cette dernière la rhéopexie est un phénomène bien moins répandu.

1.2 Origines physiques de la thixotropie dans le cas les matériaux cimentaires

Comme nous l'avons vu, d'un point de vue macroscopique la thixotropie est directement liée à l'évolution temporelle de la viscosité sous chargement ou au repos. D'un point de vue microscopique, la thixotropie est la conséquence de la déstructuration des liens entre les particules individuelles ou floccs. On peut donc schématiser la thixotropie comme étant liée à la capacité des particules à flocculer au repos et à se séparer sous écoulement. C'est ce processus d'altération de la structure de la pâte qui provoque la diminution de la viscosité au cours du temps.

Comme indiqué dans le paragraphe concernant le seuil (cf chapitre précédent), la restructuration d'une pâte de ciment résulte des interactions colloïdales et de la formation de ponts de C-S-H entre les grains de ciment. De part leurs natures, les interactions dues à l'hydratation ne sont pas totalement réversibles. Néanmoins, il a été montré que les ponts de C-S-H peuvent être assez faibles pour être cassés par un cisaillement assez puissant, et ensuite se reformer au repos tant que les réactifs nécessaires pour l'hydratation sont toujours présent [111, 112].

Roussel et al [1] ont montré que la structure créée par les interactions colloïdales se reforme en quelques secondes tandis que la vitesse de restructuration des C-S-H est plus lente. Cette observation l'a amené à suggérer que la thixotropie des matériaux cimentaires était principalement provoquée par le mécanisme de déstructuration/reformation des ponts de C-S-H entre les grains.

1.3 Protocoles existants mis en oeuvre pour évaluer la thixotropie des matériaux cimentaires

Il n'existe pas de procédure rhéologique unique permettant de caractériser la thixotropie de manière univoque. Néanmoins, les matériaux thixotropes présentent des caractéristiques rhéologiques propres que l'on retrouve suivant différents protocoles. Dans le cas des matériaux cimentaires, le protocole le plus répandu consiste à mesurer des boucles d'hystérésis sur des courbes d'écoulement (contrainte en fonction du taux de cisaillement). Le protocole consiste à augmenter la vitesse de cisaillement par palier d'équilibre jusqu'à une vitesse maximum, puis à effectuer la mesure inverse (exemple sur une pâte de ciment figure 2.1).

Une des premières études utilisant cette méthode a été conduite par Ur'ev et al [113] pour évaluer la variation de seuil d'écoulement pour des pâtes de ciment avec différents additifs. L'un des inconvénients de cette méthode réside dans le fait que la forme de la boucle d'hystérésis dépend fortement de la valeur maximale de la vitesse de cisaillement ainsi que de l'histoire du cisaillement [34].

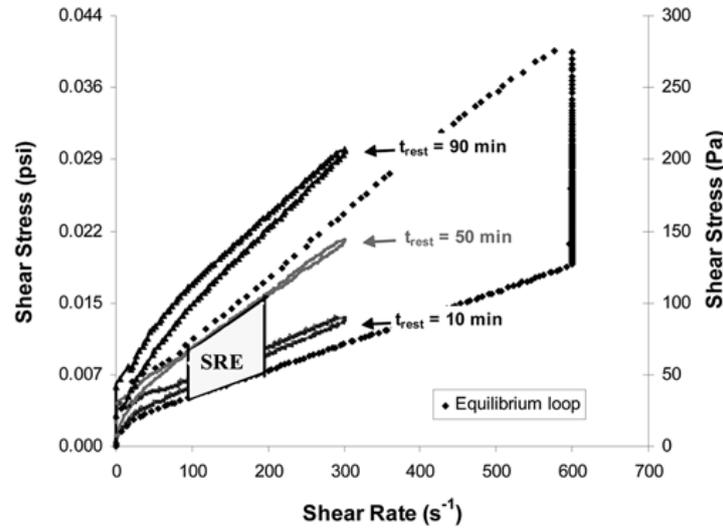


FIGURE 2.1: Exemple de boucles d’hystérésis pour caractériser la thixotropie [7]

La thixotropie se manifeste également sur des essais de fluage [90]. En effet, dans ce type d’essais, la pâte est soumise à un pré-cisaillement suivi d’une rampe de contrainte. Si cette contrainte est inférieure au seuil d’écoulement, taux de cisaillement va tendre vers zéro. En revanche si la contrainte est supérieure au seuil, la pâte continuera de s’écouler. Cette méthode a été utilisée par exemple par Kawashima et al [3] : ils ont déterminé les paramètres rhéologiques caractérisant la thixotropie en ajustant la relaxation du taux de cisaillement avec une fonction exponentielle compressée. Ils ont notamment considéré l’impact de nano-argile sur les propriétés de thixotropie (Figure 2.2).

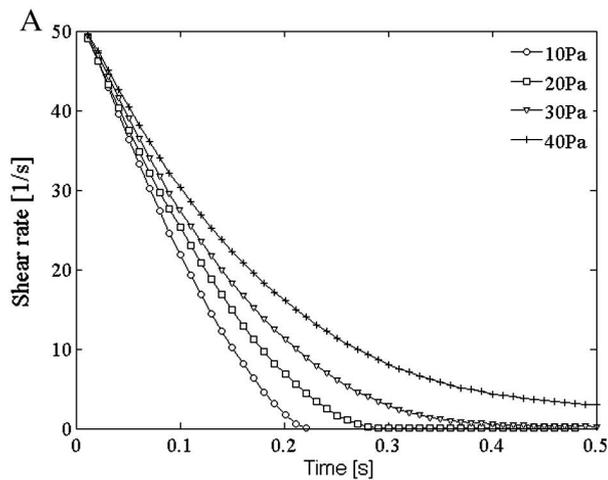


FIGURE 2.2: Réponse en terme de relaxation du taux de cisaillement d’une pâte de ciment sous chargement en contrainte (inférieure au seuil) suivant un pré-cisaillement, avec et sans nano-particules [3]

Les méthodes discutées ci-dessus fournissent une information macroscopique sur la capacité de restructuration d'un matériau cimentaire. On se propose dans cette étude de les coupler avec des mesures de rhéologie oscillatoire. De cette manière, il sera possible d'extraire en plus une information sur l'évolution de la microstructure au cours du temps.

2 Principe de superposition en rhéologie

Le fait de coupler un essai de fluage avec de la rhéologie oscillatoire revient à utiliser un principe de superposition. Celui-ci est utilisé depuis longtemps en rhéologie afin de caractériser la microstructure des matériaux sous écoulement. Deux configurations géométriques de superposition existent : écoulement parallèle (aux oscillations) ou perpendiculaire. Comme la réponse rhéologique d'un matériau est de type tensoriel, les deux configurations ne sont pas équivalentes. Les différences ont été démontrées aussi bien d'un point de vue théorique que expérimental [114, 115, 116]. Dans les études rapportées dans la littérature et discutées ci-après, les oscillations sont dans le domaine linéaire. Ce n'est pas le cas dans nos études comme nous allons le discuter plus loin.

Pour une superposition parallèle, l'écoulement principal et les oscillations sont couplés ce qui rend l'interprétation des résultats plus complexe [117]. Par exemple, il a été montré que lorsque l'écoulement domine de manière trop importante les oscillations (à faible fréquence), le déphasage peut alors excéder les 90° et donc provoquer l'apparition d'un module viscoélastique négatif [118, 114] (voir Figure 2.3).

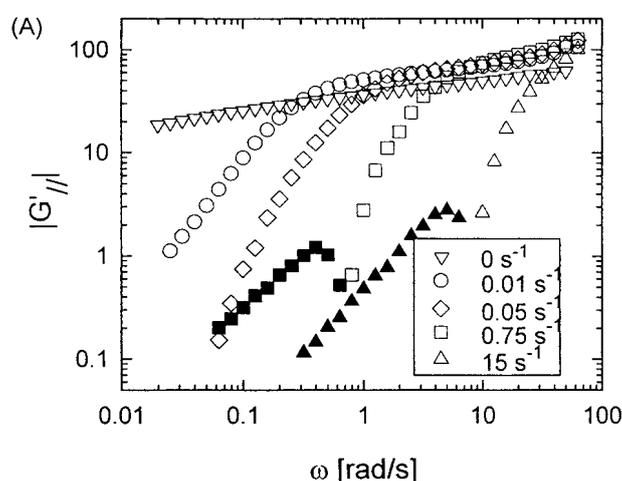


FIGURE 2.3: Evolution du modules G' en fonction de la fréquence en superposition parallèle pour un polymère associatif. Les symboles plein sont des valeurs négatives de G' [8]

Les oscillations sont choisies en terme de contrainte soit en déformation. Dans les deux cas, le but est de sonder la microstructure : l'amplitude est choisie de manière à rester dans le domaine viscoélastique linéaire. De même, pour imposer l'écoulement la

rampe est choisie soit en terme de contrainte [119, 120, 121], soit en terme de taux de cisaillement [8, 122, 123]. Ces protocoles ont principalement été utilisés sur des matériaux simples : des solutions de micelles ou de polymères associatifs. Dans les deux cas, une superposition parallèle entraîne une diminution des valeurs de modules à faible fréquence et un décalage de l'apparition du plateau à hautes fréquences [121, 8]. Ces mesures montrent que l'écoulement modifie le temps de relaxation des assemblages de chaînes de polymères. En outre, la valeur de ce plateau peut diminuer avec la superposition de l'écoulement [124]. Somma et al [121] ont montré que pour des suspensions de polymères, l'extension du plateau LVE diminuait lorsque la valeur de la rampe en contrainte augmentait, l'écoulement provoquant une réorganisation des chaînes de polymères entre elles.

Cette technique reste peu appliquée dans le cadre de la rhéologie des suspensions colloïdales. Mewis et al [125] l'ont utilisée pour des suspension de silices afin de montrer que la transition entre le régime rhéo-fluidifiant et rhéo-épaississant est un phénomène continu et non le fruit d'une transition abrupte.

Le principe de superposition parallèle couplé avec la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitude n'a été utilisé, à notre connaissance, que par Kalelkar et al [126]. Ils ont testé la faisabilité des essais sur trois suspensions de polymères différentes : ils ont notamment montré que la contribution des harmoniques supérieures G''_n à l'énergie de dissipation visqueuse restait négligeable par rapport à celle de G''_1 .

Au contraire, lorsque le principe de superposition est perpendiculaire, le couplage entre les deux écoulements est plus faible et peut donc être relié plus facilement à l'évolution de la microstructure. Les valeurs de modules mesurées par superposition perpendiculaire sont supérieures à celles mesurées par superposition parallèle [122]. D'après Dhont et al [127] la différence de couplage est due à la nature anisotrope de l'écoulement. En effet, il apparaît que dans le sens perpendiculaire, la microstructure est moins perturbée par l'écoulement.

3 Matériaux et méthodes

Comme dans le cas des études rapportées dans le chapitre précédent, les mesures sont effectuées avec le rhéomètre AR2000ex de TAInstrument. La géométrie plan-plan avec des rainures est utilisée pour limiter le glissement à l'interface. Le gap entre les deux plans est fixée à 1 mm. La température est fixée à $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ à l'aide d'un système Peltier. Contrairement à la partie précédente, les pâtes de ciments sont mélangées à l'aide d'un malaxeur IKA eurostar à une vitesse de 500 tr/min pendant deux minutes. Les trois formulations étudiées sont les mêmes que celles du premier chapitre.

3.1 Mesures de fluage sous oscillations

Dans un premier temps, le seuil d'écoulement des trois pâtes cimentaires est déterminé selon le protocole de fluage. On applique un pré-cisaillement à 100 s^{-1} pendant 60

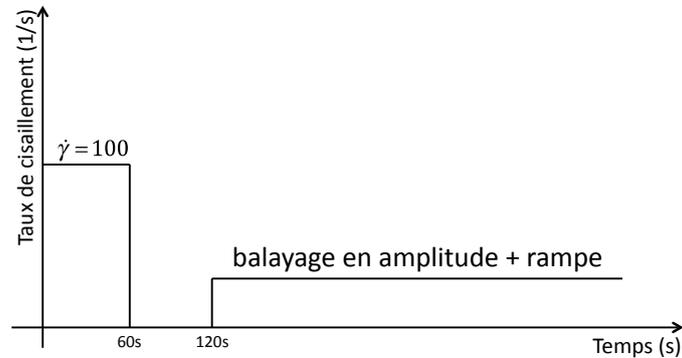


FIGURE 2.4: Protocole de mesure pour les balayages en amplitude avec superposition d'une rampe de contrainte.

secondes suivi d'une contrainte constante. Si cette dernière est inférieure au seuil d'écoulement le taux de cisaillement tend vers zéro. À l'inverse si elle est supérieure au seuil, le taux de cisaillement tend vers une valeur finie.

Afin de déterminer si l'addition d'une rampe modifie le comportement viscoélastique linéaire des pâtes de ciment, des essais de balayage en amplitude de 1 à 100 Pa superposé à une rampe sont effectués. Il est ainsi possible de déterminer la transition entre les domaines de comportement viscoélastique linéaire et non-linéaire. La fréquence des oscillations choisie est égale à 1 Hz. Pour ces essais, deux types de rampe sont appliquées aux matériaux : en contrainte et en taux de cisaillement. Dans le but d'avoir la même histoire de cisaillement une phase de pré-cisaillement d'une minute puis une phase de repos d'une minute sont appliquées avant le balayage (Figure 2.4).

3.2 Description du protocole mis en place pour mesurer la restructuration d'une pâte de ciment

L'évolution des propriétés viscoélastiques en régime transitoire est mesurée en couplant un essai de fluage avec une sollicitation oscillatoire. Une phase de pré-cisaillement à 100 s^{-1} pendant 60 secondes est appliquée puis la réponse transitoire du matériau sous l'effet d'une superposition d'oscillations et d'une rampe est mesurée. L'amplitude de l'oscillation est choisie à partir des « balayages » effectués en amont, de manière à retourner dans le régime linéaire viscoélastique à la fin de la mesure (fin de restructuration).

Juste après la phase de pré-cisaillement, le matériau est déstructuré à un certain niveau (dépendant du taux de cisaillement). En début de relaxation les oscillations superposées vont se situer dans le régime de viscoélasticité non-linéaire (LAOS). Au fur à mesure que le matériau se restructure, le comportement du matériau va tendre vers le domaine

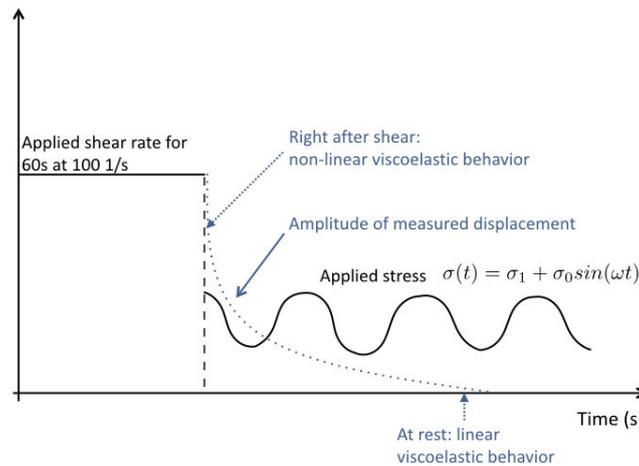


FIGURE 2.5: Principe du protocole de superposition pour caractériser la cinétique de restructuration sous contrainte.

viscoélastique linéaire (voir schéma Figure 2.5).

Dans le régime transitoire, les données brutes du rhéomètre (couple, déplacement et temps) sont enregistrées avec une vitesse d'acquisition de 978 points par seconde. Cette vitesse d'acquisition peut être modifiée afin de limiter la taille des fichiers à post-traiter. Le traitement numérique des données est décrit plus précisément dans paragraphe suivant. Celui-ci est effectué à l'aide du logiciel Matlab.

3.3 Post-traitement des données

3.3.1 Extraction de la réponse oscillatoire du matériau

Tout d'abord, il convient de séparer la réponse du matériau qui dépend de la rampe et celle des oscillations. Les essais s'effectuent avec une commande en effort. Pour récupérer le signal du couple en oscillation, il suffit de calculer sa valeur moyenne puis de la soustraire au signal d'entrée. De même, les deux composantes du signal de réponse du matériau doivent être séparées. La figure 2.6 montre le signal de réponse global en terme de déplacement (ligne pleine) pour une pâte de ciment pure en relaxation après pré-cisaillement et soumise à des oscillations de contrainte d'amplitude 10 Pa. La courbe moyenne du signal de réponse est calculée numériquement (ligne en pointillé) afin de pouvoir l'extraire dans un second temps.

La réponse du matériau ne converge pas vers une valeur fixe. En effet, l'axe de rotation du rhéomètre se meut sur coussin d'air afin de limiter les frottements. Il en découle un mouvement résiduel de l'ordre de 10^{-5} radian que l'on retrouve sur la mesure rapportée Figure 2.6 [128].

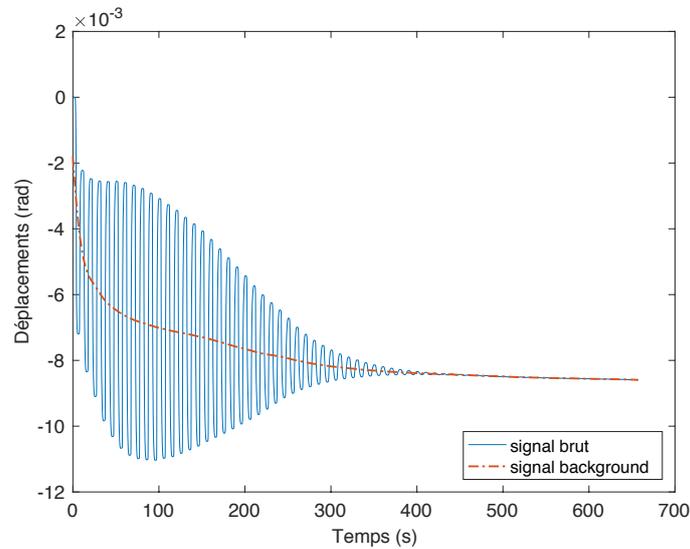


FIGURE 2.6: Réponse d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa. La ligne en pointillé est la courbe moyenne de la réponse du matériau.

Dans un deuxième temps, on peut soustraire la courbe moyenne au signal total afin d'extraire la contribution des oscillations. La figure 2.17 montre cette contribution en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée (ligne en pointillé) correspondant à une commande en contrainte d'amplitude 10 Pa et de fréquence 0.1 Hz.

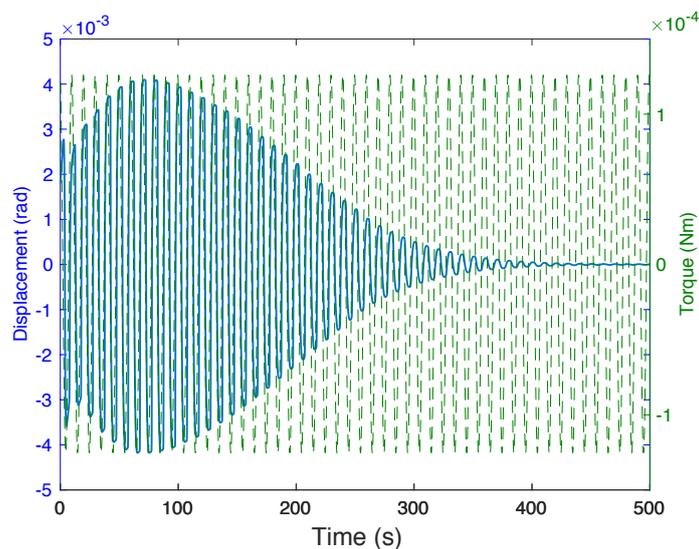


FIGURE 2.7: Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe en pointillé représente le signal du couple d'entrée correspondant.

3.3.2 Choix du temps initial pour l'étude de la cinétique de restructuration

La cinétique de relaxation peut être déterminée en interpolant la courbe enveloppe du signal de réponse du matériau. Pour certaines conditions d'amplitude et de fréquence, la réponse du matériau peut présenter une première phase d'expansion avant que la microstructure ne se reforme sous l'effet de la thixotropie. Afin de quantifier uniquement le phénomène de restructuration, l'interpolation n'est effectuée qu'à partir de l'instant où la microstructure est la plus défloculée, c'est-à-dire lorsque l'amplitude du déplacement est maximale (voir Figure 2.8).

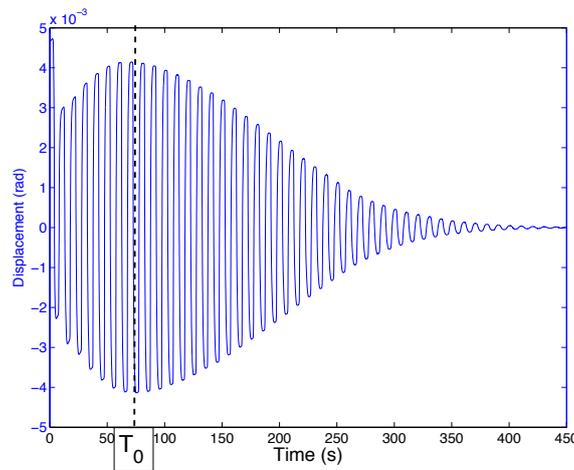


FIGURE 2.8: Définition du temps d'initialisation de l'interpolation de la courbe enveloppe du signal de réponse en déplacement de la pâte de ciment.

Dans un second temps, les maximums locaux sont extraits du signal en déplacement puis normalisés par rapport à la plus grande amplitude. La courbe enveloppe ainsi obtenue peut être interpolée à l'aide d'une fonction de type exponentielle compressée :

$$D = D_{\infty} + (D_0 - D_{\infty}) \exp\left(\left(\frac{t}{\tau_g}\right)^r\right) \quad (2.1)$$

D_0 est la valeur initiale du déplacement normalisé (ici il est égal à 1) quand la microstructure est cassée, D_{∞} la valeur à l'infini (celle-ci doit tendre vers une valeur constante), τ_g est le temps caractéristique relié à la cinétique de restructuration de la pâte et r l'exposant de compression.

3.3.3 Calcul des paramètres viscoélastiques non linéaire

Le signal en terme de déplacement n'est pas périodique, il n'est pas possible d'utiliser les polynômes de Chebyshev pour reconstruire le signal et calculer les paramètres viscoélastiques non-linéaires. Pour ce faire, il est possible de revenir à la définition locale des paramètres viscoélastique définis par Laüger [84] :

$$J'_M = \frac{d\gamma}{d\sigma}_{\sigma=0} \quad (2.2)$$

$$J'_L = \frac{\gamma}{\sigma}_{\sigma=\pm\sigma_0} \quad (2.3)$$

Ces paramètres peuvent être calculés numériquement à partir des données des courbes L-B du déplacement en fonction du couple. En effet, J'_M appelé la compliance à contrainte nulle, correspond à la pente de la tangente au déplacement à $t=0$ et J'_L , appelé la compliance à grande contrainte, correspond la pente de la droite passant par 0 et par le point de contrainte maximum. La figure 2.9 montre un exemple d'une courbe L-B et les droites correspondant aux définitions des compliances, pour une pâte de ciment sollicitée en oscillation avec une amplitude de contrainte de 100 Pa.

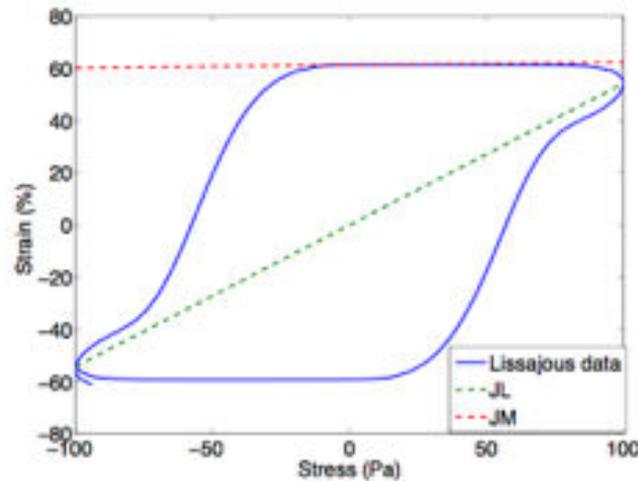


FIGURE 2.9: Courbe L-B pour une pâte de ciment pour une amplitude de contrainte de 100 Pa et les droites permettant de calculer les paramètres viscoélastiques locaux, à savoir la compliance à contrainte nulle (ligne pointillée verte) et celle à contrainte maximum (ligne pointillée rouge)

On peut ensuite calculer le coefficient viscoélastique adimensionnel permettant de quantifier le comportement non-linéaire au cours d'un cycle :

$$R(\omega, \sigma_0) = \frac{J'_L - J'_M}{J'_L} \quad (2.4)$$

Dans le reste de cette étude, les résultats seront discutés à la fois de manière qualitative avec les courbes L-B, et de manière plus quantitative à l'aide du paramètre adimensionnel.

4 Résultats et discussion

4.1 Comportement viscoélastique sous chargement

4.1.1 Evolution du comportement viscoélastique sous chargement en contrainte

La figure 2.10 représente l'évolution des modules viscoélastiques en fonction de l'amplitude des oscillations et de la rampe appliquée pour une pâte de ciment pure. Nous pouvons constater que la valeur du module G' augmente légèrement avec l'addition d'une rampe (pour des valeurs de rampe au dessous du seuil). L'extension du plateau de viscoélasticité linéaire augmente de manière plus significative, ce qui indique que l'addition de la rampe renforce la restructuration de la pâte de ciment. Pour une valeur de rampe de 100 Pa, le domaine d'étude n'est pas assez large pour pouvoir détecter la transition vers le domaine fortement non-linéaire. Lorsque la valeur de la rampe dépasse le seuil d'écoulement de la pâte (ici 110 Pa), la valeur de G' chute brutalement de plusieurs ordres de grandeur. Il n'y a plus de plateau de comportement viscoélastique linéaire c'est à dire que la pâte est complètement détruite par l'écoulement résultant de la rampe de contrainte.

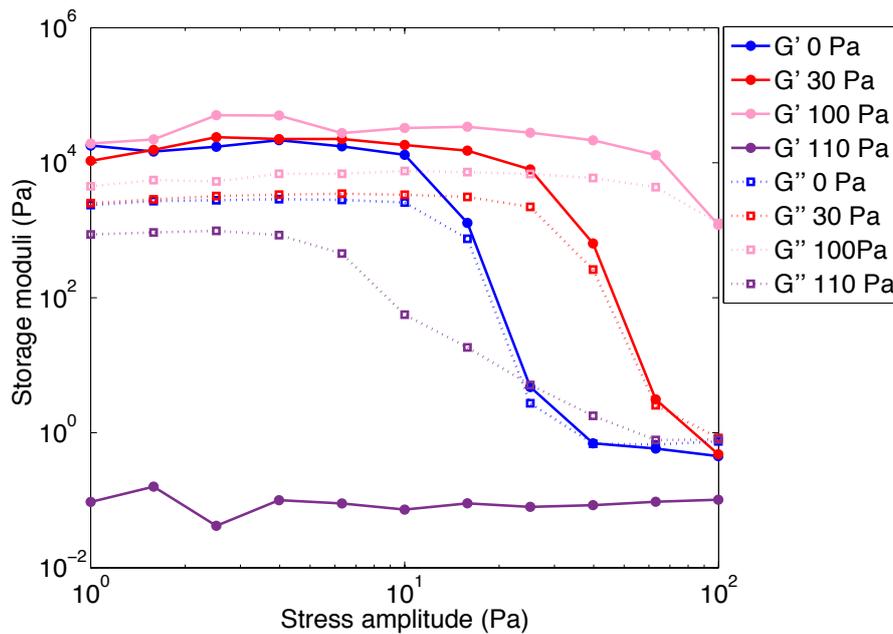


FIGURE 2.10: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée dans le cas d'une pâte de ciment pure.

Dans le cas de la pâte contenant des nano-particules d'argile, on observe globalement le même type de comportement que précédemment (cf Figure 2.11). La valeur de G' et l'extension du plateau LVE augmentent avec l'addition d'une rampe en contrainte. Pour une rampe de 200 Pa, la valeur de plateau de G' augmente d'un facteur 5. Comme pour la pâte de ciment pure, lorsque l'amplitude de la rampe dépasse la contrainte seuil (ici 350

Pa) la valeur de G' chute brutalement de plusieurs décades. Au delà du seuil d'écoulement, les particules d'argile devraient s'aligner dans le sens de l'écoulement. Ainsi, elles n'ont plus d'effet structurant et l'on retrouve des valeurs de G' du même ordre de grandeur que pour une pâte de ciment pure en écoulement.

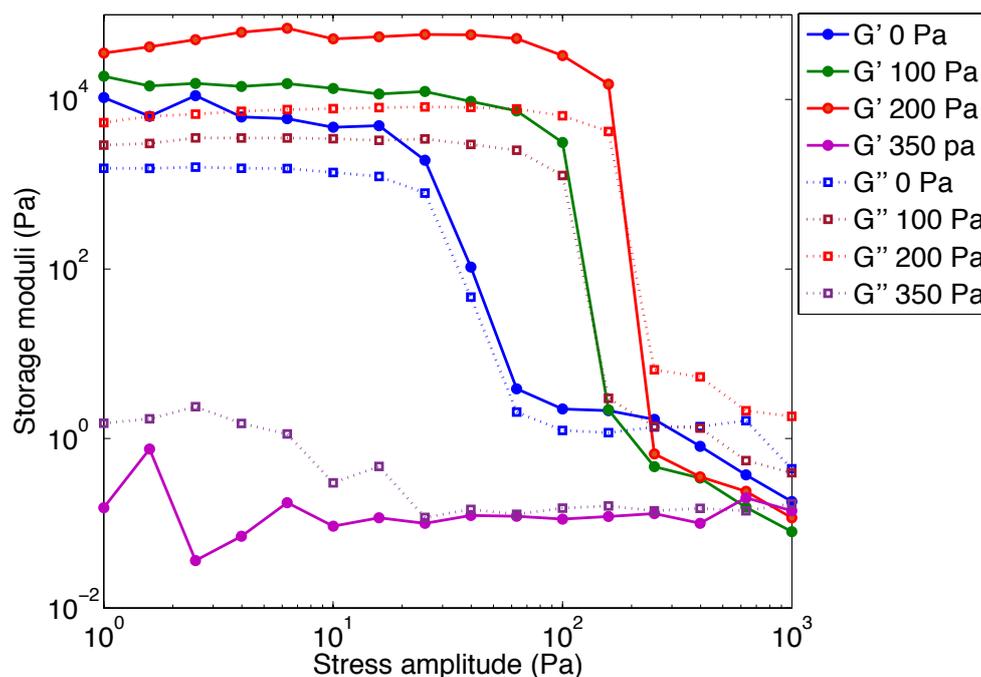


FIGURE 2.11: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée à une pâte de ciment NC.

La figure 2.12 représente l'évolution des modules viscoélastiques dans le cas de la pâte contenant des EC. Pour de très faibles amplitudes d'oscillation l'addition d'une rampe entraîne une diminution de la valeur de G' . Par ailleurs le module de dissipation visqueuse G'' dépasse G' à faible amplitude pour des amplitudes de rampe élevées. Ce résultat indique que le seuil d'écoulement en présence de l'éther est assez faible, la dissipation visqueuse étant significative même pour des rampes et des amplitudes d'oscillations assez basses.

En présence d'une rampe le module G' augmente en fonction de l'amplitude des oscillations (présence d'un *overshoot*). Ce phénomène est connu dans le cas des solutions de polymères associatif (voir par exemple Hyun et al [129]). L'écoulement due à la rampe peut favoriser la formation de liaisons hydrophobe - hydrophobe entre chaînes de polymères entraînant une augmentation de G' et G'' .

Au delà d'une certaine valeur de rampe la pâte est complètement déstructurée et le module G' diminue de plusieurs décades.

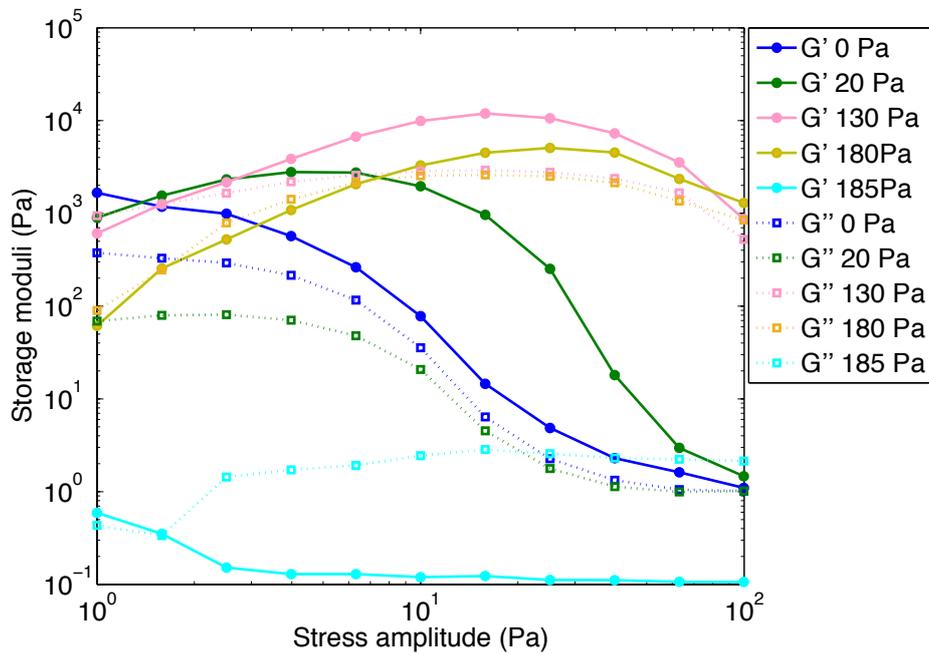


FIGURE 2.12: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte de ciment CE.

4.1.2 Évolution du comportement viscoélastique sous chargement en vitesse de cisaillement

L'ajout d'une rampe en contrainte n'impose pas forcément un écoulement si son amplitude est inférieure à la valeur du seuil. Dans cette partie, un état de déstructuration est appliqué aux pâtes de ciment en imposant un écoulement par l'intermédiaire d'une rampe en vitesse de cisaillement.

La figure 2.13 montre l'évolution des modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude d'oscillation et de la valeur de la rampe pour une pâte de ciment pure. L'ajout d'une rampe en taux de cisaillement (même très faible) entraîne une diminution de la valeur du module G' correspond au plateau LVE ainsi qu'une diminution de l'extension de ce dernier. Plus la valeur de la rampe est importante plus la valeur du module G' plateau LVE diminue. La rampe en taux de cisaillement impose une déstructuration de la pâte. Les forces de liaison entre les grains de ciments (pont de C-S-H ou forces colloïdales) sont en partie cassées par l'écoulement ce qui diminue le seuil de la pâte et donc les propriétés viscoélastiques. D'après Roussel et al [1] le réseau formé par les ponts de C-S-H est cassé à plus faible déformation que le réseau formé par les forces colloïdales. Il est possible de supposer que le plateau de viscoélasticité linéaire doit donc être la résultante du réseau percolé de grains liés par des forces colloïdales. Lorsque la valeur de la rampe est assez grande pour fournir une énergie suffisante aux grains pour surmonter ces forces colloïdales, alors la pâte est totalement déstructurée et la valeur du module G' chute de

plusieurs décades.

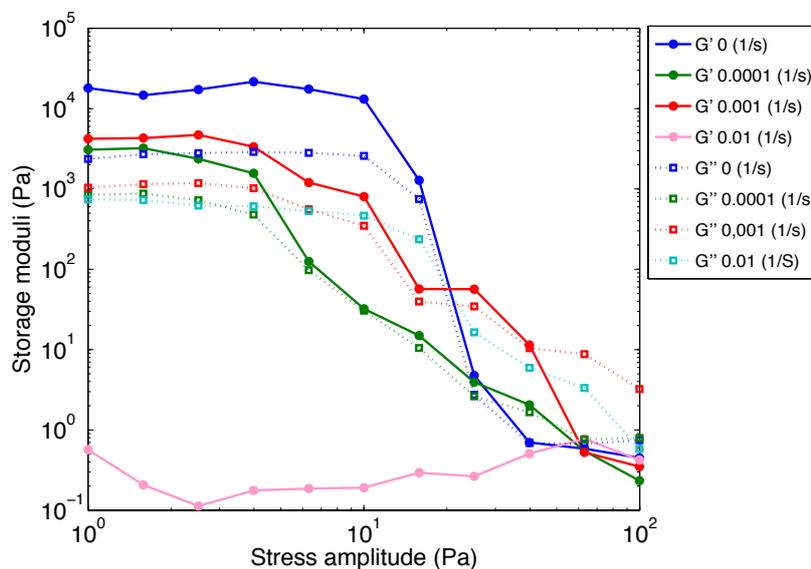


FIGURE 2.13: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe appliquée dans le cas d'une pâte de ciment pure.

La figure 2.14 montre l'évolution des propriétés viscoélastiques pour une pâte NC en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la valeur de la rampe. A faible amplitude, l'ajout d'une rampe en cisaillement induit une diminution de la valeur de G' . Lorsque l'amplitude d'oscillation augmente, on retrouve le même comportement que pour les rampes en contrainte c'est-à-dire que la valeur du module G' et l'extension du plateau LVE augmentent. Enfin, lorsque la rampe augmente encore (ici $0,01 \text{ s}^{-1}$), la microstructure est totalement cassée, le plateau LVE disparaît et la valeur du module G' diminue de plusieurs décades.

La figure 2.15, montre l'évolution des propriétés viscoélastiques pour une pâte de ciment CE en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la valeur de la rampe. Comme pour les autres pâtes de ciment étudiées, l'ajout de la rampe en taux de cisaillement diminue la valeur du module G' aux faibles amplitudes. Par contre, l'extension du plateau LVE augmente fortement avec l'ajout d'une rampe. Comme il a été indiquée précédemment le cisaillement pourrait induire la création de liens entre les molécules d'éther puis la création de ponts moléculaires entre les grains de ciment [5]. De plus, plus la valeur de la rampe augmente plus la valeur du module G' diminue ce qui est le reflet de la déstructuration de la pâte sous écoulement (probablement par des effet plastifiant [99]).

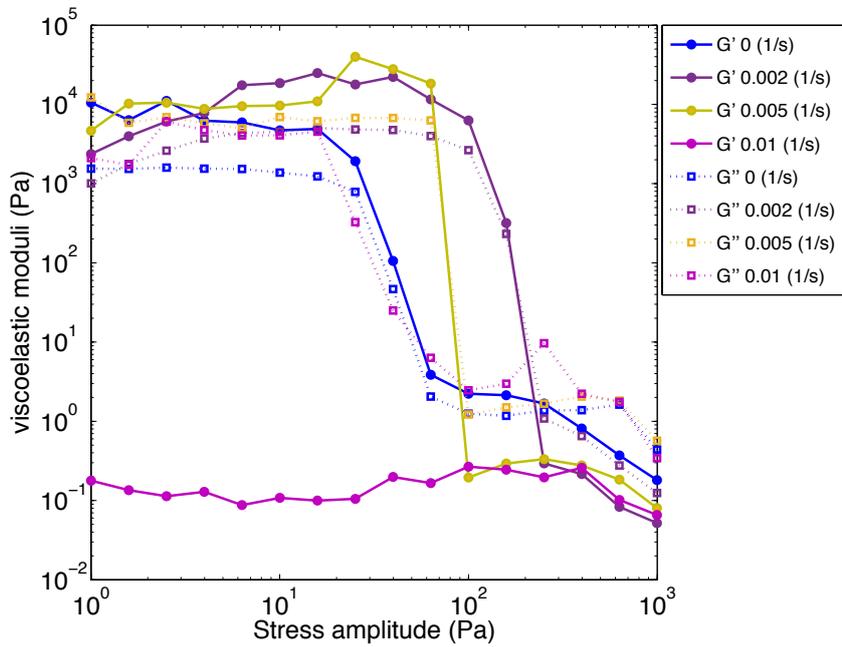


FIGURE 2.14: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte NC.

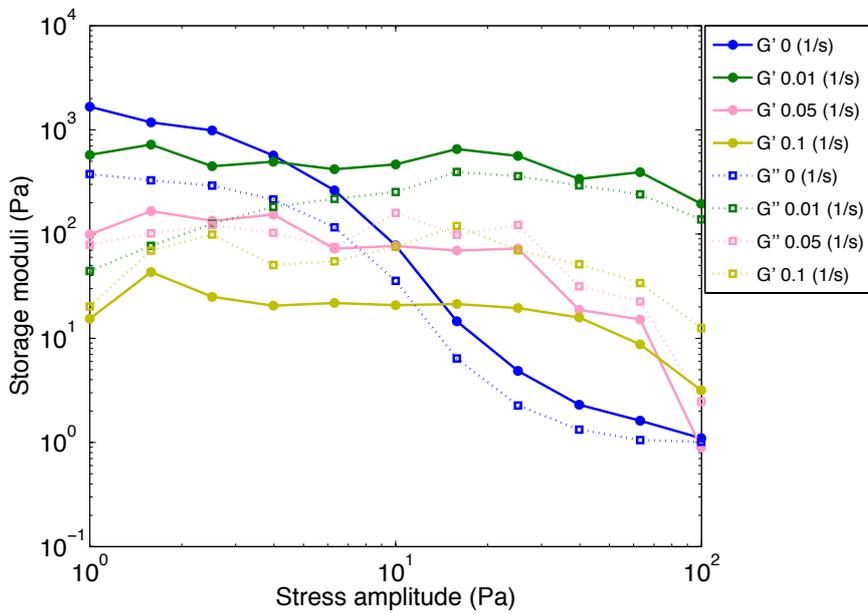


FIGURE 2.15: Évolution des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de l'amplitude de l'oscillation et de la rampe dans le cas d'une pâte CE.

4.2 Comportement transitoire des matériaux cimentaires sous sollicitation oscillatoire simple

Le comportement transitoire des pâtes de ciment sous chargement oscillatoire est ici étudié dans deux configurations : (i) au repos, on ne considère qu'un comportement oscillatoire pur ; (ii) sous contrainte.

4.2.1 Influence de l'amplitude de la sollicitation sur le comportement transitoire

Pour les trois matériaux, l'amplitude des oscillations est choisie de manière à revenir dans le domaine viscoélastique linéaire à la fin de la durée de l'essai. La figure 2.16 est un rappel de la partie précédente représentant l'évolution du module G' en fonction de l'amplitude pour les trois matériaux considérés. Pour tous les essais qui suivront, les amplitudes seront prises sur le plateau de viscoélasticité.

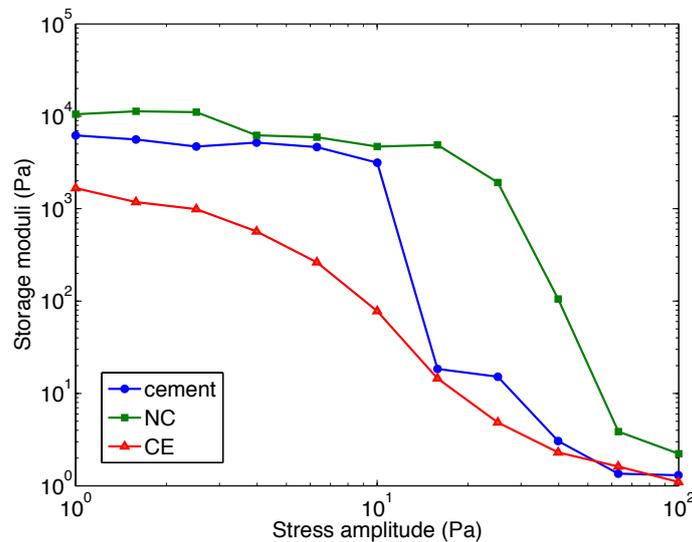


FIGURE 2.16: Évolution du module viscoélastique G' en fonction de l'amplitude de l'oscillation pour une pâte de ciment pure (carré) la pâte NC (carré) la pâte CE (triangle).

Dans un premier temps, afin de ne considérer l'influence de l'amplitude seule, la fréquence est fixée à 0,1 Hz pour toutes les mesures présentées dans cette partie. La figure 2.17 représente le signal d'entrée du couple appliqué à l'échantillon (ligne pointillée verte) et la réponse d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine). L'amplitude de la commande en contrainte est fixée à 10 Pa. Au cours des 80 premières secondes, l'amplitude de la réponse augmente au cours du temps. La microstructure de la pâte n'est donc pas totalement cassée pendant la phase de pré-cisaillement et elle continue à l'être au début de la période transitoire. Puis la compétition entre les phénomènes de restructuration et de déstructuration sous écoulement oscillatoire conduit à une diminution de l'amplitude de la réponse en déplacement.

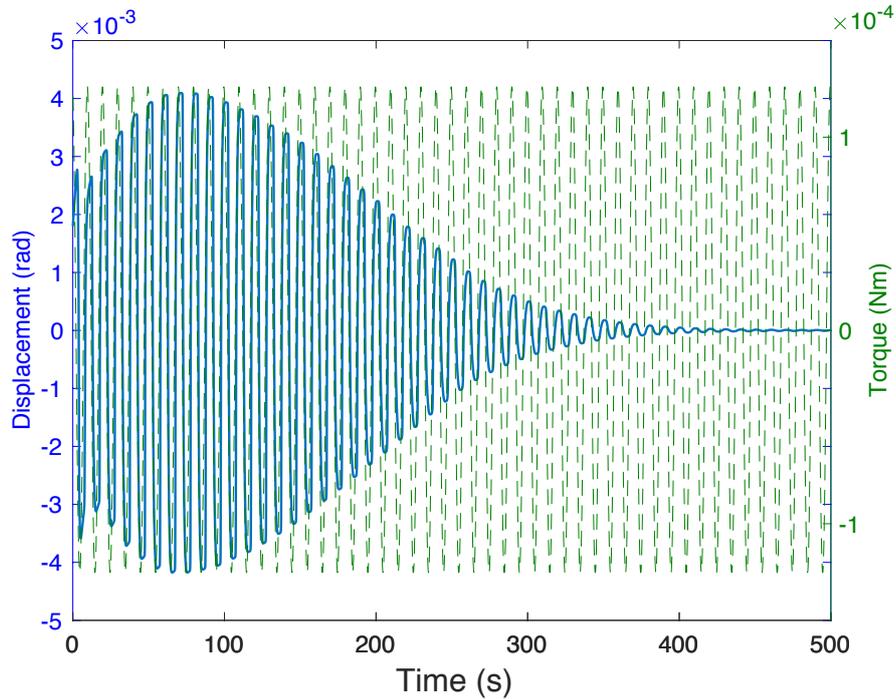


FIGURE 2.17: Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe pointillée représente le signal du couple d'entrée correspondant.

L'évolution transitoire du comportement peut être caractérisée de manière qualitative à l'aide des courbes L-B. La figure 2.18a représente les courbes L-B au début de la relaxation (autour de 100 secondes) après la phase de pré cisaillement (le sens de lecture est le sens anti horaire). La forme des courbes est loin d'être ellipsoïdale. Le comportement est donc fortement non-linéaire. Le comportement intra-cycle est quasi élastique lorsque le couple passe par zéro. Puis quand le couple augmente le comportement devient plastique écouissant. Au cours d'un cycle, quand le couple augmente, un plateau peut apparaître sur les courbes L-B. D'après Bribaum et al [130] qui a travaillé sur la rhéologie interfaciale aux grandes amplitudes, ce type de comportement pourrait être provoqué par un phénomène de localisation de l'écoulement.

La figure 2.18b représente les courbes L-B vers la fin de la relaxation (autour 500 s). Celles-ci ont une forme elliptique ce qui indique que le comportement devient viscoélastique linéaire en fin de relaxation. Toutefois l'axe de symétrie des ellipses tourne autour de l'axe du déplacement, cela signifie que le matériau continue à se rigidifier et donc à se (re)structurer. Néanmoins, il est possible de considérer que la vitesse de transition entre le comportement non-linéaire et linéaire peut donner une information sur la cinétique de restructuration de la pâte.

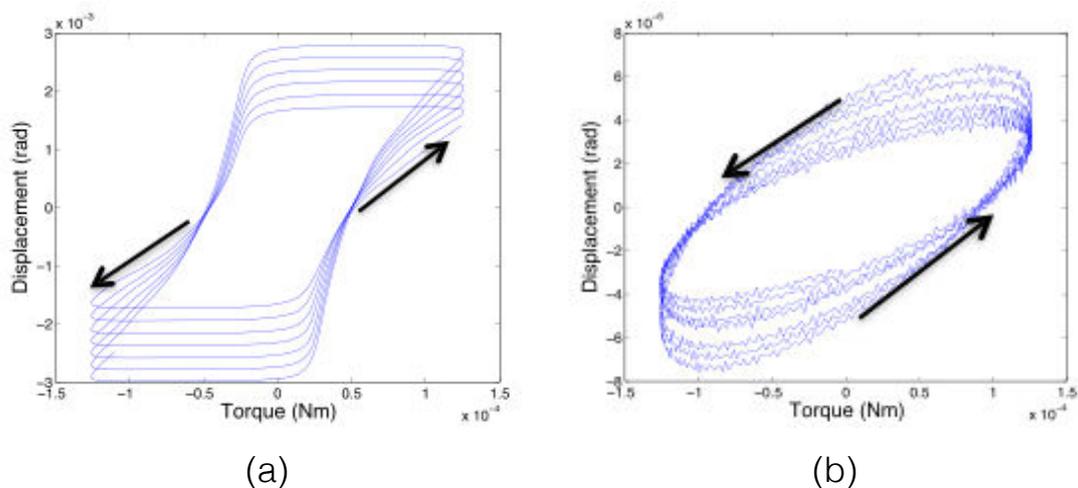


FIGURE 2.18: Evolution transitoire des courbes de Lissajous pour une pâte de ciment pure soumise à une amplitude d'oscillation de 10 Pa (a) comportement non-linéaire entre 100 et 150 s après la phase de pré-cisaillement (b) comportement LVE entre 500 et 550 s après le pré-cisaillement.

Le même essai est effectué pour une amplitude d'oscillation de 5 Pa (voir Figure 2.19). Dans ces conditions, nous n'observons plus de période au cours de laquelle l'amplitude de déplacement augmente. Cela peut être attribué au fait que l'amplitude de contrainte oscillante est plus faible. Le taux de cisaillement instantané induit au cours d'un cycle n'est pas assez important pour contrer la restructuration de la microstructure.

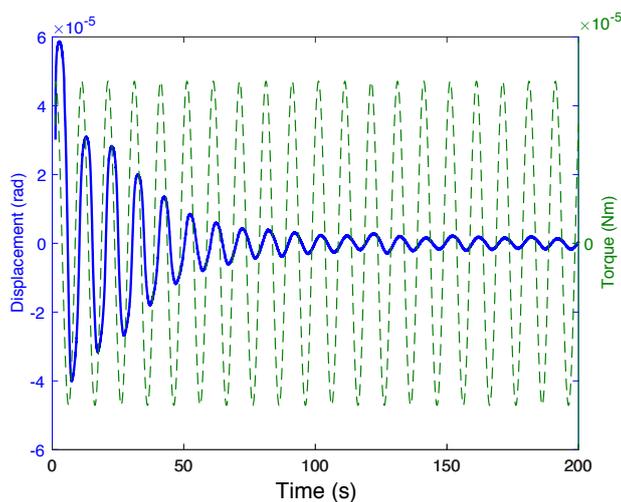


FIGURE 2.19: Contribution de la réponse en oscillation d'une pâte de ciment pure en terme de déplacement (courbe bleue) pour une amplitude d'oscillation de 5 Pa à une fréquence de 0,1 Hz. La courbe pointillée représente le signal du couple d'entrée correspondant.

La figure 2.20 montre l'évolution des courbes enveloppe (maxima de déplacements) en fonction du temps pour deux amplitudes différentes (5 et 10 Pa) dans le cas d'une pâte de ciment pure. L'interpolation des courbes enveloppe avec la fonction présentée ci-dessus (équation 2.1) est effectuée à l'aide de la méthode des moindres-carrés. Pour une amplitude de 5 Pa, le temps caractéristique de restructuration est de l'ordre de 26s tandis qu'il est 175s lorsque l'amplitude de la sollicitation est multipliée par deux. Comme on peut s'y attendre la cinétique de restructuration augmente lorsque l'amplitude des oscillations diminue. Ainsi le temps caractéristique, tel que déterminé par cette méthode (ajustement des maxima en utilisant l'équation 2.1), n'est pas une propriété purement matériau.

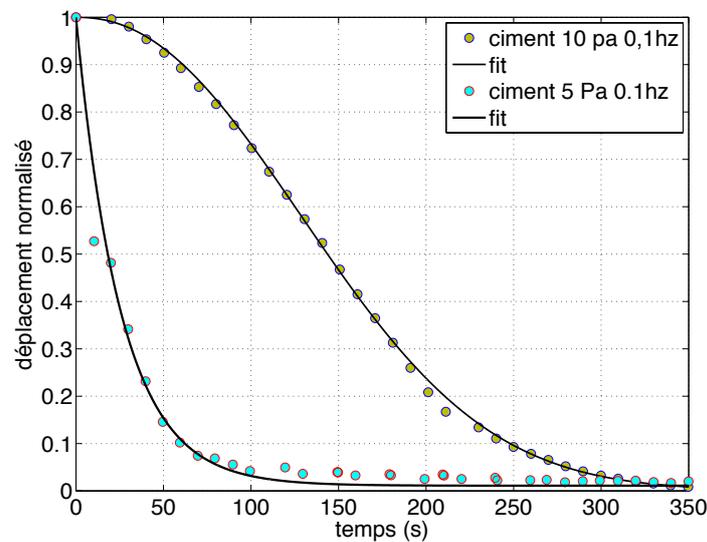


FIGURE 2.20: Evolution des courbes enveloppe normalisées en fonction du temps pour une pâte de ciment pure pour des amplitudes d'oscillation de 10 Pa et 5 Pa.

La cinétique de restructuration de la pâte de ciment peut aussi être suivie à l'aide des paramètres LAOS adimensionnels. La figure 2.21 montre l'évolution de la courbe enveloppe et du coefficient adimensionnel R en fonction du temps. Notons que l'évolution du paramètre LAOS est plus bruitée que la courbe enveloppe. Cela peut être la conséquence d'erreurs inhérente au traitement numérique du signal. Néanmoins, le phénomène de restructuration de la microstructure se traduit donc par une transition entre un comportement non-linéaire (comportement plastique sur un cycle) vers un comportement viscoélastique linéaire (R tend vers 0).

La figure 2.22(a) montre l'impact de l'addition de nano-argile (pâte NC) sur la relaxation en terme de déplacement (ligne pleine) pour une amplitude oscillatoire de 10 Pa. On observe une forte chute de l'amplitude de déplacement aux temps courts : l'argile augmente donc de manière significative la cinétique de restructuration. En effet, en utilisant la méthode basée sur l'évolution des maxima de déplacement, on peut estimer le temps caractéristique de relaxation à environ 5 s. Ces observations sont en accord avec les tra-

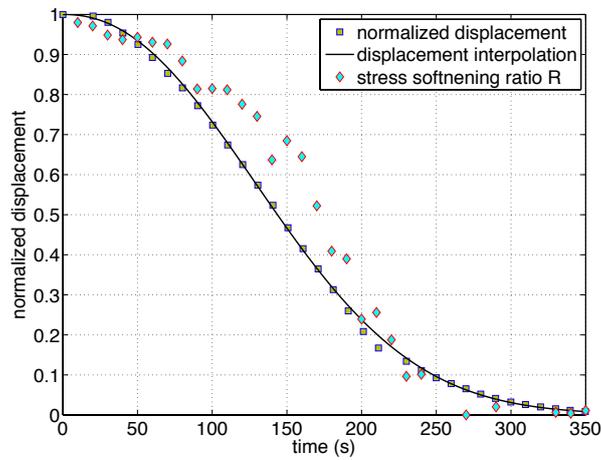


FIGURE 2.21: Comparaison entre les courbes enveloppe normalisées et l'évolution du coefficient adimensionnel R en fonction du temps dans le cas d'une pâte de ciment pure, pour une amplitude oscillatoire de 10 Pa et une fréquence de 0.1 Hz.

vaux de Kawashima et al [3]. Contrairement à la pâte de ciment pure, l'amplitude des déplacements commence à diminuer immédiatement après l'application des oscillations.

La figure 2.22(b) montre l'évolution des courbes L-B en cours de relaxation entre 50 et 100s après la phase de pré-cisaillement : leur forme est déjà elliptique et il n'y a plus de variation entre deux cycles successifs (pas de rotation en particulier).

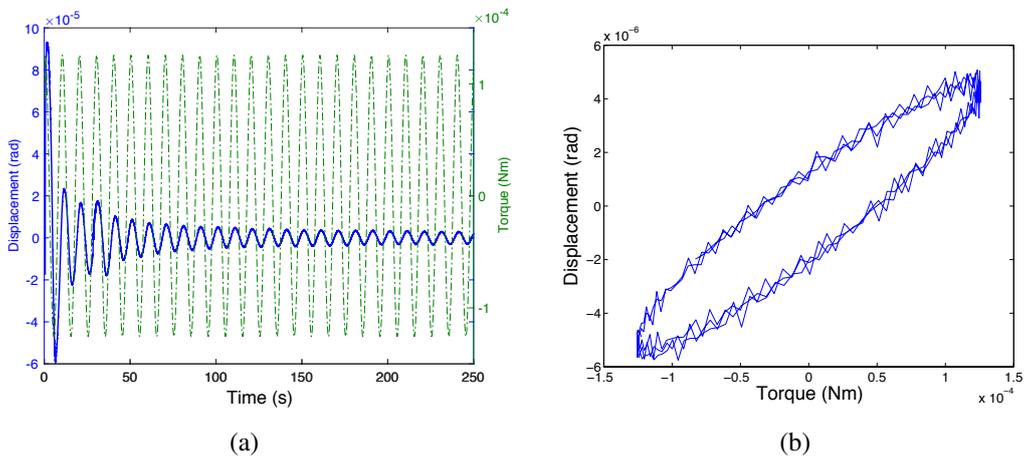


FIGURE 2.22: (a) réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé); (b) courbes L-B entre 50 et 100 s après la phase de pré-cisaillement.

Dans le cas des pâtes NC nous avons également considéré des amplitudes d'oscillation plus élevées. La réponse pour une amplitude en contrainte de 25 Pa est représentée

sur la figure 2.23(a). Comme pour la pâte de ciment, l'augmentation de l'amplitude de la sollicitation entraîne une augmentation initiale de l'amplitude du déplacement du matériau et retarde la restructuration de la pâte. La figure 2.23(b) montre l'évolution de la courbe enveloppe, de son interpolation et du coefficient R en fonction du temps. Pour une amplitude de 25 Pa le temps caractéristique de restructuration augmente de manière significative, il est de l'ordre 147 s. Comme pour la pâte de ciment pure, l'évolution du coefficient R suit la même tendance que la courbe enveloppe. Néanmoins, nous pouvons noter que la valeur initiale de R est inférieure à 1 ce qui traduit le fait que le niveau de déstructuration par le pré cisaillement en présence de l'argile est plus bas que pour du ciment pur.

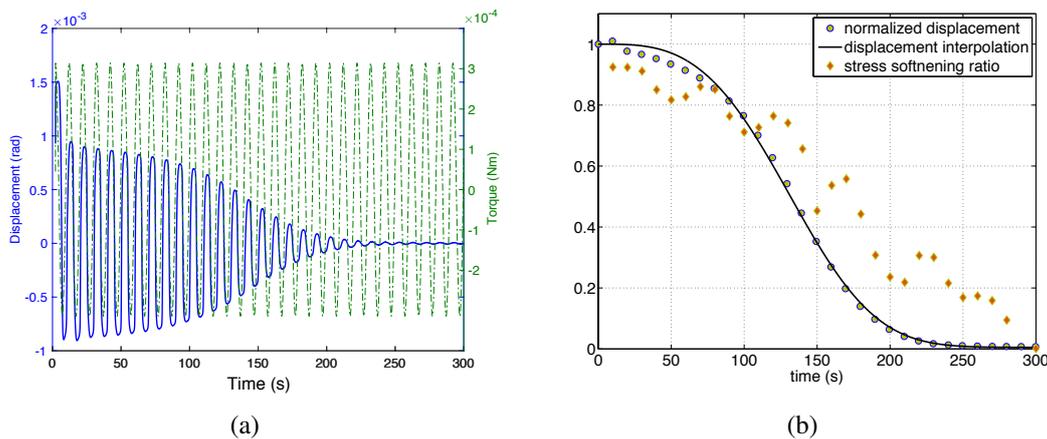


FIGURE 2.23: (a) réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée); (b) Évolution des maxima de déplacement en fonction du temps et la fonction d'interpolation correspondante.

Dans le cas de la pâte CE, la transition entre le régime non linéaire et linéaire est moins abrupte que dans le cas des formulations précédentes comme illustré sur la figure 2.28(a) dans le cas d'une amplitude oscillatoire de 3 Pa. Notons que les courbes L-B correspondantes représentées sur la figure 2.28(b) ne sont pas symétriques. Cela peut être la conséquence de l'augmentation de la viscosité de la solution interstitielle induite par l'ajout d'éther de cellulose.

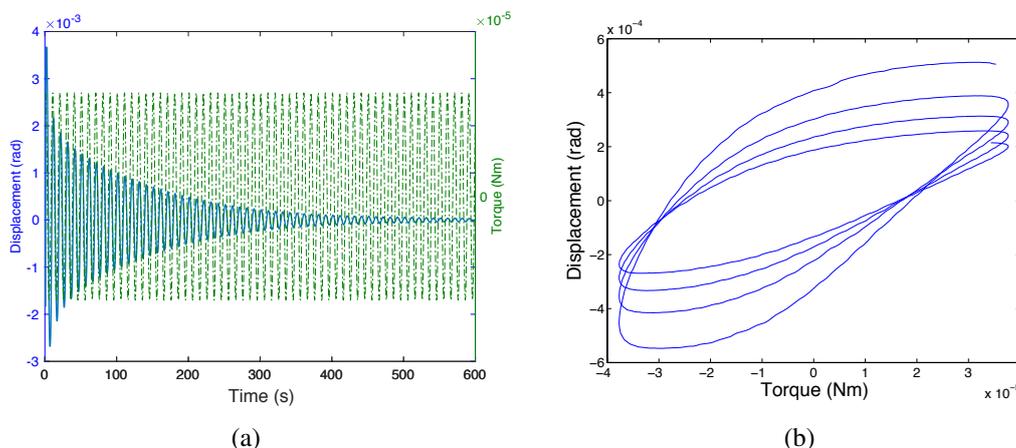


FIGURE 2.24: (a) Réponse de la pâte NC en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée); (b) Courbes L-B entre 50 et 100 s après la phase de pré cisaillement.

Il a été montré dans la littérature que lorsque des agents viscosants sont ajoutés dans un matériau cimentaire, la cinétique de restructuration est gouvernée par deux temps de relaxation différents, le premier étant lié au réseau colloïdal et le second au polymère [131]. Cela devrait être le cas dans des pâtes EC. Pour estimer les deux temps caractéristiques on peut modéliser l'évolution du coefficient R par une double relaxation exponentielle :

$$D = D_{\infty}^g + (D_0^g - D_{\infty}^g) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_g}\right)^{r^g}\right) + D_{\infty}^p + (D_0^p - D_{\infty}^p) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{r^p}\right) \quad (2.5)$$

La figure 2.25 montre la courbe enveloppe, son interpolation à l'aide d'une double exponentielle ainsi que l'évolution temporelle du coefficient adimensionnel R. Le meilleur ajustement de courbe enveloppe avec la fonction double exponentielle permet de déterminer un temps caractéristique court d'environ 4 secondes (qui est celui correspondant au réarrangement de la microstructure colloïdale) et un temps long d'environ 178 secondes lié aux réarrangements des chaînes d'éther de cellulose. Le temps caractéristique court ne peut être déduit à partir de l'évolution du coefficient R car il est inférieur à la période de calcul du coefficient. Par ailleurs les premières valeurs de R calculées ne sont que d'environ 0,4. Il est possible de faire deux hypothèse quand à cette observation : (i) soit le fait que le matériaux s'est déjà restructuré au cours du premier cycle et que la fréquence de calcul est trop faible pour capter le comportement initial (ii) soit que le palier de pré-cisaillement ne permet pas de casser totalement la microstructure. Dans tous les cas le processus de restructuration se traduit également par un changement de comportement macroscopique (R tend vers zéro).

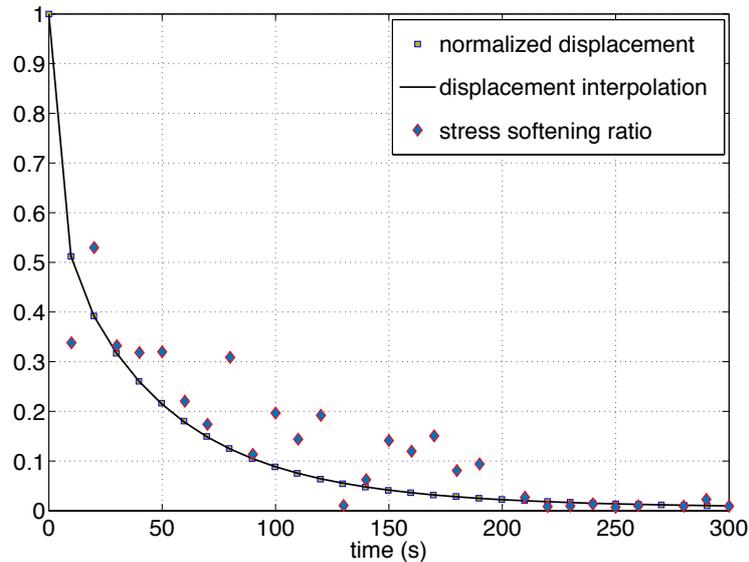


FIGURE 2.25: Évolution de la courbe enveloppe et du coefficient R en fonction du temps et la fonction d'interpolation correspondante.

4.2.2 Influence de la fréquence sur le comportement transitoire

Le comportement transitoire des matériaux étudiés est dépendant de l'histoire du cisaillement, donc de la vitesse de cisaillement. En outre, il a été montré, dans le premier chapitre, que le comportement LAOS est fortement dépendant de la fréquence : l'influence de la fréquence doit de ce fait aussi être considérée car, pour une amplitude donnée, celle-ci modifie le taux de cisaillement instantané au cours d'un cycle.

Pour chaque formulation, le même protocole que précédemment est appliqué pour des fréquences de 0,5 Hz et 1 Hz. La figure 2.26(a) montre l'évolution des maxima de déplacement dans le cas d'une pâte de ciment pure, pour une amplitude 5 Pa et pour des fréquences de 0,1 Hz, 0,5 Hz et 1 Hz. Le temps caractéristique de relaxation augmente en fonction de la fréquence : Il vaut 22 s à 0.1 Hz, 28 s à 0,5 Hz et 74 s à 1 Hz. En augmentant la fréquence, le matériau subit des taux de cisaillement instantanés plus importants, ce qui ralentit le processus de restructuration.

On retrouve cette dépendance du comportement transitoire en fonction de la fréquence à travers le paramètre adimensionnel R. Pour les trois fréquences considérées, la valeur initiale de R est d'environ 0,85 (cf 2.26(b)), ce qui indique que la microstructure n'est pas totalement détruite lors de la phase de pré-cisaillement. La cinétique de transition vers le régime linéaire augmente avec la fréquence ce qui corrobore les observations faites vis à vis des courbes enveloppes.

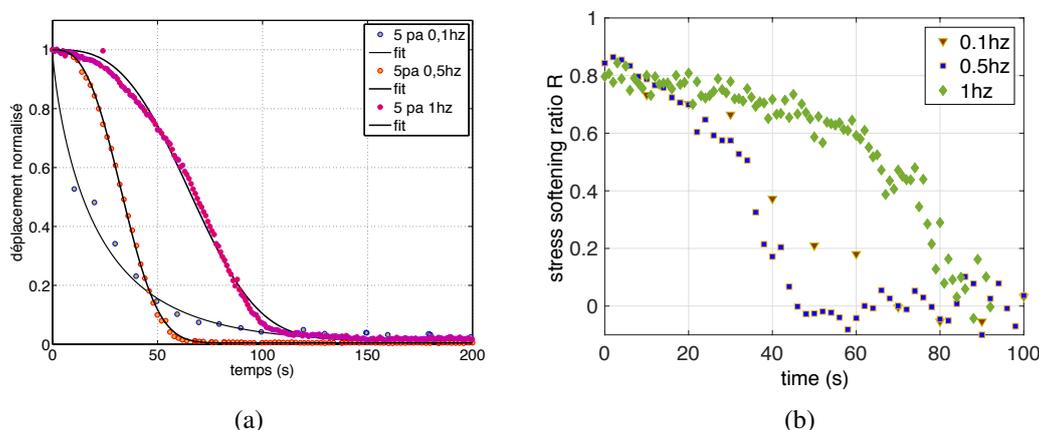


FIGURE 2.26: (a) Évolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte de ciment pure pour une amplitude oscillatoire de 5 Pa à 0,1 Hz, 0,5 Hz et 1 Hz ; (b) Évolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.

La figure 2.27(a) montre l'évolution des courbes enveloppes en fonction du temps pour la pâte avec argile pour une amplitude de 10 Pa et des fréquences de 0,1 Hz, 0,5 Hz et 1 Hz. Comme précédemment, l'augmentation de la fréquence entraîne une diminution de la vitesse de restructuration. Le temps caractéristique passe d'environ 5 s à 0,1 Hz et 0,5 Hz à 89 s à 1 Hz.

De même, le comportement transitoire peut être suivi à l'aide du coefficient R (voir Figure 2.27(b)). A faible fréquence, le comportement redevient viscoélastique linéaire au bout d'une dizaine de secondes. À 1 Hz, la transition vers le régime linéaire est plus abrupte (que par rapport à une pâte de ciment pure), ceci est la conséquence de l'ajout de nano particules d'argile.

La figure 2.28(a) représente la courbe enveloppe pour les trois fréquences considérées et une amplitude de 3 Pa dans le cas de la pâte contenant des éthers de cellulose. L'influence de la fréquence sur la vitesse de restructuration est nettement moins significative que pour les deux autres formulations considérées. Pour les trois fréquences considérées, on retrouve deux temps caractéristiques, un premier de l'ordre de quelques secondes et un second de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes (voir tableau 2.1) ci-dessous.

Fréquence	0.1hz	0.5hz	1hz
Temps caractéristique grains (s)	3,8	3,2	1
Temps caractéristique éther (s)	178	170	415

TABLE 2.1: Temps caractéristiques des pâtes CE en fonction de la fréquence

La fréquence ne semble pas avoir d'influence sur le premier temps caractéristique qui correspond au réarrangement des floes (particules) constituant la pâte. En revanche, le temps de relaxation lié à la dynamique des chaînes d'éther de cellulose augmente de manière plus importante à 1 Hz. Cela reste à interpréter.

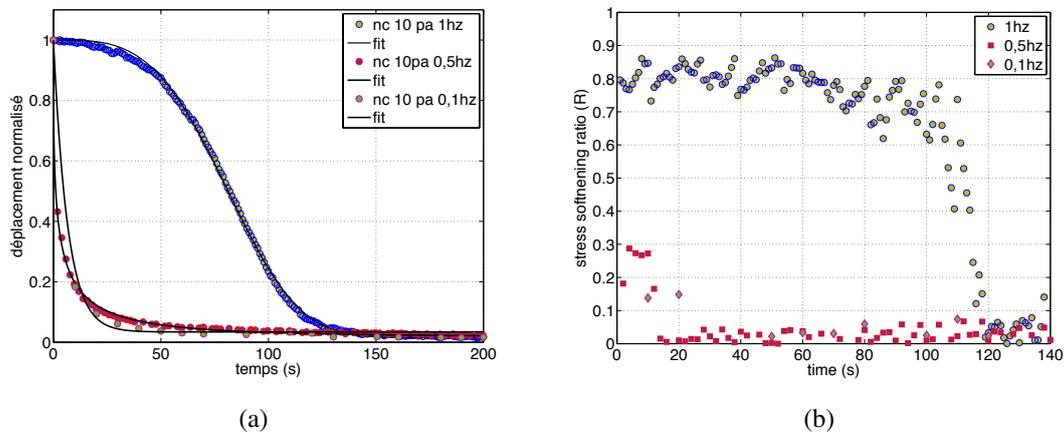


FIGURE 2.27: (a) Évolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte avec argile pour une amplitude oscillatoire de 10 Pa à 0.1 Hz, 0.5 Hz et 1 Hz. (b) Évolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.

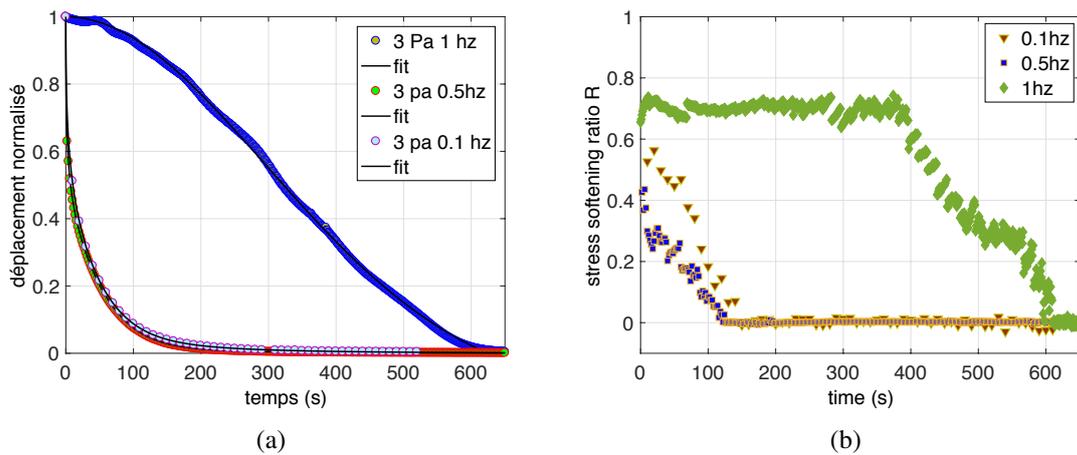


FIGURE 2.28: (a) Evolution des courbes enveloppe en fonction du temps pour une pâte avec CE pour une amplitude oscillatoire de 3 Pa à 0.1 Hz, 0.5 Hz et 1 Hz. (b) Evolution du coefficient adimensionnel R pour les mêmes paramètres d'entrée.

4.3 Comportement transitoire des pâtes cimentaires sous oscillation et chargement constant

4.3.1 Détermination du seuil d'écoulement par des essais de fluage

Dans la pratique les matériaux cimentaires sont souvent soumis à une charge en contrainte, par exemple leur propre poids. Ainsi si l'on s'intéresse à la restructuration après un cisaillement il est pertinent d'appliquer, en plus des oscillations servant à étudier la

cinétique de restructuration, une rampe de contrainte. Pour savoir si la rampe appliquée est au dessus ou en dessous du seuil, celui-ci est préalablement déterminé à partir d'essais de fluage simples.

La figure 2.29 représente l'évolution du taux de cisaillement (après pré-cisaillement) pour différentes contraintes appliquées dans le cas des trois formulations considérées. Lorsque le taux de cisaillement tend vers une valeur non nulle cela signifie que la contrainte appliquée est supérieure au seuil. D'après ces résultats, le seuil d'écoulement de la pâte de ciment pure est compris entre 80 et 90 Pa. Pour la pâte NC, le seuil est compris entre 200 et 250 Pa. la présence de l'éther de cellulose ralentit de manière significative la chute du taux de cisaillement. Le seuil mesuré selon cette méthode est du même ordre que celui de la pâte de ciment pure.

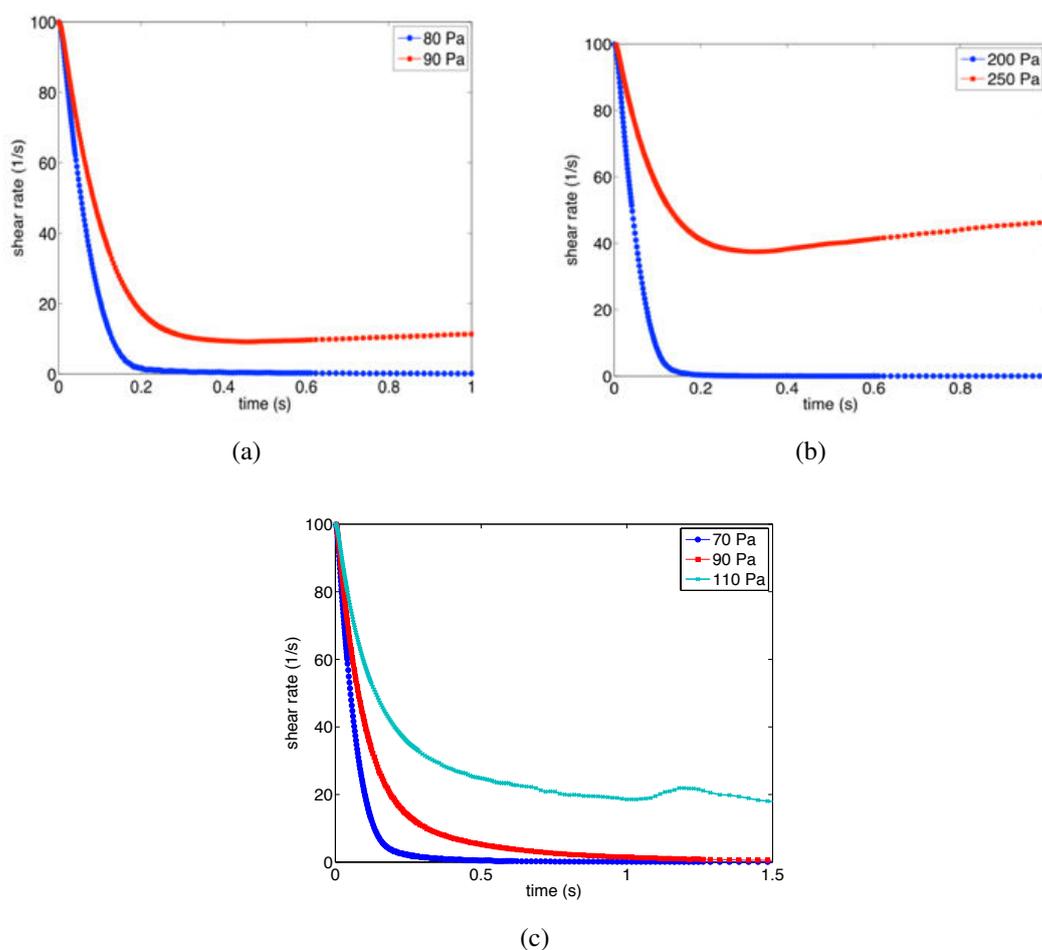


FIGURE 2.29: décroissance du taux de cisaillement en fonction du temps pour des essais de fluage ; (a) pour une pâte de ciment ; (b) pour la pâte NC ; (c) pour la pâte CE.

4.3.2 Influence d'une rampe en contrainte sur la cinétique de reconstruction

Comme précédemment, l'amplitude des oscillations est toujours choisie de façon à revenir dans le domaine viscoélastique linéaire à la fin de l'essai. Dans un premier temps, la cinétique de restructuration de la pâte de ciment pure est considérée pour plusieurs amplitudes de rampes en contrainte.

La figure 2.30(a) représente l'évolution de la réponse en déplacement pour une rampe de 10 Pa et une amplitude d'oscillation de 10 Pa. L'amplitude de la réponse en déplacement décroît rapidement en fonction du temps. L'ajout de la rampe accélère la cinétique de restructuration de la pâte : le temps caractéristique de restructuration n'est plus que de 17,8 s (à comparer avec celui sans rampe). La figure 2.30(b) représente les courbes L-B, 200 s après la fin du pré-cisaillement, le comportement est viscoélastique linéaire. Contrairement aux tests sans rampe (voir ci-dessus), il n'y a pas d'évolution des courbes L-B d'un cycle à l'autre.

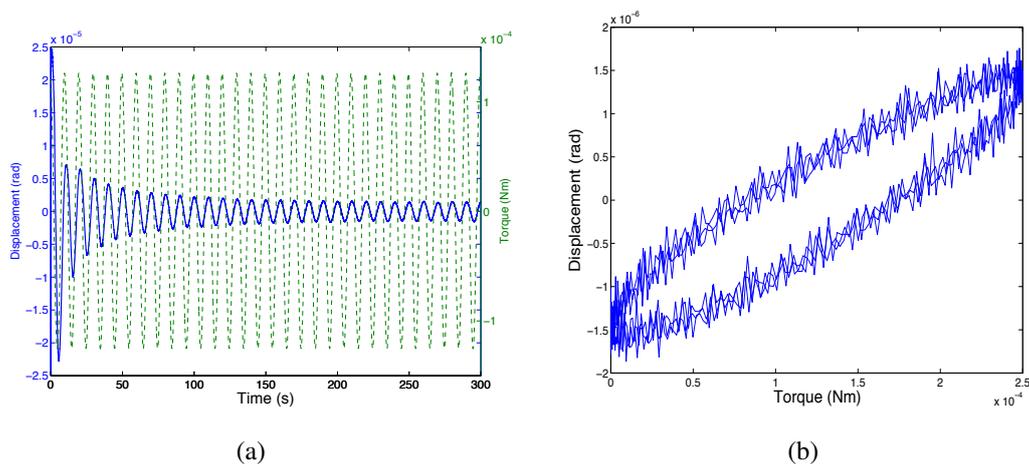


FIGURE 2.30: (a) réponse de la pâte de ciment pure en déplacement pour une amplitude d'oscillation de 10 Pa et une rampe de 10 Pa ainsi que le couple d'entrée correspondant ; (b) courbes L-B 200 secondes après la phase de pré cisaillement.

Nous avons vu que l'ajout d'une rampe en contrainte entraine une augmentation de la valeur du module G' et de l'extension du plateau LVE. De même, dans le régime transitoire, la présence d'une rampe semble accélérer et renforcer le processus de restructuration de la pâte.

La réponse du matériau pour la même rampe mais avec une plus grande amplitude d'oscillation (15 Pa) est représentée sur la figure 2.31(a). Le matériau continue de se déstructurer après l'arrêt du pré-cisaillement. La cinétique de restructuration diminue de manière significative lorsque l'on passe d'une amplitude de 10 Pa à 15 Pa. À partir de la courbe enveloppe et l'évolution du coefficient adimensionnel R (figure 2.31(b)), on détermine un temps caractéristique de la restructuration de l'ordre de 120 s.

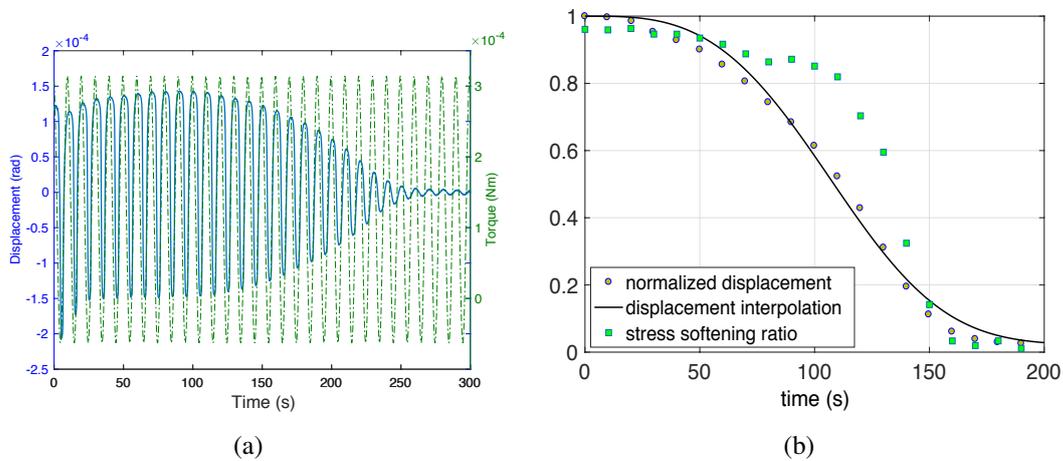


FIGURE 2.31: (a) Réponse de la pâte de ciment pure en déplacement (ligne pleine) et le couple d’entrée correspondant (ligne pointillé) pour une rampe de 10 Pa et une amplitude d’oscillation de 15 Pa. (b) Evolution de la courbe enveloppe, son interpolation et du coefficient R en fonction du temps.

Notons que dans le régime transitoire, la forme des courbes L-B n’est plus symétrique par rapport à l’axe des déplacements. En effet, la valeur moyenne du couple n’est plus égale à zéro en présence d’une rampe. Néanmoins, comme le montre la figure 2.32, lorsque le matériau retourne dans le domaine linéaire les courbes L-B ont une forme elliptique et n’évolue plus d’un cycle à l’autre. La microstructure n’évolue plus au cours du temps.

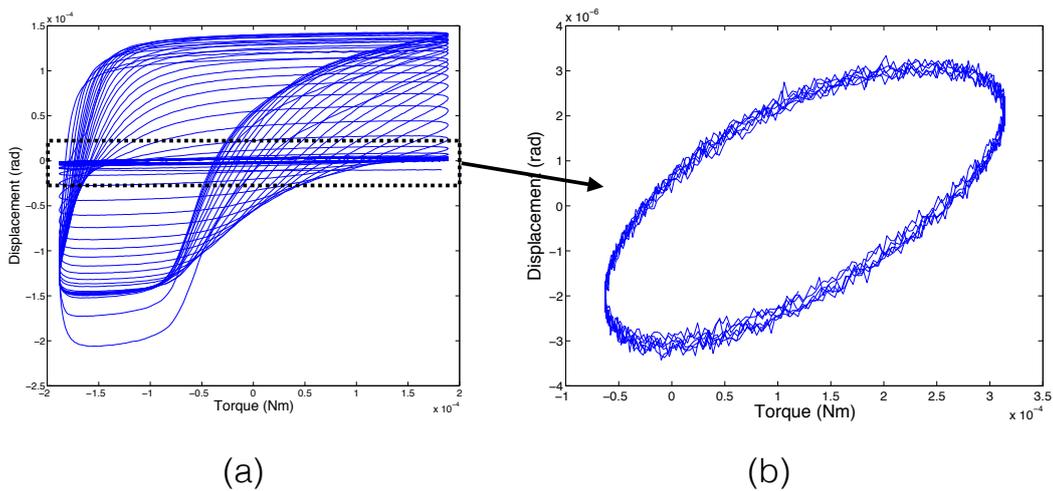


FIGURE 2.32: (a) évolution transitoire des courbes L-B pour une pâte de ciment pure soumise à des oscillations d’amplitude 15 Pa et une rampe de 10 Pa.(b) Zoom autour des faibles amplitudes de déplacement.

Il existe ainsi une différence *qualitative* (en dehors du fait que les amplitudes d'oscillations sont légèrement différentes) entre les deux situations précédentes. Cela peut être attribué au fait que lorsque l'amplitude de la rampe est supérieure à celle des oscillations, le couple résultant reste positif sur toute la durée de la mesure (voir figure 2.33(a)), alors que dans le cas contraire le couple change de signe en cours de cyclage (figure 2.33(b)). Dans la première situation l'écoulement induit par la contrainte appliquée est toujours dans même sens, tandis que dans la deuxième configuration l'écoulement change de sens au cours de chaque cycle. Il est à noter qu'on est dans le domaine non-linéaire au début de l'essai. En partant d'un échantillon déstructuré par le pré-cisaillement la contrainte de cisaillement appliquée (oscillations + rampe) peut aussi bien éloigner les particules les unes par rapport aux autres (donc déstructurer) que les rapprocher (structurer).

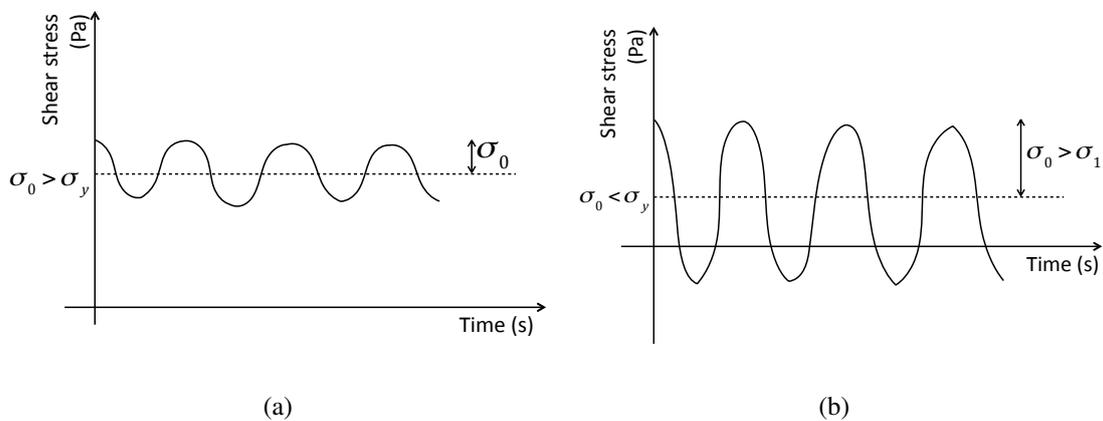


FIGURE 2.33: Schéma de la commande en contrainte en fonction du temps. (a) Amplitude de la contrainte résultante pour une rampe supérieure à celle des oscillations. (b) Amplitude globale de la contrainte pour de une rampe inférieure à celle des oscillations.

Afin de confirmer le fait que le comportement transitoire dépend plus de l'inversion de l'écoulement que de l'amplitude totale (rampe + oscillation) du signal d'entrée, trois essais ont été effectués sur une pâte de ciment en faisant varier les paramètres d'entrées mais en gardant la même amplitude maximum. La figure 2.34 montre l'évolution des courbes enveloppes de la pâte de ciment dans les trois configurations considérées : plus l'amplitude des oscillations diminue (par rapport à la rampe) et plus le matériau se restructure rapidement. Néanmoins, nous considérons ici des valeurs de rampe inférieures au seuil d'écoulement de la pâte.

Une rampe supérieure au seuil d'écoulement (ici 100 Pa) est appliquée dans le cas d'une pâte de ciment pure. La figure 2.35(a) montre la réponse du matériau en déplacement. L'amplitude du déplacement augmente au cours du temps avant d'atteindre un certain équilibre. Le taux de cisaillement équivalent (résultant de la rampe et des oscillations) devrait dépasser celui appliqué lors du pré-cisaillement : l'échantillon continue donc dans un premier temps à se déstructurer. Par ailleurs, la forme des courbes L-B

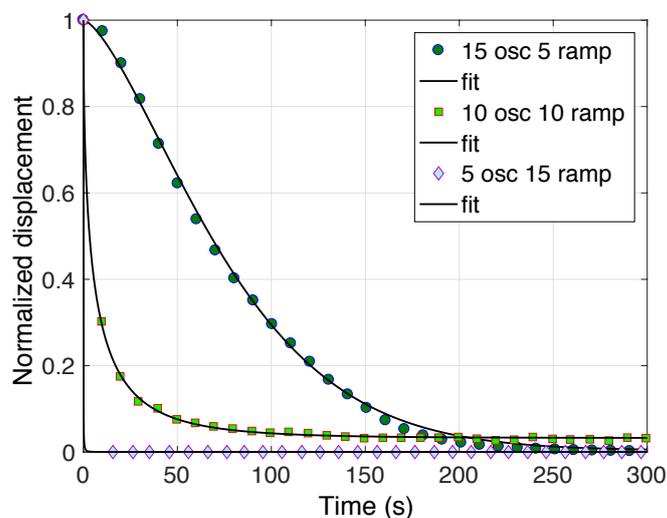


FIGURE 2.34: Comportement transitoire d’une pâte de ciment pour trois jeux de données différents tout en gardant l’amplitude la même amplitude maximum : oscillation de 5, 10 et 15Pa et rampe de 15, 10 et 5 Pa.

est proche d’un cercle ce qui signifie que le comportement est essentiellement visqueux (figure 2.35(b)).

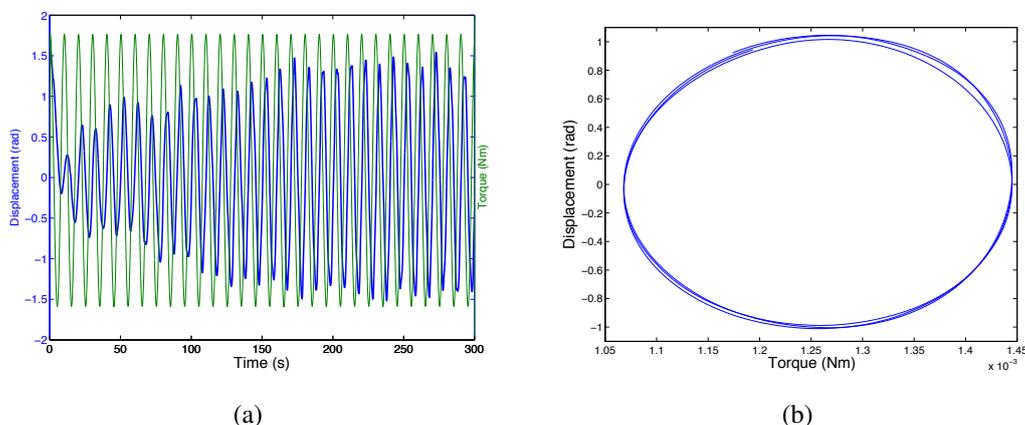


FIGURE 2.35: (a) réponse de la pâte de ciment pure en terme de déplacement (courbe bleue) et le couple d’entrée correspondant (courbe verte) pour une rampe de 100 Pa et des oscillations de 15 Pa; (b) courbes L-B entre 400 et 430 secondes (à l’équilibre) après la phase de pré cisaillement.

La figure 2.36 montre l’évolution de la réponse en déplacement de la pâte NC dans le cas d’une rampe de 100 Pa et d’amplitude d’oscillation de 25 Pa. Le comportement du matériau devient linéaire après seulement deux cycles de mesure. Cette observation confirme les observations précédentes avec la pâte de ciment pure. Le processus de restructuration

est accéléré sous contrainte (tant que l'on reste au dessous du seuil).

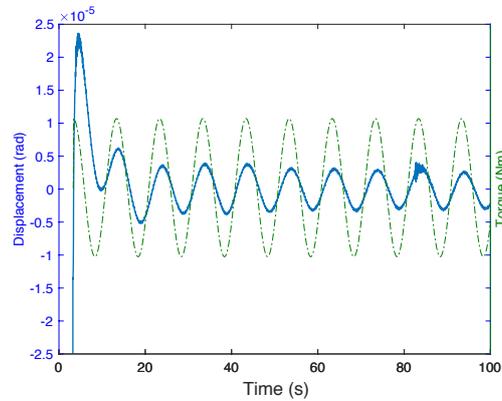


FIGURE 2.36: Réponse de la pâte NC en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 100 Pa et des oscillations d'amplitude 25 Pa.

Comme dans le cas d'une pâte de ciment pure, lorsque la valeur de la rampe est supérieure au seuil d'écoulement, alors la cinétique de déstructuration induite par le cisaillement est trop importante et l'amplitude du déplacement augmente initialement avant d'atteindre un écoulement d'équilibre (figure 2.37).

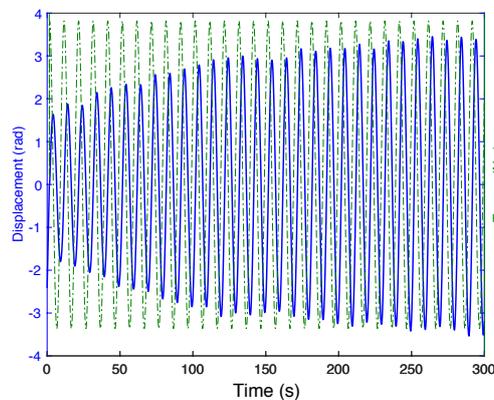


FIGURE 2.37: Réponse de la pâte NC en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 300 Pa et des oscillations de 25 Pa d'amplitude.

La cinétique de restructuration augmente également avec l'addition d'une rampe en contrainte dans le cas d'une pâte CE (figure 2.38(a)). L'interpolation des maximum (voir figure 2.38(b)) de déplacement par une double exponentielle permet de retrouver un temps caractéristique court (correspondant aux réarrangement des particules) de l'ordre de 4 s et un temps caractéristique long (correspondant au temps de relaxation des chaînes d'éther)

de l'ordre 34 secondes. L'ajout de la rampe accélère le processus d'agrégation des molécules d'éther qui contribue à augmenter sensiblement la viscosité de la solution interstitielle. Ainsi, après une forte décroissance initiale, le matériau évolue très lentement.

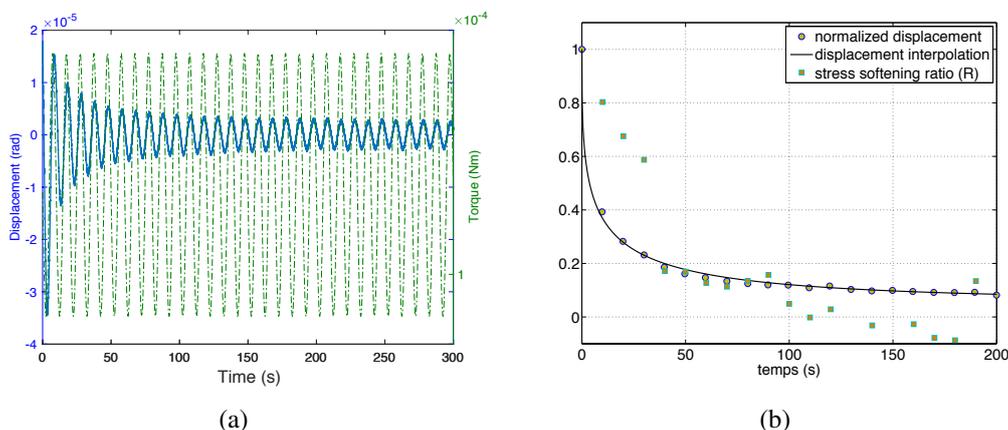


FIGURE 2.38: (a) Réponse de la pâte CE en déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne en pointillé) pour une rampe de 10 Pa et des oscillations d'amplitude de 3 Pa; (b) évolution de la courbe enveloppe, la fonction d'interpolation correspondante et du coefficient R en fonction du temps.

De même que pour les deux autres pâtes de ciment, lorsque la rampe est supérieure au seuil d'écoulement, l'amplitude du déplacement augmente au début de l'essai, puis aucune restructuration ne se produit au cours de la durée de l'essai.

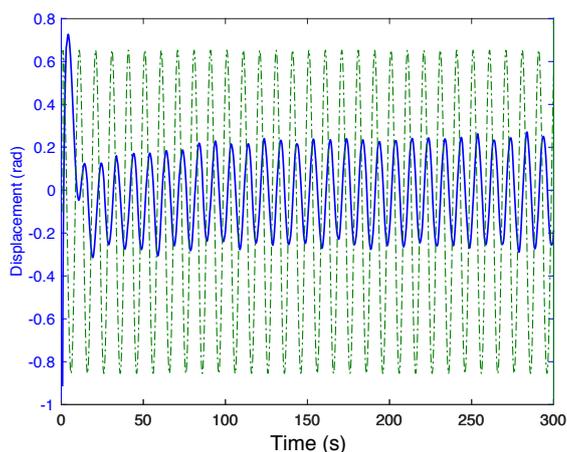


FIGURE 2.39: (a) réponse de la pâte CE en terme de déplacement (ligne pleine) et le couple d'entrée correspondant (ligne pointillée) pour une rampe de 150 Pa et des oscillations de 3 Pa

5 Conclusion

Le nouveau protocole utilisé dans ce chapitre permet de caractériser la restructuration d'une pâte de ciment au repos, sous contrainte ou sous écoulement. L'évolution transitoire peut être étudiée de manière qualitative à l'aide des courbes de Lissajous et de manière quantitative en interpolant la courbe enveloppe du signal de réponse. Il est ainsi possible d'extraire un ou deux temps caractéristiques de restructuration en fonction des additifs. De plus, une information supplémentaire peut être extraite de ces essais : en effet, l'évolution du comportement de la microstructure peut être quantifiée à l'aide du coefficient adimensionnel R . Pour les trois pâtes de ciment considérées, l'ajout d'une rampe en contrainte inférieure au seuil accélère le processus de restructuration. La durée des essais a été fixée afin d'étudier l'évolution transitoire de la pâte mais il est possible de l'augmenter. Ainsi, après la partie transitoire, l'évolution de la microstructure par hydratation peut être suivie par l'intermédiaire des modules dynamiques G' et G'' . Une étude complémentaire en appliquant un effort vertical (perpendiculaire aux oscillations) mériterait d'être menée. En effet, une configuration de superposition perpendiculaire permettrait de quantifier l'influence du poids propre du matériau ou encore d'une couche supérieure (comme pour l'impression 3D) sur la restructuration.

Chapitre 3

Comportement de nano particules en suspension dans une solution interstitielle modèle de ciment

De part leur propriétés de surface, les nano-particules peuvent interagir facilement avec les grains de ciment et/ou les molécules d'additifs (par exemple les superplastifiants). Les nano-particules d'argile précédemment utilisées augmentent le seuil d'écoulement et la thixotropie des pâtes de ciment [3]. De même, les nano-particules de silice sont aussi connues pour augmenter le seuil d'écoulement des pâtes de ciment [9]. Comme elles présentent des propriétés physico-chimiques différentes, l'impact de celles-ci sur le comportement rhéologique ne résulte pas nécessairement des mêmes mécanismes. De fait, les origines physiques pouvant expliquer les modifications de comportement restent encore mal identifiées.

Dans le but d'améliorer la compréhension de ces phénomènes, nous étudierons le comportement des nano-particules en suspension dans un milieu modèle représentatif de celui d'un ciment. Deux solvants sont considérés dans cette étude : de l'eau déminéralisée (ED) afin d'étudier les particules dans un milieu neutre, et une solution interstitielle (SI) modèle de ciment. En outre, l'influence de l'addition d'un superplastifiant (SP) de type polycarboxylate éther est aussi prise en compte. En effet, ceux-ci peuvent très bien interagir avec les nano-particules [132] et ainsi modifier leur comportement.

Dans un premier temps, un état de l'art résume l'impact des nano-particules sur les propriétés rhéologique des matériaux cimentaires ainsi que les origines physique de leur comportement en suspension. Dans un deuxième temps, le travail expérimental effectué dans le cadre de cette étude est détaillé. Enfin une discussion est menée quant aux résultats obtenus.

1 Influence de nano-particules sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires

Deux types de nano-particules, communément utilisées dans le cas des matériaux cimentaires sont considérées : d'argile et de silice. Les nano-particules d'argile sont les mêmes que celles décrites précédemment. Leur impact sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires a déjà été détaillé dans les deux chapitres précédents.

Les nano-particules de silice sont principalement utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques au jeune âge et à long terme des matériaux à base de ciment. Néanmoins, il a été montré qu'elles modifient aussi les propriétés rhéologiques. En effet, à l'état frais, la nano-silice diminue l'ouvrabilité des matériaux à base ciment [133, 134, 135, 136]. L'ouvrabilité est une notion pratique englobant aussi bien le seuil d'écoulement que la viscosité. De ce fait, la demande en eau des matériaux (pour avoir une ouvrabilité acceptable) augmente fortement en présence de nanosilice. Par exemple Sneff et al [9] ont montré que l'addition de nano silice augmente le seuil d'écoulement d'un mortier tel que cela a été estimé par des essais d'étalement (cf figure 3.1).

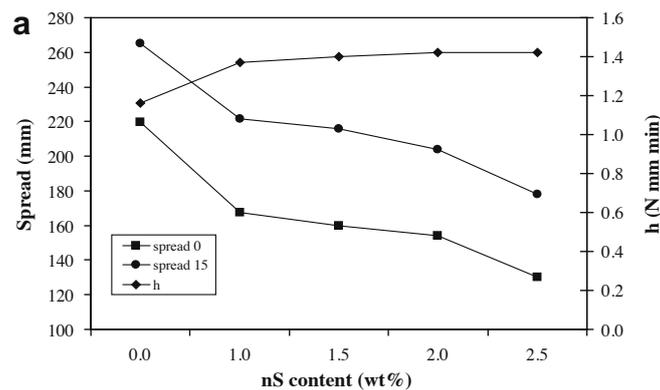


FIGURE 3.1: Diminution de l'étalement d'un béton en fonction du dosage en silice [9].

De surcroît, les nano-particules de silice sont de plus en plus utilisées pour optimiser la courbe granulométrique des bétons à hautes performances (BHP). Théoriquement l'ajout de particules plus fines que celles du ciment doit permettre d'obtenir une meilleure ouvrabilité du matériau. Néanmoins, plusieurs études [137, 138, 139] ont montré que pour obtenir des propriétés d'écoulement similaires à un BHP sans nano-silice, il faut augmenter le dosage en superplastifiant (SP). Par exemple, Quercia et al [135] double la quantité de SP (de type polycarboxylate éther) pour un ajout de 0,5% (en masse de ciment) de nano-silice.

De même, Berra [139] qui a étudié l'influence de nano-silice sous forme de slurry a montré que l'ajout de nano-silice augmente de manière significative le seuil d'écoulement d'une pâte de ciment. En conséquence pour diminuer ce dernier l'ajout de nano-silice nécessite un plus grand dosage en SP 3.2 (de type polyacrylique dans cette étude).

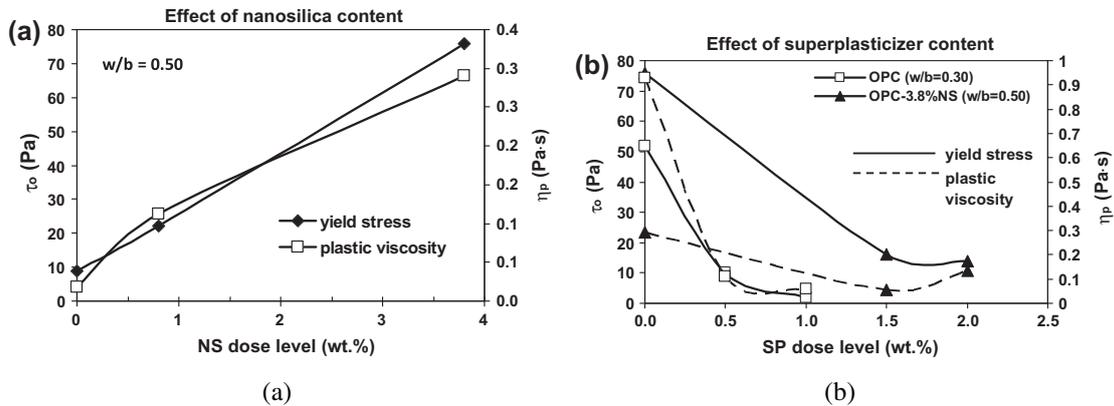


FIGURE 3.2: Évolution du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique d'un pâte de ciment en fonction (a) du dosage en nano silice sous forme de slurry (b) du dosage en superplastifiant

2 Interactions colloïdales

Les interactions colloïdales sont les interactions physiques régissant le comportement des suspensions composées de particules de taille inférieure au micron. La stabilité des suspensions composées de particules colloïdales dépend de plusieurs facteurs qui seront explicités. Cette partie bibliographique est tirée essentiellement de deux livres, celui de Philippe Coussot [140] et celui de Jan Mewis [141].

2.1 Les forces de mouvement

Les particules en suspension sont en mouvement permanent dans le solvant. Ce mouvement induit des collisions entre les différentes particules. Ce phénomène peut avoir une influence sur la stabilité des suspensions. En effet, nous verrons que suite aux collisions, les particules peuvent à la fois se repousser ou s'agréger.

2.1.1 Le mouvement Brownien

Le mouvement dit Brownien résulte des chocs aléatoires que subit la particule de la part des molécules du solvant. Celui-ci est indépendant de l'écoulement macroscopique auquel est soumis le fluide.

Dans un premier temps considérons que l'on se place dans un milieu dilué et qu'il n'y a pas d'interactions entre particules : sans cette configuration, une particule sera soumise à la gravité et à son mouvement Brownien. Les particules peuvent diffuser dans la suspension dans n'importe quelle direction sous l'effet du mouvement Brownien. Ces effets combinés provoquent une diffusion des particules entre les différentes couches de fluide. Ces dernières peuvent avoir un mouvement relatif les unes par rapport aux autres ce qui

induit une variation de vitesse des particules lorsqu'elles changent de couche et donc une dissipation d'énergie hydrodynamique.

Le mouvement Brownien est directement lié à la température. En effet, l'énergie cinétique fournie à une particule par les molécules du solvant dépend de la température du milieu dans lequel elle évolue. Ici, la température est fixée à 20°C pour tous les essais afin de rester dans les mêmes conditions. Notons que, dans le cas d'une suspension dense, le processus de diffusion est perturbé par la présence des autres particules. En effet, les potentiels d'interactions modifient la position relative de ces dernières à chaque instant.

2.1.2 Les forces hydrodynamiques

Les forces hydrodynamiques auxquelles sont soumises le fluide peuvent aussi avoir une influence sur le mouvement des particules et donc sur le comportement de la suspension colloïdale. Les forces hydrodynamiques regroupent les forces de dissipation visqueuse du fluide et les efforts convectifs. Elles dépendent fortement des effets provoqués par le système dans lequel est placé le fluide. Pour estimer l'importance des effets visqueux par rapport aux effets inertiels, le nombre de Reynolds Re_p est utilisé :

$$Re_p = \frac{\rho_p v d}{\eta_0} \quad (3.1)$$

Avec ρ_p la masse volumique de la particule, v la vitesse de la particule, d la dimension caractéristique du système et η_0 la viscosité du solvant.

- $Re_p \ll 1$ les forces visqueuses dominent
- $Re_p \gg 1$ les mouvements de convection dominant

Ici, dans les conditions de mesures fixées pour cette étude, on peut considérer que le nombre de Reynolds reste inférieur à 1 et que les forces hydrodynamiques sont principalement dominées par les effets visqueux.

2.2 Les forces d'interaction entre particules

Pour des particules en suspension dans l'eau de taille inférieure au micromètre l'influence de la gravité peut être négligée. Les interactions entre particules deviennent particulièrement importantes et peuvent dominer les effets dynamiques. Il existe deux principaux types de forces : les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. Il faut noter que ces interactions peuvent être perturbées par l'ajout de polymères dans le solvant.

2.2.1 Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals entre deux particules sont la conséquence des interactions entre les molécules constituant les deux particules. Cela comprend les interactions dipôle permanent / dipôle permanent (Keesom), dipôle induit / dipôle permanent (Debye) et

dipôle induit / dipôle induit (London). Les dipôles induits résultent des fluctuations de distribution de charges électriques autour des molécules. Le résultat de ces trois types d'interaction est une force qui est très généralement attractive entre les particules. Ces forces dépendent de plusieurs paramètres comme la forme des particules, leur nature, le fluide interstitiel, etc.

D'après les travaux de Hamaker (1937), il est possible de déterminer les solutions analytiques des équations électromagnétiques pour calculer le potentiel d'interaction entre deux particules dans des situations simples. Dans le cas de deux particules sphériques de rayon r_1 et r_2 séparées d'une distance h (petite par rapport aux tailles de particules) le potentiel de van der Waals (attractif) décroît comme l'inverse de la distance inter-particulaires et peut s'écrire :

$$\Phi_a = -\frac{Ar_1r_2}{6h(r_1+r_2)} \quad (3.2)$$

Avec A la constante de Hamaker et h la distance inter-particulaire. La constante A est typiquement de l'ordre de $10^{-21} - 10^{-19}$ température ambiante.

La force de van der Waals est de très courte portée (quelques nanomètres). Elle est toutefois de forte intensité à très faible distance entre particules (figure 3.3)

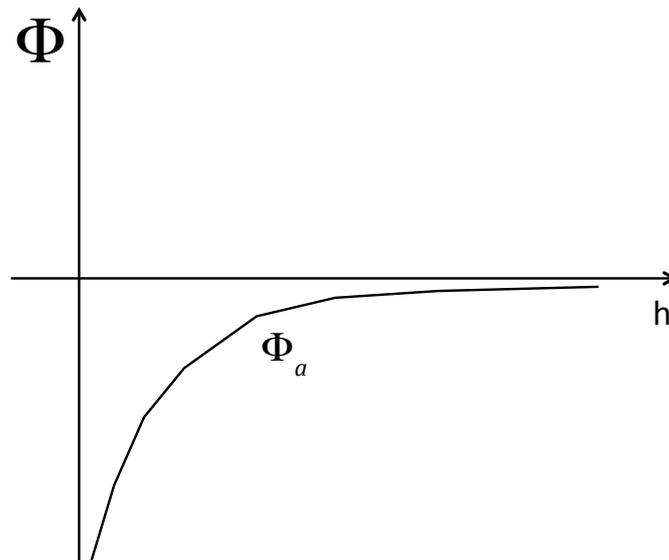


FIGURE 3.3: Allure du potentiel des forces de van des Waals en fonction de la distance inter particulaire.

2.2.2 Force de répulsion électrostatique (double couche)

Les particules colloïdales en suspension possèdent des charges de surface. Ces charges peuvent notamment provenir de la dissociation partielle des groupements chimiques (par exemple silanols dans le cas des silicates) en surface selon les propriétés physicochimiques du milieu aqueux. Dans grande majorité des cas les charges de surface des minéraux sont négatives. Les cations en solution vont donc avoir tendance à se concentrer près de la surface des particules (figure 3.4(a)). Un gradient de charges va donc se former près de la surface (figure 3.4(b)) : on parle alors de double couche électrique. Plus l'on s'éloigne de cette surface, plus la concentration des espèces ioniques devient homogène.

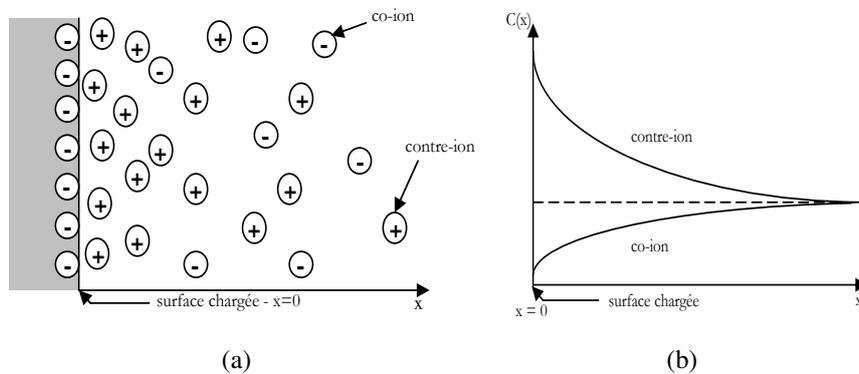


FIGURE 3.4: (a) vue schématique de la répartition des espèces ioniques au voisinage de la surface d'une particule colloïdale en suspension dans une solution aqueuse (b) Evolution de la concentration ionique au voisinage de la surface d'une particule.

À partir de la résolution des équations de Maxwell, il est possible de déterminer le potentiel d'interaction entre deux particules distantes de h résultant de ce gradient de concentration ionique :

$$\Phi_e = \epsilon_0 \Psi_0^2 r \exp(-\kappa h) \quad (3.3)$$

Avec ϵ_0 la constante diélectrique du milieu, Ψ_0 le potentiel de surface des particules et κ la longueur de Debye. Cette dernière correspond à l'épaisseur de la double couche électrique. Elle dépend du type et de la concentration des ions en solution (cf eq3.4). Finalement, la force électrostatique résultante de ce potentiel est une force répulsive.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{2ne^2z^2}{\epsilon_0kT}} \quad (3.4)$$

Avec n la concentration en ions de la solution, e la charge unitaire, z la valence des ions, k la constante de Boltzmann et T la température.

La longueur de Debye donne une estimation de la portée de la répulsion électrostatique (figure 3.5). On voit que lorsque la concentration ionique ou la valence des ions augmente, la longueur de Debye (portée de la répulsion électrostatique) diminue. On peut anticiper que cela va entraîner la floculation des particules sous l'effet des forces attractives de van der Waals. Ce qui devrait se passer dans une solution interstitielle de ciment. On y reviendra plus loin en détails.

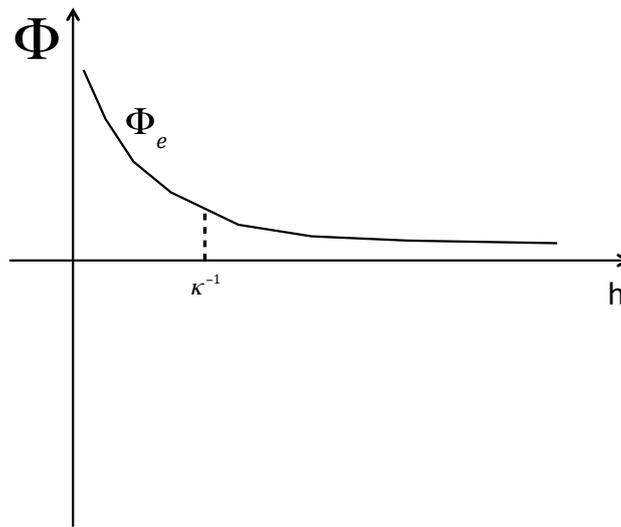


FIGURE 3.5: Potentiel électrostatique (répulsif) lié à la double couche ionique en fonction de la distance inter-particules, κ^{-1} est longueur de Debye (portée de la repulsion).

2.3 Stabilité des suspensions colloïdales

Si les interactions volumiques (gravité, hydrodynamique, etc.) sont ignorées, la stabilité d'une suspensions colloïdale est déterminée par la somme des deux interactions précédentes (van der Waals et électrostatique). Cela rentre dans le cadre de la théorie DLVO. L'allure du potentiel DLVO $\Phi_{tot} = \Phi_a + \Phi_e$ est représentée sur la figure 3.6. On peut distinguer cinq zones différentes :

- zone 1 : lorsque la distance tend vers zéro (échelle atomique), il y a impossibilité de recouvrement ce qui entraîne une forte répulsion stérique.
- zone 2 : premier puits de potentiel. Dans cette zone les forces de van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives ce qui provoque une agrégation forte des particules.
- zone 3 : barrière énergétique provoquée par les forces répulsives électrostatiques. Cette barrière empêche les particules de floculer.
- zone 4 : sous certaines conditions (notamment force ionique), un deuxième puits de potentiel peut exister.

— zone 5 : au delà d'une centaine de nanomètre les deux forces colloïdales (effets de surface) vont devenir négligeables par rapport aux forces de volume.

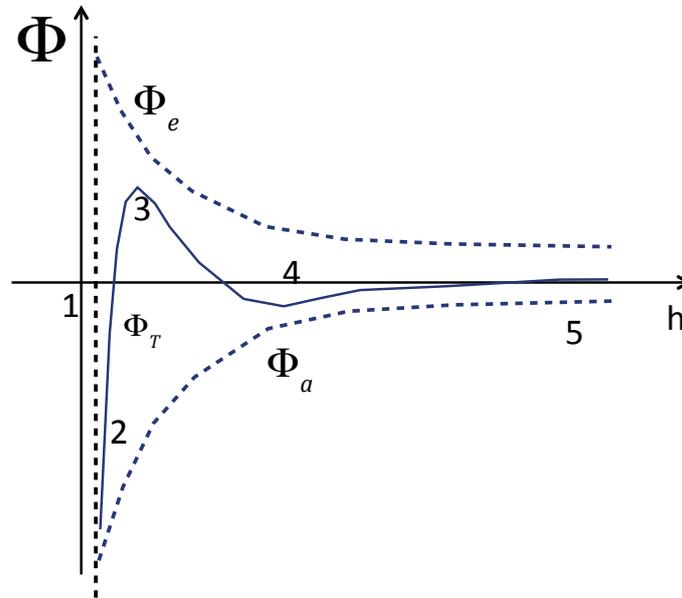


FIGURE 3.6: Potentiel total Φ_{tot} en fonction de la distance entre particules ; Φ_a potentiel de van des Waals ; Φ_e potentiel de répulsion électrostatique.

3 Comportement en suspension des nanoparticules utilisés dans le cas des matériaux cimentaires

Nous discuterons brièvement les deux cas qui nous intéressent ici, à savoir la nanosilice et les argiles (en particulier l'attapulgite). Nous rapporterons les résultats concernant l'impact des deux facteurs les plus pertinents dans le cas matériaux cimentaires : le pH et la force ionique.

3.1 Comportement rhéologique des argiles en suspension

3.1.1 Effet du pH sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'argile

Neaman et al [10, 102] ont étudié l'influence des propriétés physicochimiques du solvant sur le comportement rhéologique de suspensions de différents types de Palygorskite. Pour un pH neutre (pH = 7) la suspension suit le comportement d'un fluide à seuil rhéofluidifiant (figure 3.7). L'augmentation du pH entraîne une diminution significative de la viscosité apparente et le comportement de la suspension tend vers celui d'un fluide newtonien (figure 3.7).

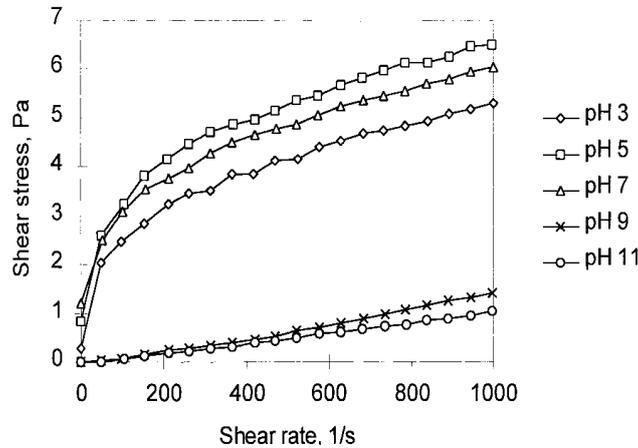


FIGURE 3.7: Courbes d'écoulement d'une suspension de palygorskite dosée à 3% en poids en fonction du pH.

Pour des pH basiques les particules de palygorskite tendent à se repousser car leurs surfaces sont fortement chargées négativement. Les particules ne sont plus agrégées dans le sens de la longueur et adoptent une orientation aléatoire (figure 3.8). Ce comportement est similaire à celui de la montmorillonite [142, 143].

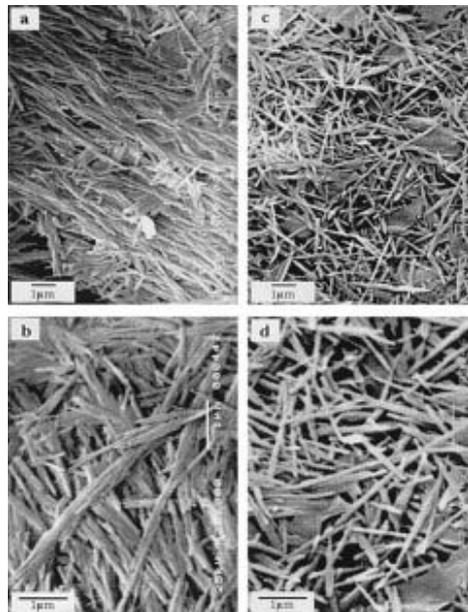


FIGURE 3.8: Photos de palygorskite présent au MEB. (a,b) pH=3, (c,d) pH=10 [10].

Toutefois, il est difficile de généraliser ce comportement car le comportement rhéologique dépend fortement des propriétés initiale de surface des particules d'argile, donc de leur provenance. De plus, l'influence du pH est fortement dépendante de la concentration massique en argile. En effet, plus la concentration est élevée et plus la distance

inter-particulaire se réduit, la transition entre un comportement de fluide à seuil vers un fluide newtonien se décale à plus fort pH [144, 145, 146].

3.1.2 Effet de la force ionique sur le comportement rhéologique

Neaman et al [10, 102] ont également considéré l'influence de la force ionique sur la rhéologie. En milieu acide ou neutre, l'addition d'une faible concentration en ions tend à faire augmenter les valeurs de seuil et de viscosité plastique. Au contraire, au delà d'une valeur de pH=9, il faut une concentration en ions beaucoup plus importante pour contrecarrer les effets du pH. Nous verrons dans une autre partie que la solution interstitielle modèle de ciment utilisée dans cette étude à une concentration ionique totale très élevée d'environ 0,15 mol/L. Elle peut donc contrecarrer les effets du pH.

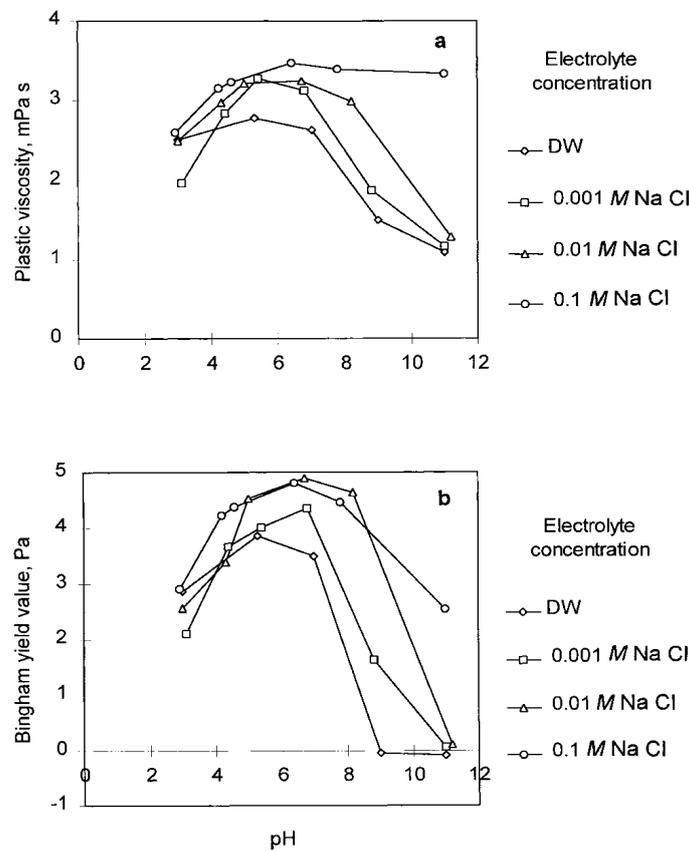


FIGURE 3.9: Évolution du seuil d'écoulement (figure basse) et de la viscosité plastique (figure haute) d'une suspension de Palygorskite en fonction du pH et de la concentration ionique du solvant [10].

L'interprétation avancée par les auteurs est la suivante. À pH neutre, les particules tendent à s'agréger. En effet, la charge de surface est faible et les forces de van der Waals l'emportent sur les forces électrostatiques. L'augmentation de la concentration ionique

dans le solvant entraîne la diminution de l'épaisseur de la double couche ionique (voir longueur de Debye), et donc augmente l'effet des forces de van der Waals, d'où floculation et augmentation du seuil et de la viscosité plastique. Lorsque le pH augmente, les charges de surface sont plus nombreuses. Il faut donc une concentration ionique plus importante pour faire flocculer le système et augmenter les valeurs de seuil et de viscosité.

Les forces répulsives entre les particules dépendent aussi de la valence des ions de la double couche. D'après la théorie DLVO, ces forces sont plus faibles avec des ions divalents. Une diminution du potentiel de répulsion électrostatique va diminuer la distance d'équilibre inter-particulaire et augmenter l'énergie d'interaction. Le travail à fournir pour casser la structure créée par les particules sera donc plus important. Le seuil d'écoulement et la viscosité devraient donc être plus importants en présence d'ions de valence basse.

Une mesure de potentiel Zeta (potentiel de surface d'une particule au niveau du plan de cisaillement de la double couche électronique) permet d'avoir une idée sur l'amplitude des forces électrostatiques. Neaman et al [10, 102] ont effectué des mesures de mobilité électrophorétique (grandeur proportionnelle au potentiel zeta) : celles-ci montrent qu'à fort pH le potentiel Zeta devient fortement négatif, ce qui induit une plus grande stabilité de la suspension (voir figure 3.10).

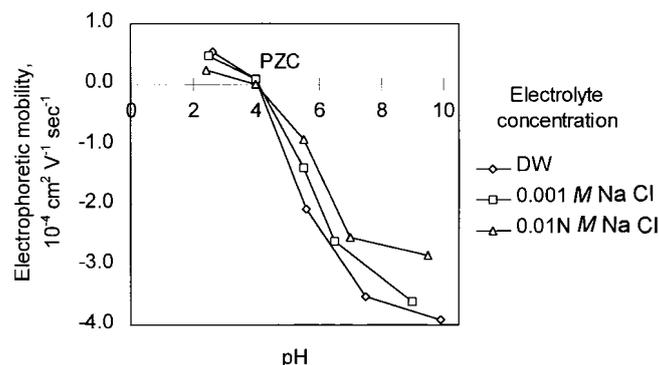


FIGURE 3.10: Mobilité électrophorétique (proportionnelle au potentiel Zeta) d'une Palygorskite en fonction du pH et de la force ionique [10].

Les mesures précédentes ont été faites jusqu'à un pH de 9 et avec des ions Cl^- et Na^+ en solution, ce qui est loin de la composition d'une solution interstitielle de ciment. À notre connaissance, aucune étude n'a été faite dans ces conditions. Afin d'avoir une idée plus précise de l'influence de la composition de la solution interstitielle sur le potentiel Zeta de l'argile en suspension, il est possible de se référer aux travaux de Mekhamer et al [11]. Ils ont examiné l'influence de la valence des ions sur le potentiel Zeta d'une argile de type Montmorillonite : il apparaît que le potentiel Zeta est plus important en présence d'ions Ca^{2+} (cf figure 3.11). Cette observation confirme les hypothèses de la théorie DLVO sur l'influence de la valence des ions sur le potentiel Zeta. Il en ressort donc que les ions calcium peuvent avoir une forte affinité avec la surface de particules d'argile.

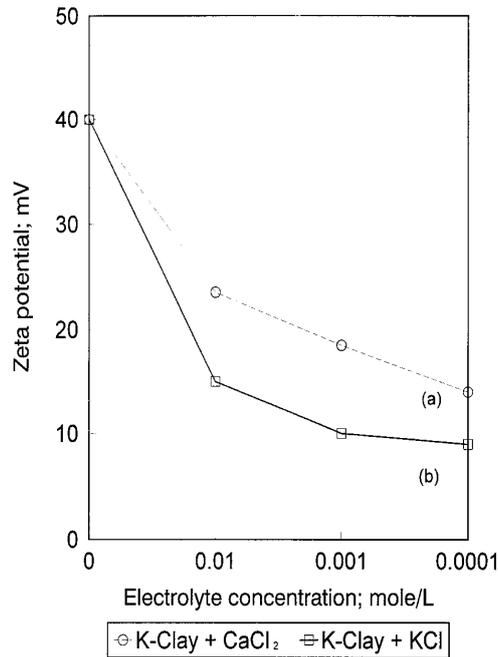


FIGURE 3.11: Potentiel Zeta de montmorillonite en fonction du dosage en électrolyte [11].

Par ailleurs Neanman et al [10] ont déterminé les courbes d'écoulement d'une suspension de palygorskite dosée à 5% en fonction de différents types d'ions en solution. Le seuil d'écoulement est peu affecté par le type d'ions en solution. Par contre, la viscosité plastique augmente nettement en présence d'ions divalents (voir figure 3.12).

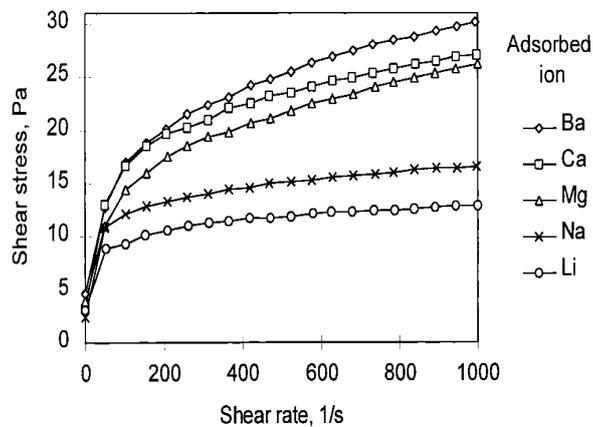


FIGURE 3.12: Courbes d'écoulements d'une suspension de palygorskite dosée à 5% en masse pour un pH=7 en fonction de différents types d'ions en solution [10].

3.1.3 Influence de l'ajout d'adjuvants organiques

Les formulations de matériaux cimentaires font de plus en plus appel à des adjuvants organiques afin d'optimiser les propriétés rhéologiques. C'est le cas des SP qui permettent d'améliorer l'ouvrabilité des matériaux cimentaires et de diminuer la teneur en eau. Nous allons considérer dans cette étude le cas des polycarboxylates éther (PCE). Ng et Plank [132] ont montré que ce type de polymère a la capacité d'être adsorbé à la surface des particules de montmorillonite ou même de s'insérer entre les feuillets de celles-ci.

Ils ont effectué des mesures de potentiel Zeta d'une suspension de montmorillonite dans une solution interstitielle modèle de ciment. Le potentiel de surface de la montmorillonite est fortement négatif (de l'ordre de -35mV à pH basique) à cause de la déprotonation des groupement silanol et aluminol. En solution interstitielle, le potentiel devient positif $+15\text{mV}$. Cela a été attribué à l'adsorption d'ions Ca^{2+} par les particules d'argile. Créant ainsi des sites préférentiels pour l'adsorption de molécules PCE qui sont anioniques. Ce type de superplastifiant agit ainsi sur l'argile de la même façon que les ciments. Finalement, ce sont d'autant de molécules de superplastifiant qui ne pourront pas participer à l'amélioration de la rhéologie des pâtes de ciment en présence de montmorillonite. Toutefois les dosages en argile par rapport au ciment ne sont que de l'ordre du pourcent, cela n'aura que peu d'impact d'un point de vue pratique dans une vraie formulation de matériau cimentaire.

3.2 Comportement rhéologique de la silice en suspension

Plusieurs études sont rapportées dans la littérature concernant l'impact de nanosilice sur les propriétés des matériaux cimentaires. L'objectif principal dans celles-ci concerne l'accélération de la réaction d'hydratation par effet de nucléation. L'impact sur le comportement rhéologique a beaucoup moins été considéré. En revanche, le cas des suspensions de silice dans différents types de solvant (aqueux ou organique) est largement documenté. Ici nous rapportons uniquement les résultats de la littérature les plus pertinents vis-à-vis de notre étude.

3.2.1 Effet du pH sur le comportement rhéologique de la silice en suspension

Les nano-particules de silice peuvent se présenter sous forme hydrophile ou hydrophobe [147] suivant le traitement de surface qu'elles subissent au moment de leur fabrication. Le comportement rhéologique de ces deux types de silice en suspension peut donc être différent suivant la composition du solvant.

Ding et al [148] ont montré, à partir de mesures de taille de floc en fonction de l'énergie fournie pour mélanger la suspension, que le pH a peu d'influence sur le processus de dé-agglomération de la nano-silice hydrophile, et au contraire a une grande influence dans le cas des particules hydrophobes. Une telle influence du pH sur la silice hydrophobe est attribuée aux forces entre particules induites par les groupement de surface silanols qui dominant sur les interactions électrostatiques.

Quand bien même le pH peut ne pas avoir d'influence sur la cinétique de dé agglomération des particules, il a une grande influence sur la rhéologie de la suspension [149, 12, 15] (figure 3.13). À faible pH, les forces électrostatiques sont faibles et la rhéologie est contrôlée par les forces attractives de van der Waals. Le comportement des suspensions de silice est rhéo-fluidifiant avec un seuil d'écoulement. Plus le pH augmente et plus les forces électrostatiques répulsives vont dominer (ie le potentiel zeta est fortement négatif) (figure 3.14), les particules sont dispersées et le comportement rhéologique devient celui d'un fluide newtonien (voir figure 3.13). On a donc la même tendance en fonction du pH que dans le cas des argiles.

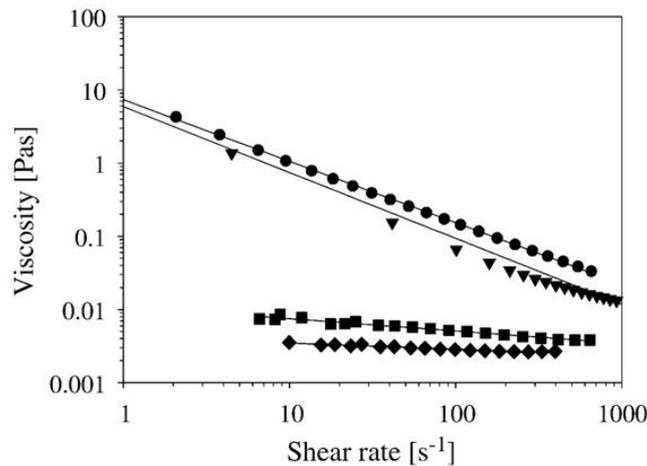


FIGURE 3.13: Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour de la silice hydrophobe en suspension dosée à 5% en poids (rond : pH=3 ; triangle : pH=4 ; carré : pH = 7 ; losange pH=9) [12].

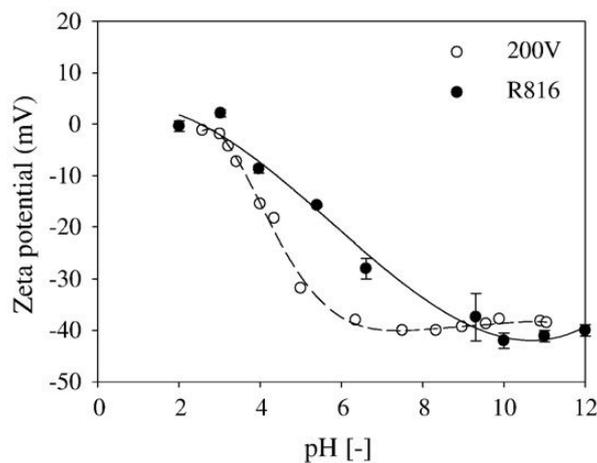


FIGURE 3.14: Potentiel Zeta en fonction du pH, silice hydrophobe (symbole plein) silice hydrophile (symbole vide) [12].

3.2.2 Effet du pH sur la solubilité de la silice en suspension

Les études citées dans la partie précédente sont toutes effectuées dans des conditions de pH inférieur à 11. Or il a été montré que le taux de solubilité de la silice dépend fortement du pH [150, 151]. La figure 3.15 montre la solubilité de la silice (sous plusieurs formes, quartz ou amorphe) en solution en fonction du pH. Au delà d'un pH=10, la quantité de silice dissoute en solution augmente de manière critique.

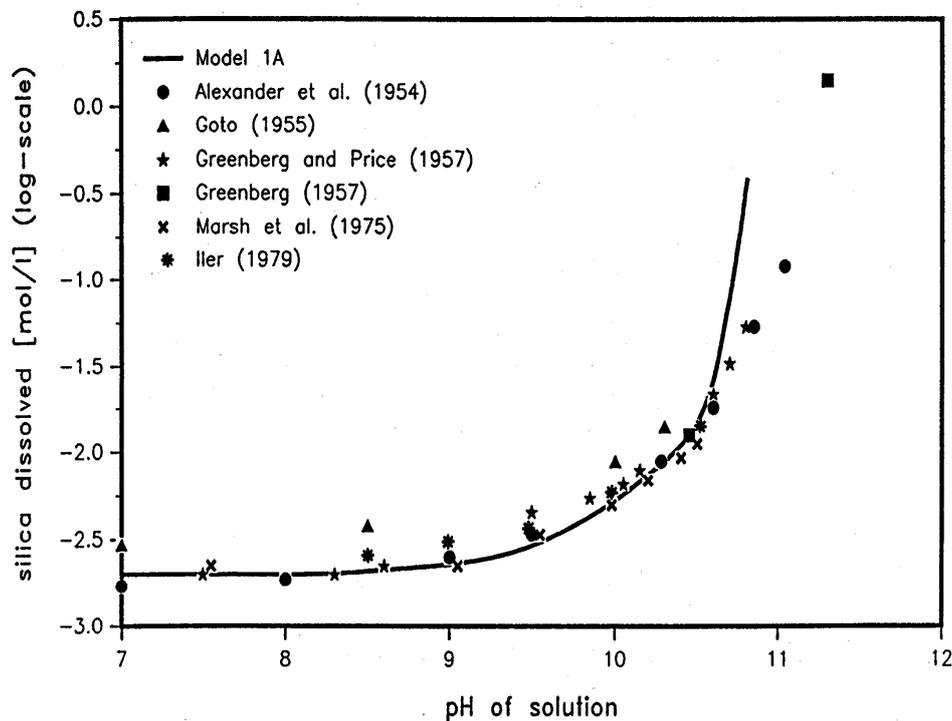


FIGURE 3.15: Solubilité de la silice en solution en fonction du pH [13]

Ainsi dans les matériaux à base de ciment, le pH est d'environ 13 ce qui est bien au-delà des limites considérées jusqu'ici. Taiji et al [14, 152] ont étudié la cinétique de dissolution de nano-silice dans une solution de HNO_3 pour laquelle le pH est fixé à 13. Ils ont mesuré la quantité de silice dissoute en fonction du temps par mesure de colorimétrie (figure 3.16(a)). On peut noter que toute la silice est dissoute au bout de deux heures à pH 13. Par ailleurs le temps de dissolution total de la silice à pH=13 est fortement dépendant de la température : celui-ci passe de 360 min à 15°C à 30 minutes environ à 40°C (voir figure 3.16(b)).

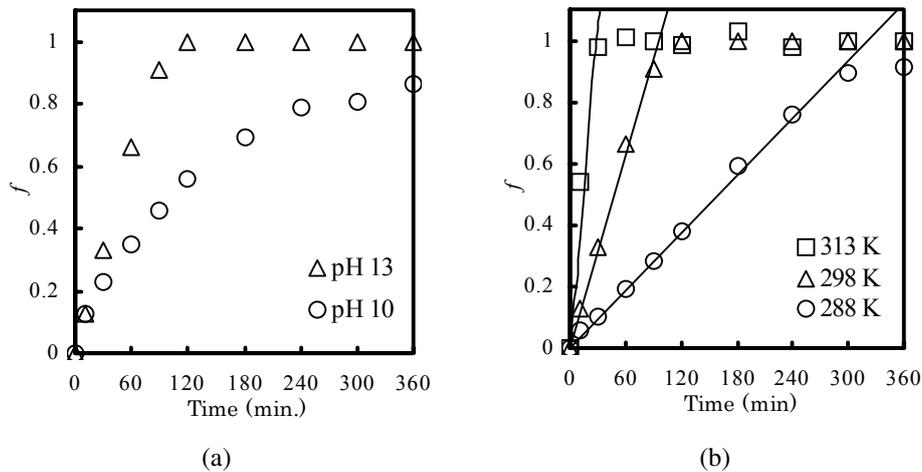


FIGURE 3.16: (a) Évolution de la solubilité de la silice en fonction du temps à différents pH; (b) évolution de la solubilité de la silice en fonction du temps à différentes températures [14].

Malgré ce résultat, il n'est pas possible de conclure quant à la solubilité de la silice dans la solution interstitielle modèle de ciment car celle-ci présente de fortes concentrations en ions alcalins qui vont avoir un impact sur cette cinétique. Il est possible d'envisager de mesurer la quantité de silice dissoute par colorimétrie afin de mieux interpréter les données rhéologiques.

3.2.3 Effet de la force ionique

Plusieurs études ont été menées sur la stabilité des suspensions de silice en fonction de la nature et de la concentration d'ions en solution. En fonction de ces deux paramètres, la stabilité de la suspension peut être assurée par des forces de « solvation » créées par les ions adsorbés à la surface des particules de silices. [147, 153, 154].

Amiri et al [15] ont montré qu'à fort pH (ie supérieur à 8,5) l'addition de sels dans le solvant augmente la contrainte seuil (cf figure 3.18) et la viscosité de la suspension (cf figure 3.17).

À forte concentration les suspensions de silice peuvent présenter un comportement de type gel, c'est-à-dire que les particules forment un réseau percolé. Néanmoins, celui-ci peut être facilement cassé par un cisaillement car l'amplitude des forces inter-particulaires (d'origine physique) reste faibles. Le moyen le plus efficace de prouver qu'une suspension se comporte comme un gel est d'effectuer une mesure des modules de viscoélasticité linéaire en fonction de la fréquence. Dans le cas d'un gel les modules sont indépendants de la fréquence (figure 3.19).

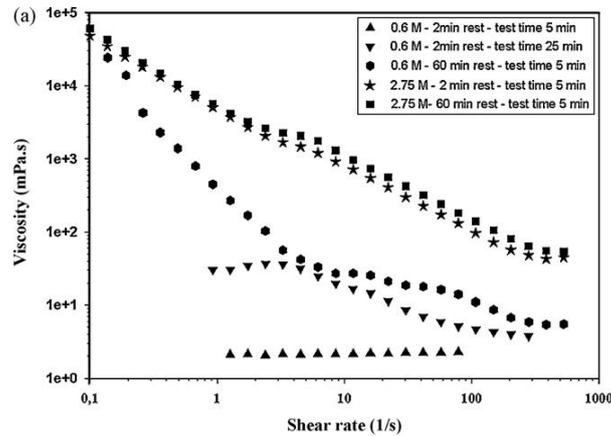


FIGURE 3.17: Mesures de la viscosité de nano silice en suspension en fonction de la concentration ionique (0,6 ou 2,75 mol/L) dans un solvant à un pH=8,5 [15].

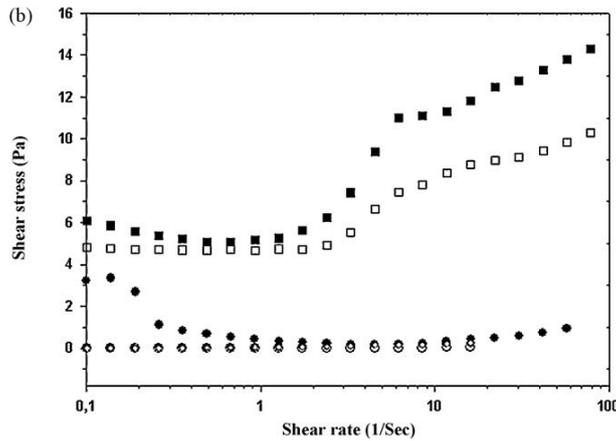


FIGURE 3.18: Mesures des courbes d'écoulement de nano silice en suspension en fonction de la concentration ionique (0,6 ou 2,75 mol/L) dans un solvant à un pH=8,5 [15].

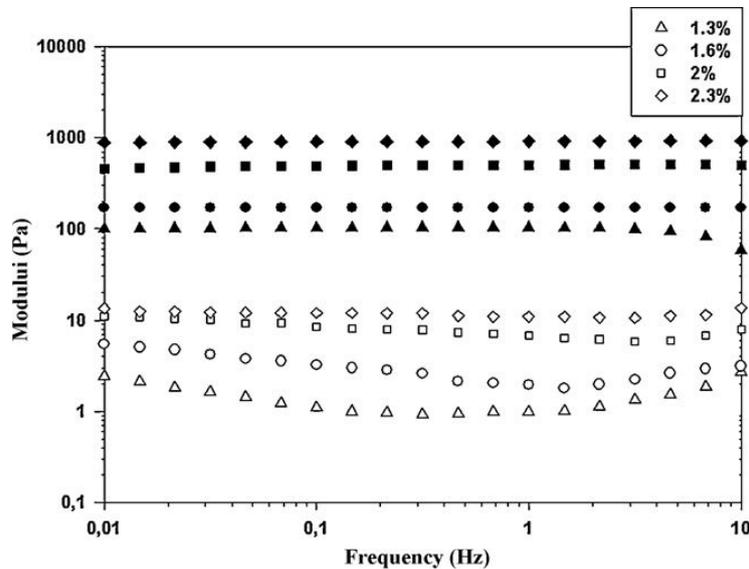


FIGURE 3.19: Évolution des modules de viscoélasticité linéaire en fonction de la fréquence pour une suspension de nano silice à différentes concentrations massiques et à un pH=8,5 [15].

4 Matériaux et méthodes

4.1 Matériaux

La nano-silice utilisée ici a été fournie gracieusement par Solvay (sous le nom Tixosil 43). Elle se présente sous la forme de poudre dont les agrégats ont une taille comprise entre 5 et 20 μm . Les particules primaires ont une forme sphérique de diamètre 5 nm. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour casser ces agrégats et obtenir une suspension de particules de tailles nanométriques. La méthode mise en oeuvre dans cette étude est décrite ci-dessous. Les nano-particules d'argile sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude présentée dans les deux premiers chapitres.

Le superplastifiant (SP) utilisé dans cette étude est le Melflux. Celui-ci fait parti de la famille des polycarboxylates éther. Qui font eux-même parti de la famille des polymères dits à « peigne ». Ceux-ci sont composés d'une chaîne carbonée principale sur laquelle sont rattachés des groupes carboxyliques (figure 3.20). Ces derniers peuvent s'adsorber à la surface des grains de ciment tandis que le reste de la molécule est libre de mouvement. Cela entraîne une répulsion stérique entre les grains de ciment, la floculation de la pâte diminue et la fluidité augmente [155].

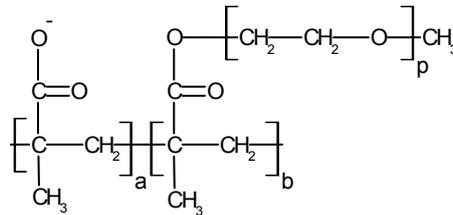


FIGURE 3.20: Structure chimique d'un superplastifiant type polycarboxylate.

Pour obtenir SI de ciment, deux solutions sont envisageables : la première consiste à récupérer la solution à l'aide d'une presse tandis que la seconde consiste à la reconstituer chimiquement. Pour des questions pratiques, la deuxième solution a été choisie. La formulation de la SI modèle choisie pour cette étude est celle proposée et mise en oeuvre à maintes reprises par Gretz et Plank [156, 157]. Sa composition est rapportée dans le tableau 3.1. Les étapes de préparation sont les suivantes :

- Dissolution de 1,72 g de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 700 mL d'eau distillée en mélangeant à 500 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique.
- 150 mL de cette solution est utilisé pour dissoudre 6,96 g Na_2SO_4 puis rajouté au reste.
- 4,75 g de K_2SO_4 est rajouté à la solution.
- 7,12 g de KOH dissout dans 150 mL d'eau est ensuite introduit.
- Enfin le complément en eau distillée est effectué pour obtenir 1 L de solution. Le résultat ne contient aucun résidu ou précipité et le pH est de 12,6.

CaSO ₄ .2H ₂ O	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	KOH
1,72 g	6,96 g	4,75 g	7,12 g

TABLE 3.1: Composition de la solution interstitielle modèle de ciment par 1 L de mélange.

4.2 Préparation des suspensions

Le temps d'adsorption de l'eau par les particules d'argiles est assez long. Afin d'obtenir une suspension homogène, l'argile est tout d'abord dispersée dans chaque solvant durant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique (300 tours/min). Dans le cas où l'influence du superplastifiant est considérée, celui-ci est ajouté à la suspension, puis est mélangée 10 minutes supplémentaire à 300 tours/min.

Dans le cas de la silice, la suspension est mélangée à 1000 tours/min pendant 10 minutes à l'aide d'un malaxeur Ika Eurostar 45. La vitesse et la durée de mélange a été déterminée empiriquement afin d'obtenir une suspension stable et des mesures répétables.

À l'aide d'images prises par microscopie confocale (voir ci-après), nous avons pu constater que certains floccs « primaires » (entre 5 et 10 μm) n'étaient pas cassés par agitation magnétique. Cependant, une mesure par diffraction de lumière a permis de mettre en évidence une seconde population de floccs. Ceux-ci font environ 200 nm dans l'eau déminéralisée et environ 500 nm dans la solution interstitielle. Il est donc possible de considérer que le comportement de la suspension est régi par les particules de taille colloïdale.

Lorsque le SP est ajouté, des bulles d'air peuvent être entraînées lors du mélange. Afin d'éviter qu'elles ne modifient pas les résultats de rhéologie, une période de repos de 2 minutes est appliquée à l'échantillon afin de permettre qu'elles remontent à la surface.

4.3 Méthodes

4.3.1 Mesures des propriétés rhéologiques

Dans un premier temps, les courbes d'écoulement sont déterminées en utilisant une géométrie cône-plan. Comme son nom l'indique cette dernière est constituée d'un plan et d'un cône tronqué dont le sommet fictif est situé sur le plan (figure 3.21). Cette géométrie permet d'obtenir un cisaillement homogène dans tout l'échantillon. En effet, en première approximation, lorsque l'angle est inférieur à quelques degrés, le taux de cisaillement ne dépend que de celui-ci :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega r}{h(r)} = \frac{\Omega}{\tan(\alpha)} \quad (3.5)$$

Avec Ω la vitesse angulaire, r le rayon, h la distance plan-cône et α l'angle du cône. La conséquence de ce résultat est que la contrainte de cisaillement est constante dans tout l'échantillon. Elle peut donc s'écrire en fonction du couple appliqué :

$$\tau(\dot{\gamma}) = \frac{3C}{2\pi R} \quad (3.6)$$

Avec C le couple appliqué et R la valeur maximum du rayon.

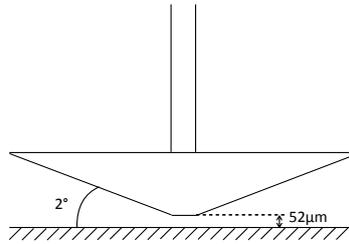


FIGURE 3.21: Géométrie cône-plan (utilisée pour étudier les suspensions de nano-particules).

Pour tous les essais, une première phase de pré cisaillement d'une minute à 100 s^{-1} suivie d'une phase de repos d'une minute sont appliquées. Cela permet de commencer les essais avec la même histoire de cisaillement pour tous les échantillons. Les courbes d'écoulement sont déterminées par échelons successifs de taux de cisaillement. A chaque pas, la durée maximum de mesure est d'une minute. Durant cet interval les mesures sont effectuées en continu. Lorsque 5 points successifs sont contenus dans la tolérance prédéfinie on suppose que l'état d'équilibre est approximativement atteint : on prend la valeur moyenne et l'on passe au pas de mesure suivant. Les échelons de mesure sont répartis de manière logarithmique entre 0.1 s^{-1} et 100 s^{-1} .

Concernant l'étude des propriétés de viscoélasticité, le domaine LVE est déterminé en effectuant un balayage en déformation entre 0.01% et 100%. Ensuite, une amplitude en déformation comprise sur le plateau LVE est choisie, afin d'étudier l'évolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence. La plage de mesure en fréquence s'étend entre 0.01 Hz et 100 Hz.

La thixotropie des suspensions est caractérisée à l'aide d'essais de fluage. Le protocole est le même que celui utilisé dans le chapitre précédent. Le suivi de l'évolution du taux de cisaillement après pré-cisaillement nous permet de quantifier une cinétique de restructuration. Nous avons utilisé le fait qu'il est possible d'interpoler la relaxation du taux de cisaillement par une exponentielle décroissante compressée. On peut alors en déduire un temps caractéristique caractérisant la cinétique de restructuration du matériau [158, 159, 160, 161, 162].

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{nano}}\right)^r\right) \quad (3.7)$$

Avec $\dot{\gamma}_0$ le cisaillement à $t = 0 \text{ s}$, τ_{nano} la constante de temps et r le coefficient de compression de l'exponentielle.

4.3.2 Caractérisation des suspensions par microscopie confocale

Pour observer l'état de floculation des nano-particules en suspension un microscope confocal a été utilisé. Un microscope confocale a la propriété de pouvoir réaliser des images de très faible profondeur de champ. Celui-ci fonctionne en lumière réfléchi ou en fluorescence. L'échantillon à observer est éclairé par un faisceau laser, concentré par une lentille, qui balaie la surface. Le détecteur est placé derrière un sténopé situé dans le plan focal conjugué à celui de l'objectif (ou confocal). De cette manière, seul les photons provenant du plan focal peuvent traverser le sténopé et ainsi former l'image (voir schéma de principe en figure 3.22). En faisant varier ce plan focal, il est possible d'obtenir une succession d'images sur toute la hauteur de l'échantillon.

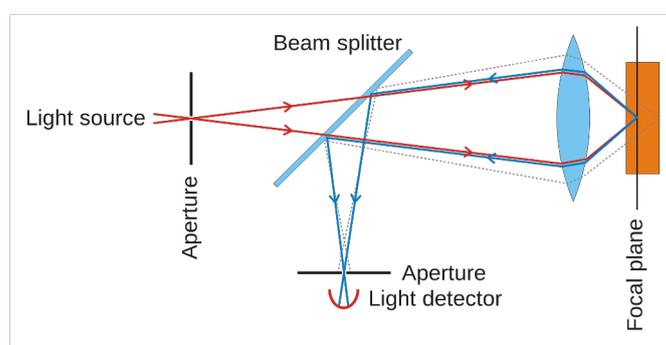


FIGURE 3.22: Principe d'un microscope confocal (extrait de Reference).

5 Résultats et discussion

5.1 Propriétés d'écoulement des suspensions

5.1.1 Propriétés d'écoulement de l'argile en suspension

La figure 3.23 représente les courbes d'écoulement des suspensions d'argile pour un dosage de 5% (en masse) dans les deux solvants considérés. Dans l'eau déminéralisée (ED) la suspension se comporte comme un fluide newtonien avec une très faible viscosité. Ce comportement diffère *qualitativement* de celui observé par Neaman et al [10] dans le cas plusieurs variétés de Palygorskite. Néanmoins, il précise que les propriétés d'écoulement varient fortement en fonction des propriétés de surface de l'argile. Nous ne sommes probablement pas dans les mêmes conditions physico-chimiques.

Lorsque le solvant est la SI de ciment, on observe une forte augmentation de la viscosité apparente et le comportement global est celui d'un fluide à seuil rhéo-fluidifiant. Cela permet de supposer que les particules d'argiles flocculent en solution interstitielle. Ce résultat est attendu sur la base de la théorie DLVO sachant que la force ionique de la SI est très élevée (voir plus haut). Lorsque que le taux de cisaillement augmente, la viscosité apparente diminue à cause de la rupture des floccs et l'alignement des particules induits par le cisaillement. Il faut noter qu'à fort cisaillement, on peut avoir également une

superposition d'un éventuel glissement et une migration des particules loin de la paroi, ce qui va entraîner une faible variation de la contrainte apparente en fonction du taux de cisaillement.

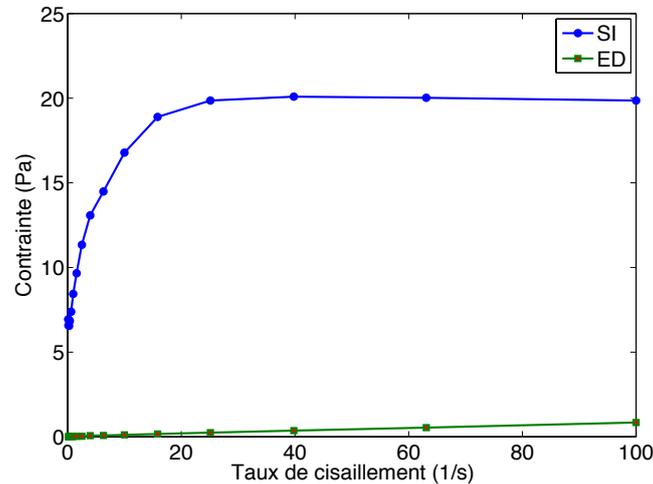


FIGURE 3.23: Courbe d'écoulement des suspensions des nano particules d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).

Dans les formulations de matériaux cimentaires (notamment les bétons auto-plaçants) on est souvent amené à associer argile et SP. Ces derniers (anioniques), peuvent s'adsorber à la surface des grains de ciments du fait de la présence d'ions calcium en surface [163]. Nous considérons donc le comportement d'une association argile/superplastifiant en solution.

La figure 3.24 représente les courbes d'écoulement de la suspension d'argile en solution interstitielle et en eau déminéralisée en présence d'un superplastifiant. Dans le cas de la solution SI l'ajout du superplastifiant diminue le seuil d'écoulement de la suspension et augmente la viscosité apparente à fort cisaillement. Cette observation permet de supposer que le superplastifiant peut s'adsorber à la surface des particules d'argile entraînant une défloculation de la suspension. Dans la SI, les ions calcium peuvent s'adsorber à la surface (chargée négativement) des particules d'argile ce qui entraîne l'adsorption de SP de manière similaire au ciment. Ce résultat est en accord avec celui de Ng et Plank [132] dans le cas de la montmorillonite. L'augmentation de la viscosité apparente à fort taux de cisaillement milite en faveur de l'hypothèse que l'on devrait avoir une contribution du glissement à la paroi dans le cas de la suspension sans superplastifiant.

Dans le cas de l'ED, le superplastifiant diminue la viscosité de la suspension. Cela indique qu'on a également un certain niveau de floculation en ED, et que celui-ci diminue par l'ajout du superplastifiant. En effet, en ED on a probablement un certain niveau de concentration ionique. Celle-ci étant faible, les forces de répulsion électrostatique vont être supérieures aux forces de van der Waals, d'où un faible niveau de floculation (voir théorie DLVO ci-dessus).

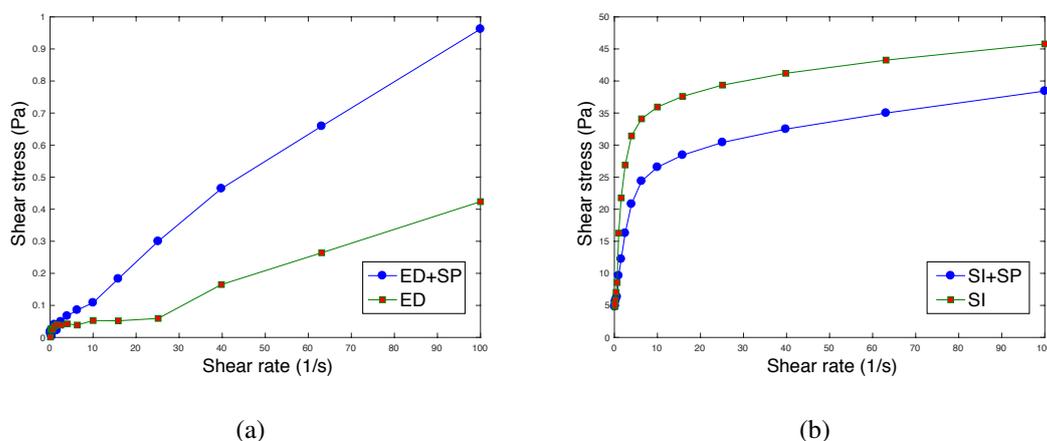


FIGURE 3.24: Courbe d'écoulement de suspensions de nano particules d'argile dosées à 10% avec ou sans superplastifiant. (a) dans de l'eau déminéralisée ; (b) dans la solution interstitielle de ciment.

5.1.2 Propriétés d'écoulement des suspensions de silice

La figure 3.25 représente les courbes d'écoulement des suspensions de silice en ED (courbe verte) et en SI (courbe bleue). Dans les deux cas, la suspension a un comportement de fluide à seuil rhéo-fluidifiant. En solution interstitielle le seuil d'écoulement et la viscosité apparente diminuent fortement (d'un ordre de grandeur). Cette tendance a été observée par Ding et al [12]. Toutefois dans leur étude ils se sont limités à un pH de 9. Dans notre cas le pH est de 12.6. Pour un tel pH il faudrait prendre en compte une éventuelle dissolution des particules de silice [14]. Cela reste à être vérifié expérimentalement dans le cas d'une solution interstitielle. Lorsque le pH est élevé (à faible force ionique) le nombre de charges de surface des particules augmente par déprotonation des groupements silanol. Cela va entraîner une forte répulsion, donc une dispersion des particules. Toutefois si la concentration ionique est élevée cela va entraîner une diminution de la portée des forces électrostatiques (rétrécissement de la double couche) et une floculation sous l'effet des forces de van de Waals. On a donc une compétition entre les effets du pH et ceux de la force ionique. Dans le cas de l'argile, l'effet du pH semble être effacé par la force ionique. En revanche ce n'est pas le cas de la silice où l'effet du pH semble important.

Pour pouvoir évaluer l'impact de la force ionique (à pH neutre), une mesure d'écoulement de la suspension de silice dans de l'eau déminéralisée contenant du NaCl a été effectuée. La concentration molaire en NaCl est équivalente à la concentration de tous les ions en suspension dans la SI. On constate que l'augmentation de la force ionique à pH neutre conduit à une forte augmentation du seuil d'écoulement. Dans le cas de la suspension de silice en SI, la force ionique n'est donc pas assez forte pour contrer les effets du pH ce qui conduit à une diminution du seuil.

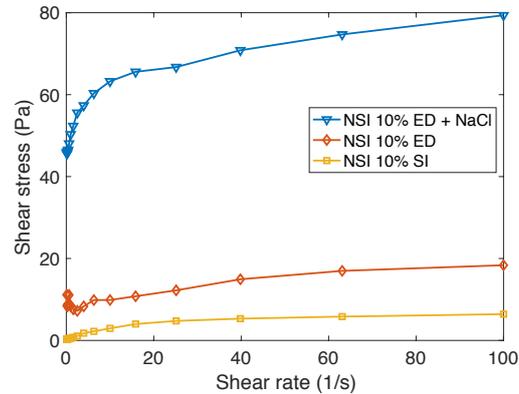


FIGURE 3.25: Courbe d'écoulement des suspensions de nano-particules de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI) et en eau déminéralisée contenant du NaCl (ED+NaCl)

L'impact de la présence d'un SP sur les propriétés d'écoulement de suspensions de silice est rapporté en figure 3.26. Contrairement au cas de l'argile, le SP a un impact très limité sur la rhéologie des suspensions de silice, notamment en SI. Dans le cas de la nano-silice la charge de surface reste très négative à cause du pH élevé, et même en présence de fortes concentrations en cations dans le cas de la SI. Tant que les particules sont chargés négativement, le SP qui est à base de carboxylate (donc anionique) ne peut s'adsorber. Il aura donc peu d'influence sur la rhéologie. Dans le cas de l'ED (pH=7) la surface des nano-silices reste également assez négative sachant que le point de charge nulle est souvent très bas (pH autour de 2). On a un léger effet du superplastifiant mais cela reste faible.

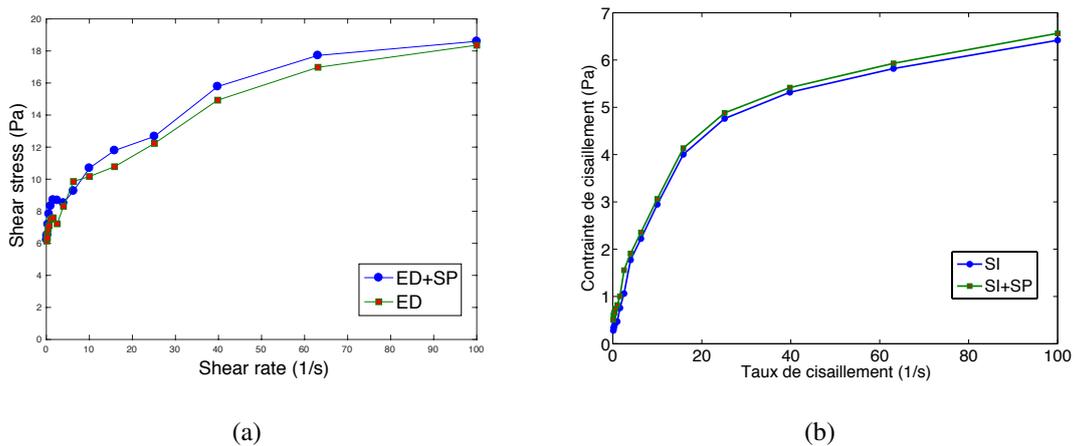


FIGURE 3.26: courbe d'écoulement de suspension de nano-particules de silices dosées à 10% avec ou sans superplastifiant ; (a) dans de l'eau déminéralisée ; (b) dans la solution interstitielle de ciment

5.2 Comportement viscoélastique linéaire des suspensions

L'étude des propriétés viscoélastiques des suspensions dans le domaine LVE permet de sonder la microstructure sans la modifier de manière significative. L'évolution des paramètres LVE en fonction de la fréquence permet d'obtenir une information supplémentaire sur l'organisation spatiale des particules et le niveau des forces d'interaction. Dans un premier temps, la limite entre le comportement viscoélastique linéaire et non-linéaire a été déterminée pour chaque suspension. Puis dans un second temps, l'évolution de leurs réponses viscoélastiques LVE en fonction de la fréquence a été considérée.

5.2.1 Comportement viscoélastique des suspensions d'argile

La figure 3.27 représente les modules de viscoélasticité pour la suspension d'argile en fonction de l'amplitude de la déformation. En milieu SI (courbe bleue) on distingue clairement le domaine LVE, ce qui n'est pas le cas en milieu ED. Dans ce dernier cas le comportement reste non-linéaire jusqu'à des amplitudes au-dessous de la limite de mesure du rhéomètre. Cela est compatible avec le fait que le seuil d'écoulement est très faible. Comme on l'a vu précédemment, le comportement de la suspension d'argile en milieu ED est Newtonien. Les résultats de viscoélasticité peuvent être interprétés à travers le fait que l'on a une forte floculation de l'argile en milieu SI tandis que les particules restent dispersées en milieu ED pour les raisons invoquées plus haut.

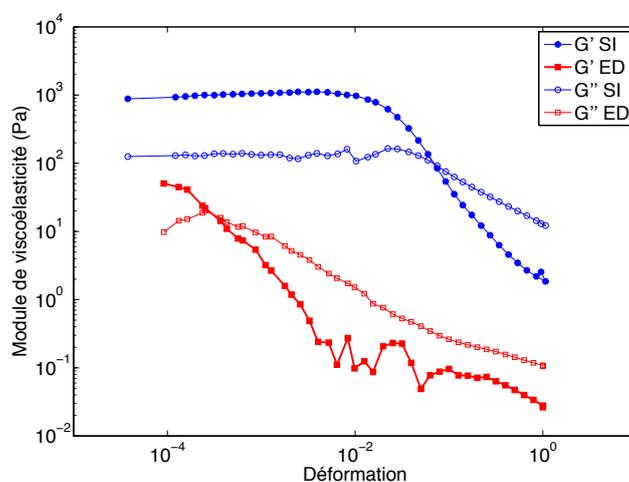
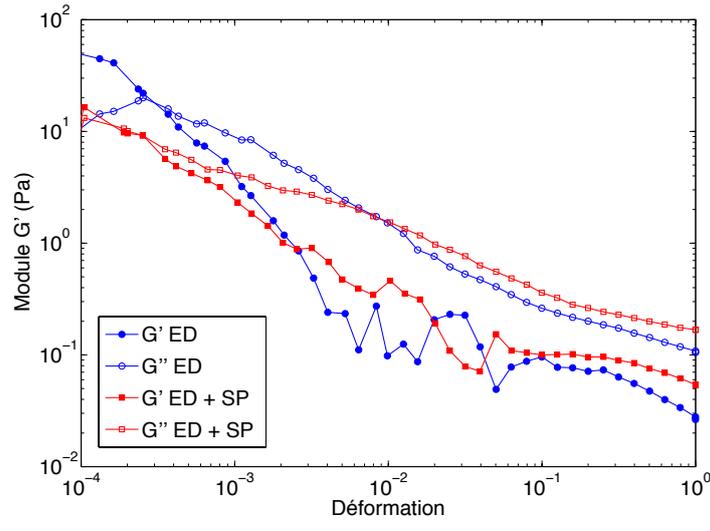


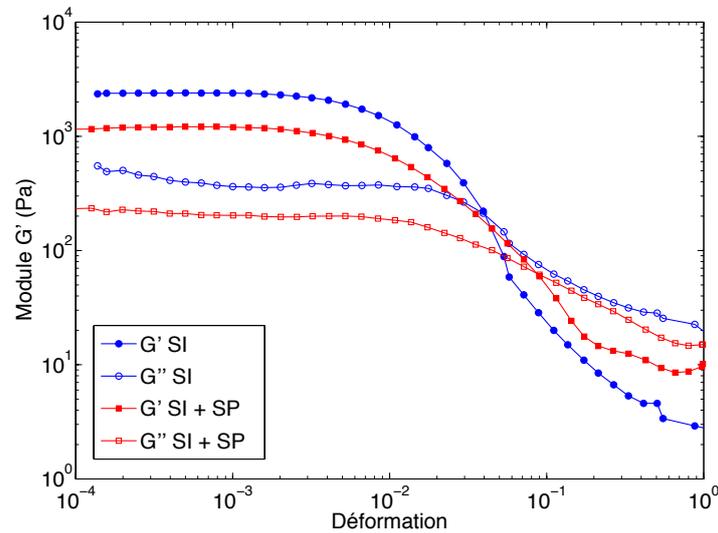
FIGURE 3.27: Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).

La figure 3.28 représente le comportement viscoélastique de l'argile en suspension dosée à 5% massique avec ou sans SP. L'addition du SP ne permet pas d'avoir un plateau LVE dans le cas de l'ED. Comme dans le cas de la viscosité la présence du SP entraîne une diminution des modules viscoélastiques notamment aux faibles amplitudes. Dans la SI,

les valeurs des modules LVE diminuent d'environ un facteur deux par l'ajout du SP. Cette observation est un indice supplémentaire indiquant que le SP a la possibilité de s'adsorber à la surface des particules d'argiles et entrainer une diminution de l'état de floculation de la suspension.



(a)



(b)

FIGURE 3.28: Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules d'argile dosées à 5% massique (a) en eau déminéralisée avec et sans SP, (b) en solution interstitielle avec ou sans SP.

5.2.2 Comportement viscoélastique des suspensions de silice

La figure 3.29 représente l'évolution des modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation pour la silice en suspension dans les deux solvants considérés. En présence d'ED, la valeur du module G' sur le plateau de viscoélasticité est supérieur d'un ordre de grandeur par rapport à celui en SI. Ce résultat est attendu à lumière de ce qui a été discuté ci-dessus par rapport au seuil d'écoulement et à la viscosité.

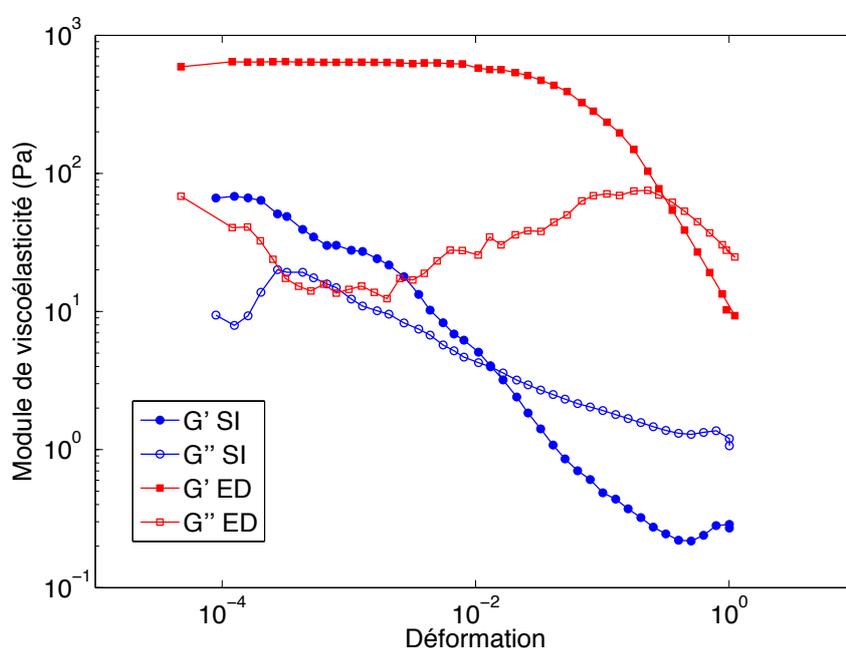
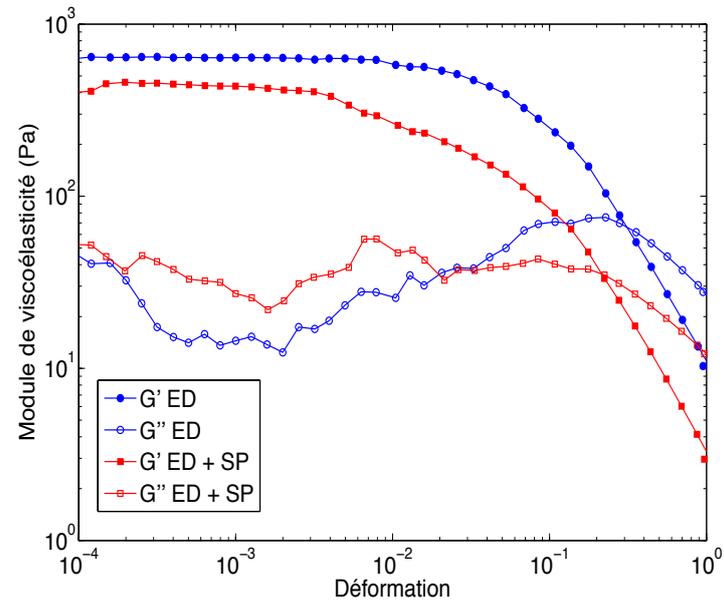
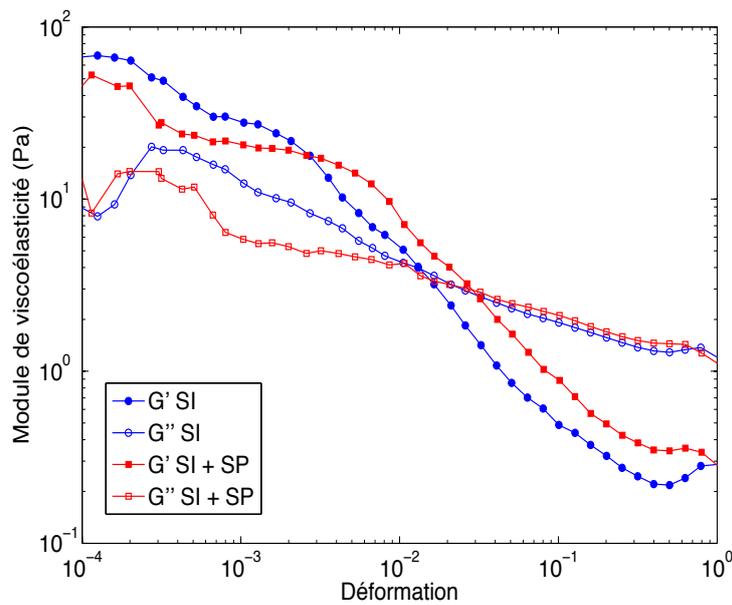


FIGURE 3.29: Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).

L'impact du SP sur le comportement viscoélastique est rapporté sur la figure 3.30. En ED où l'état de floculation de la suspension de silice est important, l'addition du superplastifiant entraîne une légère diminution du module G' et de l'extension du domaine LVE. Cela implique un certain impact du superplastifiant sur l'état de floculation. L'effet dans le cas de l'ED est moins net. Cela confirme que le superplastifiant devrait s'adsorber peu sur la silice, en particulier à pH élevé.



(a)



(b)

FIGURE 3.30: Modules de viscoélasticité en fonction de l'amplitude de déformation dans le cas de suspensions de nano particules de silice dosées à 10% massique avec ou sans superplastifiant (SP). (a) En eau déminéralisée avec et sans SP ; (b) en solution interstitielle avec ou sans SP.

5.3 Evolution des propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence

5.3.1 Cas des suspensions d'argile

La figure 3.31 représente l'évolution des modules de viscoélasticité linéaire en fonction de la fréquence dans le cas de l'argile en suspension. Dans le cas de la SI, le module G' est constant en fonction de la fréquence ce qui est caractéristique du comportement d'un gel. C'est à dire que les particules d'argiles ont floculé et forment un réseau percolé en trois dimensions.

En présence d'ED, l'argile a aussi le comportement d'un gel jusqu'à une fréquence d'environ 50 rad/s. Le module G' étant plus faible en présence d'ED, les particules d'argile sont en partie dispersées et donc le réseau 3D est moins robuste. Au delà de 50 rad/s, le module G' augmente fortement cela devrait être la conséquence d'effets inertiels du système de mesure.

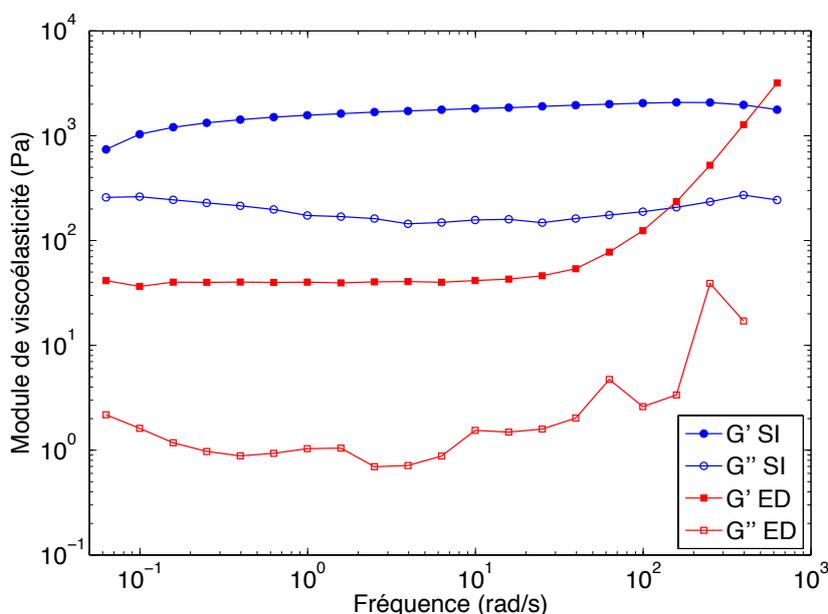
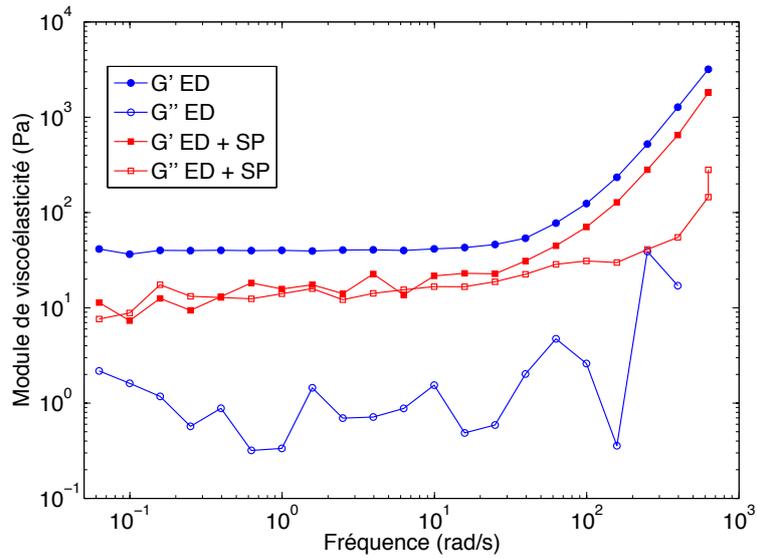
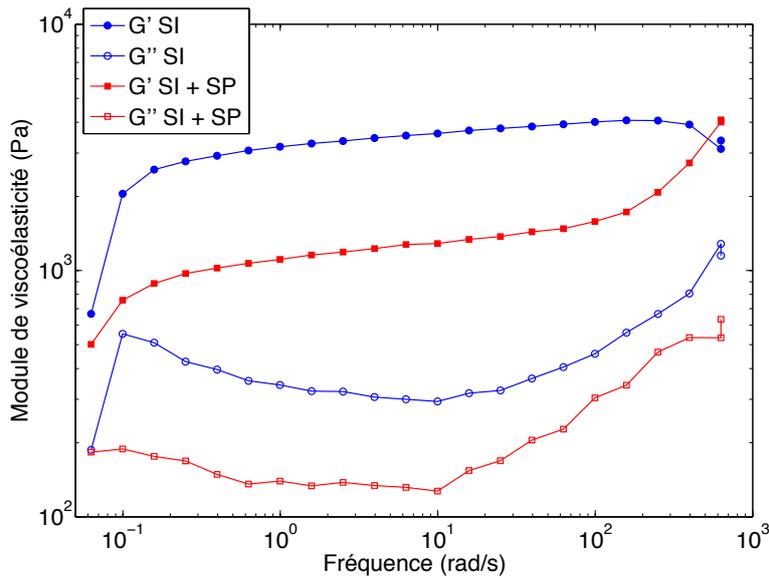


FIGURE 3.31: Modules de viscoélasticité linéaire en fonction de de la fréquence dans le cas de suspensions d'argile dosées à 5% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).

En ED, l'addition du SP entraîne une diminution de la valeur de G' mais la suspension se comporte toujours comme un gel en dessous de 50 rad/s. Au-delà de cette fréquence le comportement du matériau est masqué par les effets inertiels de l'outil de mesure. Dans le cas de la solution interstitielle, G' diminue également avec l'ajout de superplastifiant. Toutefois aux faibles fréquences on a un comportement type visqueux. Les forces de répulsions stériques augmentent la distance entre les particules d'argiles et diminue la floculation.



(a)



(b)

FIGURE 3.32: Modules de viscoélasticité en fonction de la fréquence dans le cas de suspensions d'argile dosées à 5% (a) en ED avec et sans SP (b) et en SI avec ou sans SP.

5.3.2 Cas des suspensions de silice

La figure 3.33 présente l'influence de la fréquence sur les propriétés viscoélastique des suspensions de nano-silice. Comme indiqué plus haut les résultats au-delà de 50 rad/s ne sont pas à prendre en compte à cause de l'interférence des effets inertiels du mobile du

rhéomètre. Le module G' en ED est plus élevé que celui de la suspension en SI. Cela est corrélé avec le seuil d'écoulement. En ED le comportement est du type gel sur toute la gamme de fréquences considérée. Cela indique un fort état de floculation de la suspension. En SI, aux faibles fréquences on a un comportement du type Maxwell, ce qui indique un certain mouvement relatif des particules/flocs. Néanmoins le temps caractéristique de ce moment est assez grand, sachant que l'on obtient une transition vers un module plateau à partir d'une fréquence d'environ 0.2 rd/s.

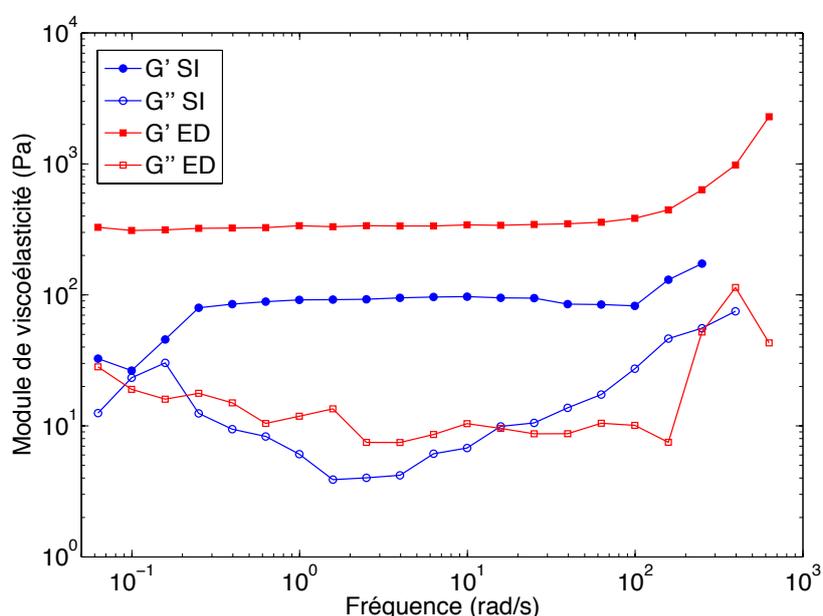
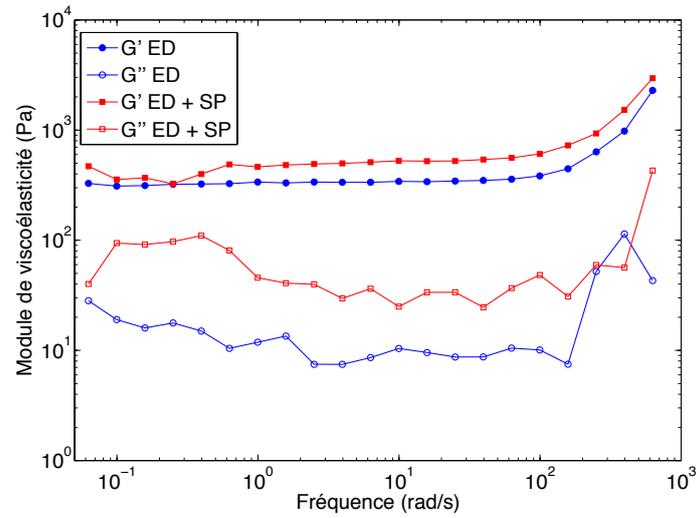
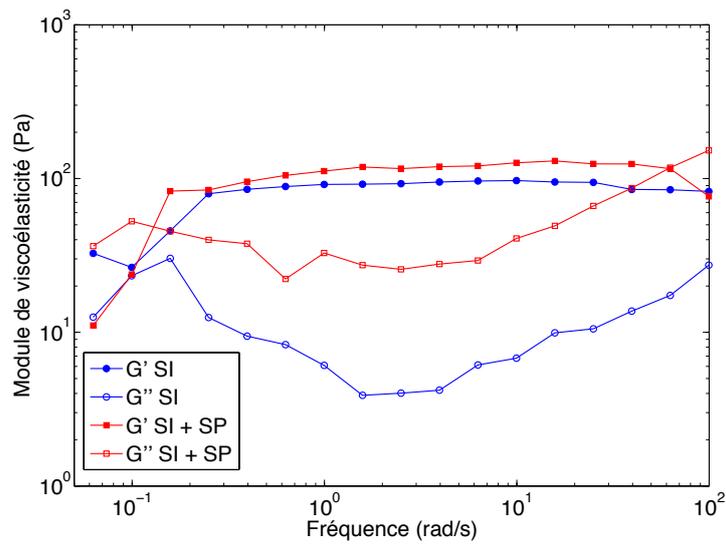


FIGURE 3.33: Modules de viscoélasticité en fonction de de la fréquence dans le cas de suspensions de silice dosées à 10% massique en eau déminéralisée (ED) et en solution interstitielle (SI).

L'impact des SP sur les propriétés viscoélastiques en fonction de la fréquence dans le cas des suspensions de silice est rapporté sur la figure 3.34. Contrairement au cas de l'argile, celui-ci a un impact limité sur les propriétés viscoélastiques sur toute la gamme de fréquences considérées. Cela confirme que les molécules de SP devraient avoir une faible tendance à s'adsorber à la surface des particules de silice (explication invoquée ci-dessus concernant l'impact sur le seuil).



(a)



(b)

FIGURE 3.34: Module de viscoélasticité en fonction de la fréquence dans le cas de nano particules de silice en suspension dosées à 10% massique (a) en eau déminéralisée avec et sans SP (b) et en solution interstitielle avec ou sans SP.

5.4 Cinétique de restructuration des suspensions ou comportement thixotropique

5.4.1 Comportement thixotropique des suspensions d'argile

Les suspensions d'argile sont connues pour présenter un comportement fortement thixotropique [93, 10]. Ici nous considérons le cas spécifique des suspensions en solution interstitielle du ciment. En plus de l'influence de la nature du solvant, l'influence du dosage en particules sur la thixotropie a aussi été considérée. La figure 3.35 représente la réponse de la suspension d'argile (pour les deux solvants) en terme de taux de cisaillement avec un dosage massique de 1, 3 et 5% lors d'un test de fluage à très faible contrainte (0.1 Pa) suivant un cisaillement rapide (100 s⁻¹).

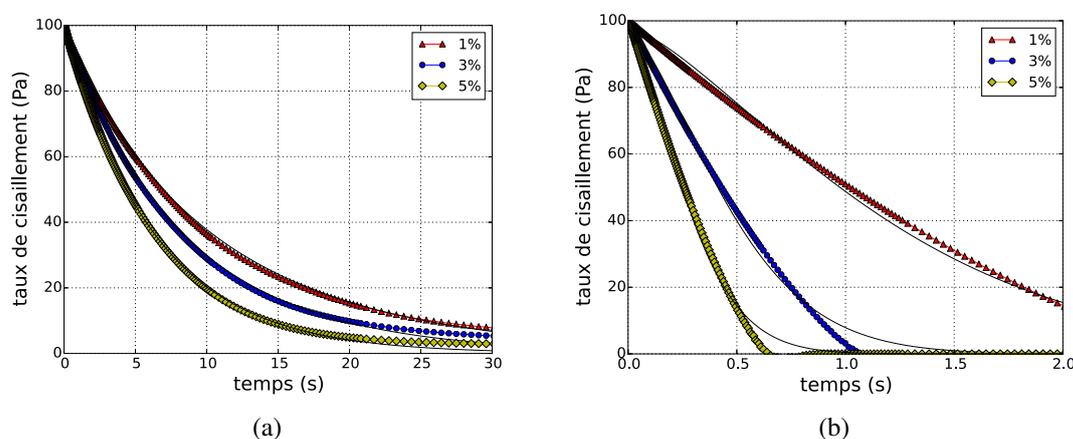


FIGURE 3.35: Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), des suspensions d'argile ; (a) dans le cas de l'eau déminéralisée ; (b) dans le cas de la solution interstitielle

Comme attendu, pour les deux solvants considérés, la cinétique de restructuration augmente avec la concentration en argile. On peut noter qu'en ED, le taux de cisaillement diminue fortement, mais ne s'annule pas. En revanche à 3% et 5% en SI, l'écoulement s'arrête en moins d'une seconde. Dans tous les cas, la cinétique de restructuration est nettement plus rapide en SI qu'en ED.

Le calcul du temps caractéristique de restructuration (en interpolant avec une exponentielle étirée ou compressée) des suspension confirme les observations précédentes. On a plus d'un ordre de grandeur entre le temps caractéristique de relaxation en ED qu'en SI 3.2. La différence entre les deux augmente en fonction du dosage en argile. Dans le cas de la SI, le temps caractéristique est nettement plus sensible au dosage en argile que dans le cas de l'ED. En ED le coefficient r est inférieur à 1 ce qui est caractéristique de suspensions diluées viscoélastiques [158, 159, 160, 161, 162]. En revanche en SI le coefficient r est supérieur à 1 (exponentielle compressée), ce qui indique que les suspensions

présentent un fort encombrement, donc que l'argile flocule plus rapidement.

	1%		3%		5%	
	SI	ED	SI	ED	SI	ED
τ_0 (s)	1,29	10,2	0,32	8,18	0,12	6,27
r	1,41	0,92	1,49	0,96	1,57	1

TABLE 3.2: Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage pour plusieurs dosages d'argile.

La figure 3.36, représente le taux de cisaillement en fonction du temps en cours de fluage pour une suspension d'argile avec et sans SP, aussi bien en ED (Fig. 3.36a) qu'en SI (Fig. 3.36b). Avec ou sans SP, la relaxation en SI reste nettement plus rapide qu'en ED (voir Tableau 3.3). En ED la présence du SP entraîne une augmentation de la cinétique de relaxation, alors qu'en SI nous avons l'inverse.

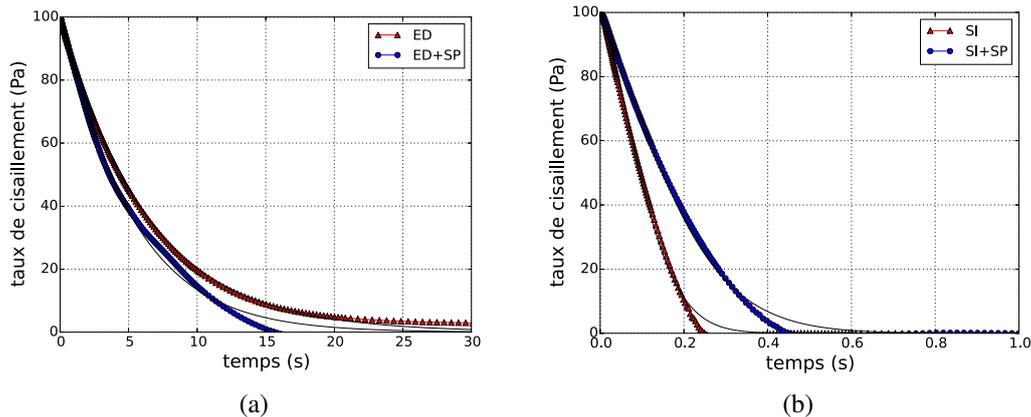


FIGURE 3.36: Réponse en terme de taux de cisaillement, sous contrainte (0,1 Pa), des suspensions d'argile dosées à 5% avec et sans superplastifiant ; (a) dans le cas de l'eau distillée (b) dans le cas de la solution interstitielle modèle de ciment.

Ce résultat pourrait être interprété de la façon suivante : en SI la suspension d'argile est fortement floculée comme l'indique tous les résultats de rhéologie obtenus jusqu'ici ; l'ajout du SP entraîne une défloculation à un certain niveau de la suspension (voir par exemple l'impact sur G'). Ainsi ; on devrait partir d'un niveau de floculation plus bas en présence du SP lors du test de fluage. Cela demanderait plus temps pour la restructuration. Par ailleurs ; l'adsorption du SP sur les particules d'argile devrait retarder la refloculation. En revanche en ED, la suspension n'est pas floculée comme le montre par exemple les résultats de mesure de G' : dans ce cas le SP devrait jouer essentiellement un rôle de lubrifiant et diminuer la viscosité de la suspension (voir courbes d'écoulement ci-dessus). La suspension va donc se restructurer plus rapidement en présence du SP.

	ED+SP	ED	SI+SP	SI
τ_0 (s)	5,21	6,27	0,2	0,12
r	1,06	1	1,14	1,57

TABLE 3.3: Temps caractéristique de restructuration et exposant de l’interpolation de l’évolution du taux cisaillement en fluage pour des suspensions d’argile dosée à 5% avec et sans superplastifiant.

5.4.2 Comportement thixotropique des suspensions de nano-silice

La figure 3.37 illustre la relaxation du taux de cisaillement lors d’un test de fluage (contrainte à 0.1 Pa) pour des suspensions de silice pour les deux solvants considérés. La cinétique de restructuration augmente en fonction du dosage en silice dans le cas des deux solvants. En augmentant le dosage, l’encombrement de la suspension augmente, les distances inter-particulaires diminuent et la floculation de la suspension est plus rapide.

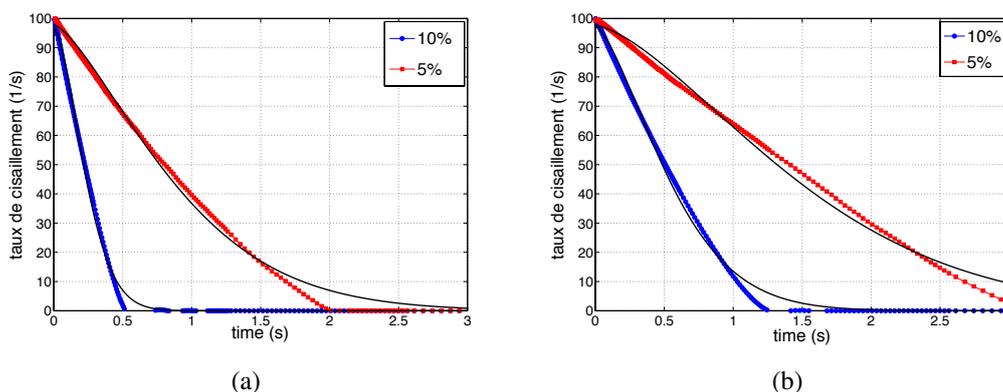


FIGURE 3.37: Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), des suspensions de silice (a) dans le cas de l’eau déminéralisée (b) dans le cas de la solution interstitielle

La cinétique de restructuration est plus rapide pour une suspension en ED. Cela est en accord avec les autres résultats de rhéologie ci-dessous (par exemple G'). La suspension de silice a plus tendance à floculer en ED. Par ailleurs en SI on a probablement un certain niveau de dissolution de la silice. Nous avons estimé les temps caractéristique de restructuration en utilisant une exponentielle compressée, même si l’interpolation est plutôt médiocre au voisinage de l’arrêt d’écoulement. Les valeurs sont représentées dans le tableau 3.4. Nous voyons que l’argile a beaucoup plus d’impact sur la thixotropie que la silice.

	5%		10%	
	SI	ED	SI	ED
τ_0 (s)	1,71	1,01	0,64	0,28
r	1,52	1,43	1,50	1,64

TABLE 3.4: Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage de la silice en suspension.

La figure 3.38 montre l'influence du SP sur la cinétique de restructuration. Pour les deux solvants, le temps caractéristique de restructuration dépend peu de la présence de SP. Le résultat est similaire pour l'exposant r de l'exponentielle étirée, ce qui signifie que le SP n'a aucune influence sur l'encombrement de la suspension. Ce résultat est en accord avec les autres mesures rhéologiques ci-dessus indiquant que le SP ne devrait pas avoir tendance à s'adsorber sur les particules de silice.

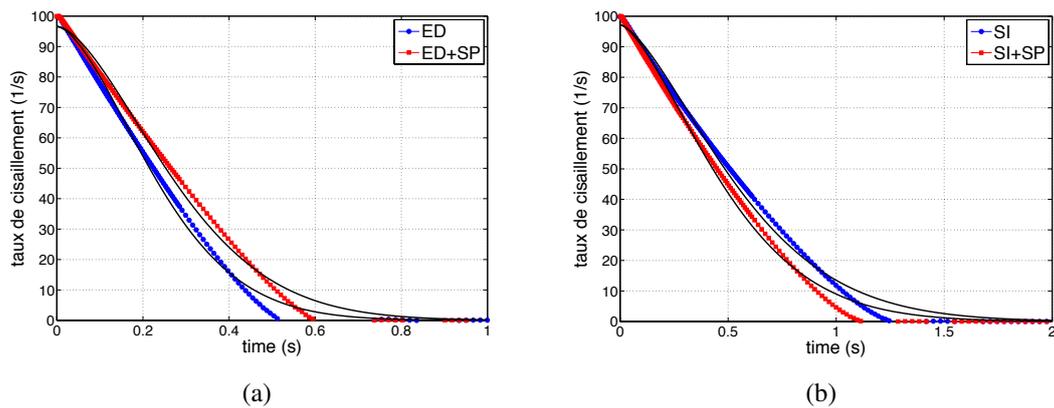


FIGURE 3.38: Réponse en terme de taux de cisaillement, sous chargement (0,1 Pa), de la silice dosée à 10% avec et sans SP; (a) dans l'eau déminéralisée; (b) dans la solution interstitielle

	ED+SP	ED	SI+SP	SI
τ_0 (s)	0,31	0,29	0,59	0,62
r	1,63	1,64	1,51	1,50

TABLE 3.5: Temps caractéristique de restructuration et exposant de l'interpolation de l'évolution du taux cisaillement en fluage de la silice dosée à 10% avec et sans superplastifiant.

5.5 Observation des arrangements de particules en suspensions à l'aide de la microscopie confocale

Afin d'aller plus loin dans l'interprétation des mesures rhéologique, l'organisation spatiale des nano-particules en suspension a été considéré à l'aide d'un microscope confocal.

L'image en figure 3.39 montre les nano particules d'argile en suspension (dosée à 1%) dans la SI. Certaines parties de l'image sont floues car toutes les particules ne sont pas dans le même plan focal. De même, il est possible de distinguer des cercles de diffraction suivant l'orientation des particules. Les « tâches » noires ou blanches sont soit des poussières, soit des agglomérats de particules d'argile. Celles-ci comprenant des atomes de magnésium et d'aluminium, il est possible de les différencier par fluorescence. Malgré ces artefacts, on peut conclure que les particules d'argiles sont flocculées et forment une structure en « mikado ». Cela est accord avec ce qui a été observé en rhéologie.

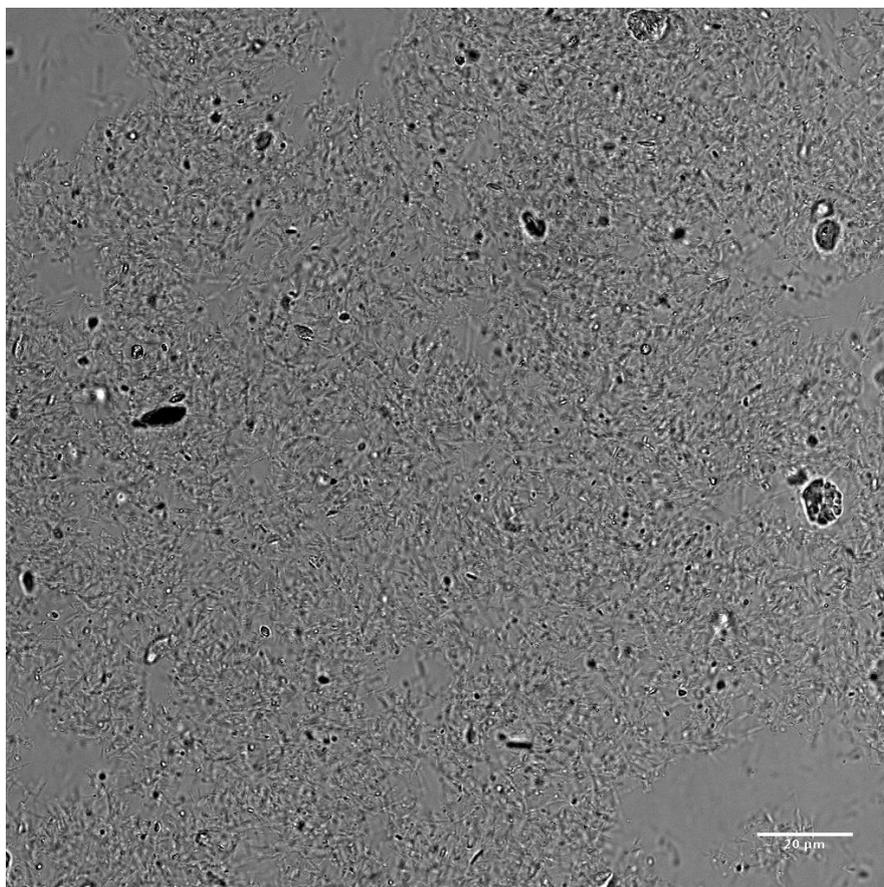


FIGURE 3.39: Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans la solution interstitielle.

Comme le montre l'image de la figure 3.40, lorsque les particules sont en suspension dans de l'ED, elles sont plus dispersées. Deux artefacts sont présents en bas et à gauche

de l'image (probablement des poussières déposées sur le verre).

Sans aller plus dans les détails de l'analyse des images (il faudrait pour cela utiliser des marqueurs fluorescents), on peut conclure que qualitativement les nanoparticules d'argile sont nettement plus floкулées en SI qu'en ED. Cela est en accord avec les différents résultats de rhéologie ci-dessus.

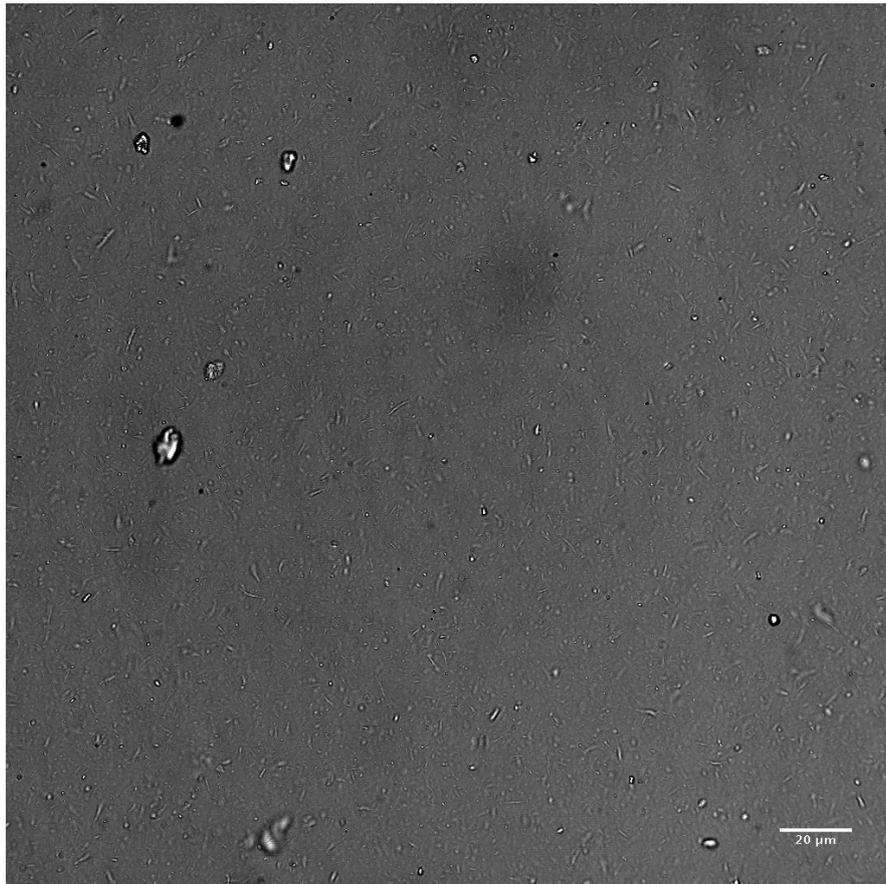


FIGURE 3.40: Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans l'eau déminéralisée.

Les deux photos en figures 3.42 et 3.41 montrent des images confocales de la silice dosées à 5% en suspension dans la SI et dans l'ED. Dans les deux solvants, la silice semble présenter une large distribution de taille de grains. La présence de grains entre 5 et 10 µm indique que la méthode de dispersion adoptée ici ne permet pas de désagglomérer totalement la silice. En outre, les deux images ne permettent pas de conclure quand à une possible dissolution d'une partie de la silice en SI.

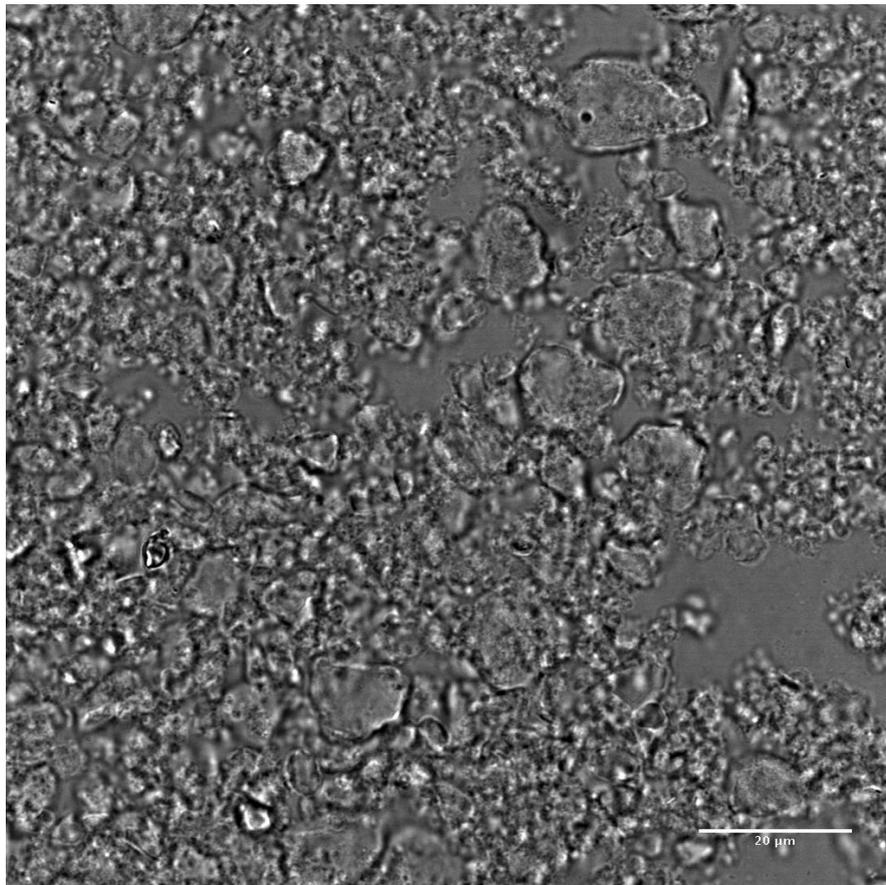


FIGURE 3.41: Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans la solution interstielle.

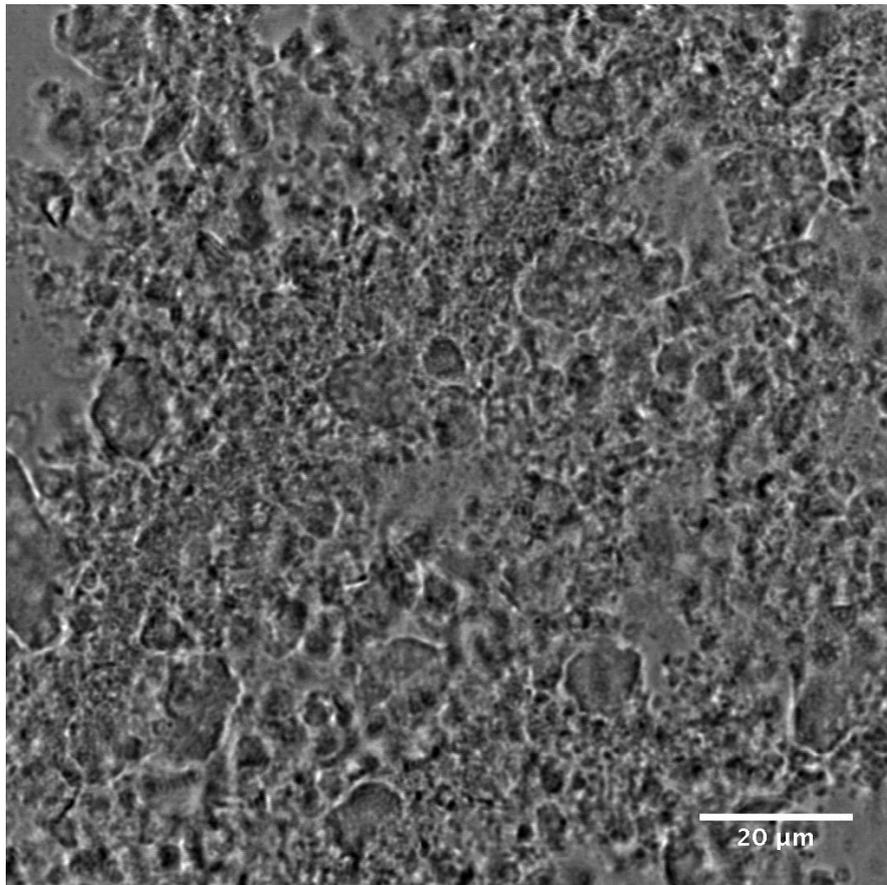


FIGURE 3.42: Image de microscopie confocale des nano particules d'argile en suspension dans l'eau déminéralisée.

6 Conclusion

À la lumière des résultats présentés ici, les nano-particules d'argiles flocculent dans la solution interstitielle de ciment. C'est ce phénomène qui provoque l'augmentation du seuil d'écoulement et de la thixotropie d'une pâte de ciment contenant cette variété d'argile. En outre, il a été montré que ces particules ont la capacité d'adsorber des molécules de superplastifiant à leur surface. En effet, la surface des particules d'argile étant chargée négativement, des ions Ca^{2+} s'adsorbent pour équilibrer les concentrations en ions dans la double couche électronique. Ces ions peuvent servir de site d'ancrage pour les molécules de PCE [132] et entraîner des forces de répulsions stérique entre les particules. Ainsi, comme les essais de fluage l'ont montré, l'encombrement de la suspension diminue et la microstructure est en partie défloculée. En vue d'une application pratique pour les matériaux à base de ciment, il faudrait prendre en compte cette propriété pour que l'argile n'entre pas en compétition avec les grains de ciment pour adsorber les molécules de superplastifiant.

Les mécanismes physiques pouvant expliquer l'influence de la silice sur le comportement rhéologique des matériaux à base de ciment sont moins évidents. D'après les mesures rhéologiques, les particules de silice semblent moins floculées dans la solution interstitielle de ciment, avec une éventuelle dissolution partielle de la silice. L'impact du SP sur la rhéologie des suspensions de silice est faible. Il ne devrait ni s'adsorber à la surface des particules ni rentrer en compétition avec les grains de ciment dans les utilisations pratiques.

Chapitre 4

Impact de nano particules d'argile sur les propriétés à l'état frais et au jeune âge des liants hydrauliques à base de laitier de haut fourneau

Actuellement, l'utilisation des liants à base de laitier de haut fourneau se généralise de plus en plus à cause de leur faible impact environnemental, mais également à cause de leurs performances à long terme (résistance mécanique et durabilité), supérieures à celles des matériaux à base de ciment Portland seul. L'un des principaux inconvénients qui limitent leur utilisation pratique provient du fait que la cinétique de prise de résistance mécanique est trop lente comparée à celle des liants habituels. Par ailleurs, les propriétés rhéologiques (ie d'ouvrabilité), sont modifiées de manière significative en présence de laitier. Des études académiques approfondies sont donc nécessaires, en particulier l'impact des adjuvants habituellement utilisés avec le ciment Portland est à revoir. Ici nous considérons le cas particulier de l'impact de l'argile (celle étudiée dans les précédents chapitres), utilisée pour ses propriétés d'épaississement et de thixotropie. L'ajout d'argile devrait permettre d'augmenter le seuil d'écoulement des liants à base de laitier, sachant que ces derniers sont caractérisés par un seuil assez faible dans le cas de dosages en eau standard. Il est tout aussi légitime de s'attendre à ce que l'ajout d'argile (dispersée à l'échelle nanométrique) accélère l'hydratation du liant par effet de nucléation.

Nous considérons ainsi l'impact de l'argile sur des systèmes laitier/Portland incluant aussi bien la rhéologie, la cinétique d'hydratation ainsi que le développement des résistances mécaniques au jeune âge (jusqu'à 7 jours).

1 Hydratation des systèmes ciment-laitier

Dans ce chapitre, un état des lieux non-exhaustif des principaux mécanismes d'hydratation et des propriétés au jeune âge des matériaux à base de ciment est développé.

L'influence des nano-particules sur la réaction d'hydratation est aussi considérée. Enfin, cette étude bibliographique se clôture sur la problématique de l'hydratation des laitiers de haut-fourneaux activés.

1.1 Processus d'hydratation du ciment Portland

L'un des paramètres le plus influent sur les propriétés au jeune âge et à l'état frais est la distribution de taille de grains. En effet, la compacité de la pâte de ciment et la surface spécifique du clinker sont directement liées à ce paramètre. La compacité joue un rôle prépondérant sur la rhéologie des matériaux à base de ciment [27]. La surface spécifique influence la vitesse de la réaction d'hydratation : plus celle-ci est grande et plus la réactivité du liant sera grande. Un ciment Portland « classique » a une surface spécifique entre 300 et 350 m^2/kg , tandis que pour un ciment à prise rapide elle est de l'ordre de 400-550 m^2/kg .

Le clinker de ciment Portland est principalement composé des oxydes suivants : CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 (les proportions sont données dans le tableau 4.1). D'autres oxydes peuvent être présents en faible proportion comme MgO , TiO_2 , SO_3 , Na_2SO_3 , K_2O .

	Formule simplifiée	Proportion %
Alite	C3S	50-70
Belite	C2S	15-30
Aluminate	C3A	5-10
Ferrite	C4AF	5-15

TABLE 4.1: Composition chimique du clinker d'un ciment portland [23]

Il est important de noter que les minéraux supplémentaires présents en faible quantité (alcalins, sulfates, chaux vive ...) peuvent avoir un impact non négligeable sur le processus d'hydratation des matériaux cimentaires.

L'hydratation du ciment Portland étant une réaction exothermique, il est possible de suivre son évolution au cours du temps à l'aide de mesure de calorimétrie isotherme. Cette cinétique se décompose en cinq phases principales (figure 4.1) :

- Zone 1 : dès que le ciment et l'eau sont mis en contact, les ions alcalins se dissolvent. Les premiers hydrates se forment : ce sont des C-S-H métastable et de l'ettringite. Cette dernière phase est le produit de la réaction entre les aluminates et les ions sulfates. Cela se traduit par un fort dégagement de chaleur, et par l'apparition d'un premier pic sur la courbe de mesure calorimétrique.
- Zone 2 : on observe une phase dite « dormante » au cours de laquelle le dégagement de chaleur est faible. La dissolution des ions dans la SI est lente jusqu'à arriver à saturation. Cette période dure deux à trois heures.
- Zone 3 : les mécanismes régissant la période d'induction sont encore mal compris [164]. Lorsque la solution interstitielle arrive à saturation, il y a une accélération de l'hydratation des C3S. Cette réaction induit la nucléation et la formation de

C-S-H ainsi que de portlandite. Cela correspond au début de prise de la pâte de ciment. Cette activité chimique se traduit par un fort dégagement de chaleur et correspond au deuxième pic de chaleur (figure 4.1).

- Zone 4 : l'ettringite se re-dissout pour former des phases de type mono-sulfo aluminates (Afm). Un pic d'hydratation secondaire lié à la formation de ces phases aluminates peut apparaître. Il s'ensuit un ralentissement de la réaction d'hydratation et donc une diminution de l'activité thermique au cours du temps. Les raisons de ce ralentissement après une dizaine d'heures sont également mal comprises [165]. L'hypothèse principale consiste à penser qu'une couche d'hydrate peu poreuse se forme à la surface des grains de ciment. La cinétique d'hydratation va donc passer d'un processus surfacique à un processus de diffusion.
- Zone 5 : la dernière période se caractérise par une hydratation lente des grains de ciment et une évolution lente de la microstructure. Les phases anhydres ne seront jamais totalement hydratées.

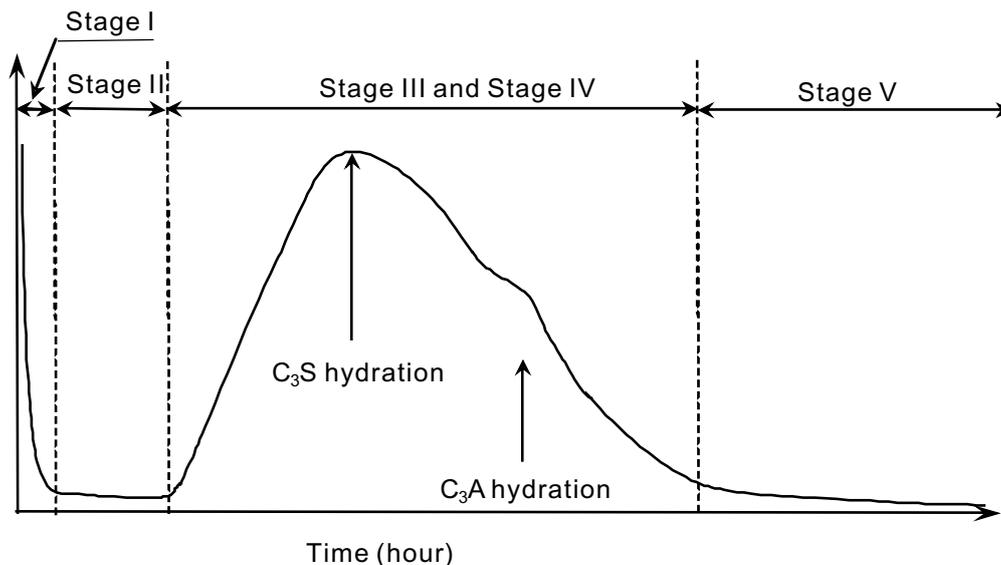


FIGURE 4.1: Flux de dégagement de chaleur au cours de la réaction d'hydratation du ciment Portland [16]

L'hydratation des phases anhydres est un processus long qui peut durer plusieurs années. Odler et al [17] ont étudié l'évolution du degré d'hydratation de chaque phases anhydres en fonction du temps. Comme le montre la figure 4.2, celles-ci continuent de s'hydrater à très long terme.

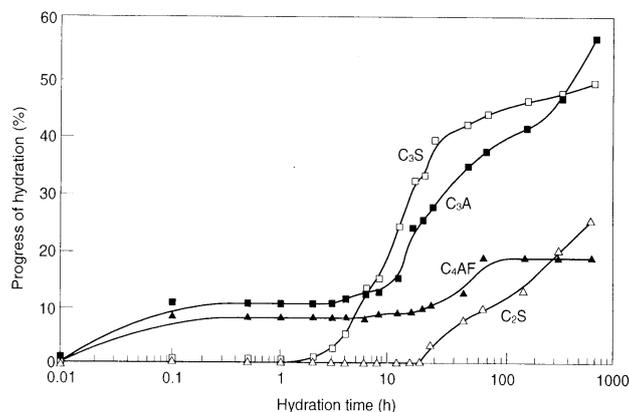


FIGURE 4.2: Évolution du degré d'hydratation des phases du ciment Portland en fonction du temps [17]

Le processus d'hydratation du ciment Portland peut être modifié en fonction des additifs (filler calcaire, fumée de silice, SP etc). L'un des axes de recherche récents afin d'améliorer les propriétés d'hydratation des matériaux cimentaires consiste à rajouter un très faible pourcentage en nano-particules.

1.2 Influence de nano-particules sur l'hydratation du ciment Portland

Les nano-particules présentent une large gamme de formes, de tailles et de propriétés physico-chimiques. L'influence qu'elles peuvent avoir sur les matériaux cimentaires est donc variée. Par exemple, les nano-particules de palygorskite précédemment utilisées dans cette thèse ont un impact à l'état frais, mais rien ne montre qu'elles aient une influence sur les propriétés au jeune âge et à long terme. Cela sera considéré plus loin. Revenons, dans un premier temps, sur les nano-particules étudiées dans la littérature et qui ont un impact sur le processus d'hydratation du ciment portland.

L'influence des nano-particules de silice sur les propriétés des matériaux à base de ciment portland est très étudiée depuis environ une dizaine d'années. C'est notamment le cas de nano particules de silice. La nano-silice est utilisée soit sous forme de fumée de silice (taille moyenne de quelques centaines de nanomètres) soit sous forme d'autres produits industriels (silice précipitée). Il été notamment montré que celles-ci permettent d'accélérer (Figure 4.3) l'hydratation d'un ciment Portland selon deux mécanismes différents : les particules peuvent aussi bien servir de sites de nucléation pour la précipitation de C-S-H que participer à la réaction pouzzolanique à long terme [166, 167]. Selon ce dernier mécanisme, la nano-silice permet de former des C-S-H supplémentaires et ainsi augmenter la résistance mécanique du matériau. En outre, l'effet de nucléation provoque une accélération de la réaction d'hydratation qui se traduit par une dissolution plus rapide du C3S et une précipitation plus rapide de la Portlandite [166, 9, 168, 136, 133].

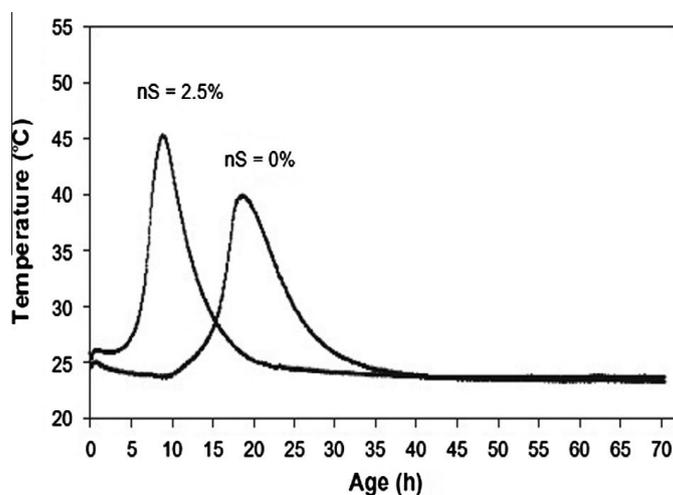


FIGURE 4.3: Influence de la nano-silice sur le flux de chaleur lors de l'hydratation d'une pâte de ciment [9].

Le calcaire est souvent utilisé comme « filler » dans les compositions de matériaux cimentaires. Des études ont montré que s'il est introduit sous forme nanométrique, il permet également d'accélérer la réaction d'hydratation par effet de nucléation [169]. Par contre, le calcaire est quasiment inerte et participe peu à l'hydratation.

L'influence d'autres types de nano-particules (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO) ont été étudiées dans le cas de matériaux à base de ciment Portland. Dans le cas général, celles-ci accélèrent la réaction d'hydratation [52] par effet de nucléation. De plus, elles améliorent les propriétés au jeune âge en densifiant la microstructure et donc en diminuant la porosité des matériaux [170, 171, 172, 173].

1.3 Processus d'hydratation des liants à base de laitier

Les laitiers de haut-fourneau sont des déchets issus de l'industrie sidérurgique. Leur composition chimique est proche de celle du ciment Portland ce qui facilite leur utilisation pour les intégrer comme matériau de remplacement du ciment afin de diminuer l'impact environnemental. Par ailleurs, les bétons comprenant de fortes proportions de laitiers de haut-fourneau présentent de très bonnes propriétés de durabilité. Néanmoins les propriétés mécaniques au jeune âge restent médiocres car la réaction d'hydratation des laitiers est lente. La cinétique et la chimie de la réaction d'hydratation des laitiers de haut-fourneaux sont abordées brièvement ci-dessous. De même, les paramètres ayant une influence significative sur l'activation des laitiers sont décrits.

1.3.1 Chimie et cinétique de la réaction d'hydratation des laitiers

Les laitiers alcali-activés ont été étudiés en tant que liants hydrauliques pour la première fois par Glukhovsky en 1959 [174]. Les matériaux testés étaient composés de lai-

tier de haut-fourneau et d'activateurs de type alcalin tels que des silicates, aluminates, des sels. La liste des activateurs utilisés est détaillée dans les travaux de Glukhovski et al [175] ainsi que Shi et al [176].

La composition chimique d'un laitier est très proche de celle du clinker de ciment Portland. Les oxydes présents dans la composition sont les mêmes, seul les proportions des composants changent. Le tableau 4.2 montre la composition chimique des laitiers de haut fourneau ; les proportions entre chaque oxyde peut varier suivant les sites de production.

CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	Fe	S
35-48	32-41	9-18	1-9	0,4-0,7	0,2-3	0,4-1,5

TABLE 4.2: Composition chimique (en %) typique des laitiers de haut fourneau [24, 25]

De même que pour le ciment Portland, des oxydes de MgO , TiO_2 , SO_3 , Na_2O_3 , K_2O peuvent être présents en très faible proportion. Néanmoins, la structure des phases anhydres entre ciment Portland et laitier est différente. Le laitier est obtenu par refroidissement rapide, les atomes n'ont donc pas le temps de s'ordonner la structure des phases anhydres est amorphe. Le profil de diffraction aux rayons X d'un laitier ne présente donc aucun pic caractéristique, mais un seul halo. Au contraire, dans le ciment Portland les phases sont cristallines et le profil de DRX d'un ciment portland anhydre présente une multitude de pics (voir figure 4.5 4.4).

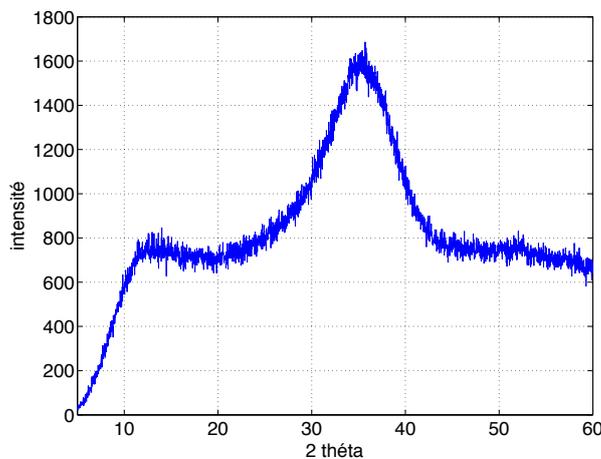


FIGURE 4.4: Profil de DRX du laitier anhydre.

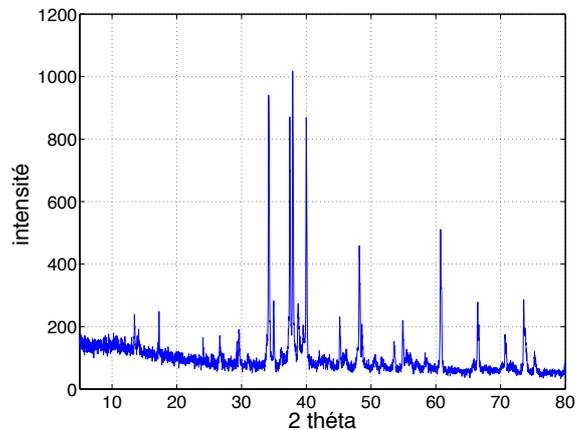


FIGURE 4.5: Profil de DRX du ciment Portland anhydre.

Shi et al [18] ont identifié trois types de cinétiques d'hydratation différentes des laitiers en fonction de l'activateur utilisé. La figure 4.6 présente l'évolution schématique du flux de chaleur en fonction du temps pour les trois groupes de laitiers activés identifiés. Un premier groupe activé avec du Na_2HPO_4 ne présente qu'un seul pic qui correspond à la dissolution des grains de laitier. Dans ce cas précis, le matériau ne montre aucun signe de prise à long terme (Type A sur la figure 4.6). Un deuxième groupe comprend les laitiers activés par du $NaOH$ (type B). Cela correspond à une cinétique proche de celle du ciment Portland. Néanmoins la chaleur totale dégagée est bien moins importante que pour un ciment. Enfin le dernier groupe concerne l'activation par des sulfates (type C). Ce groupe a la particularité de présenter deux pics d'hydratation avant la période dormante.

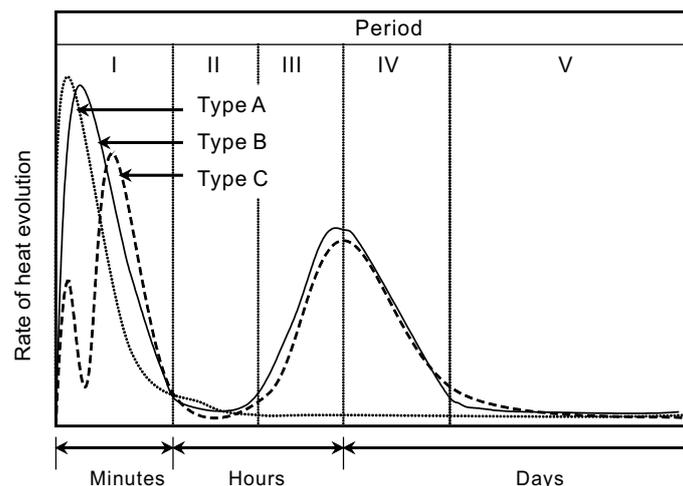


FIGURE 4.6: Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour des laitiers activés. Trois groupes distincts apparaissent en fonction du type d'activateur : Na_2HPO_4 (type A); $NaOH$ (type B); Na_2SO_4 (type C) [18].

Comme pour le ciment portland, les C-S-H sont les hydrates principaux formés lors de la réaction d'hydratation des laitiers activés [177, 46, 178, 179]. Néanmoins, le degré de substitution d'aluminium dans le C-S-H est plus important que pour le ciment Portland [178]. De surcroît, les C-S-H sont plus cristallisés ce qui les rend détectables en diffraction aux rayons X. L'hydratation du laitier entraîne également la formation de phases AFm et de l'hydrotalcite [19] (voir figure 4.7). Enfin, une autre différence avec le ciment Portland réside dans le fait qu'il n'y a pas de portlandite produite au cours de de l'hydratation d'un laitier.

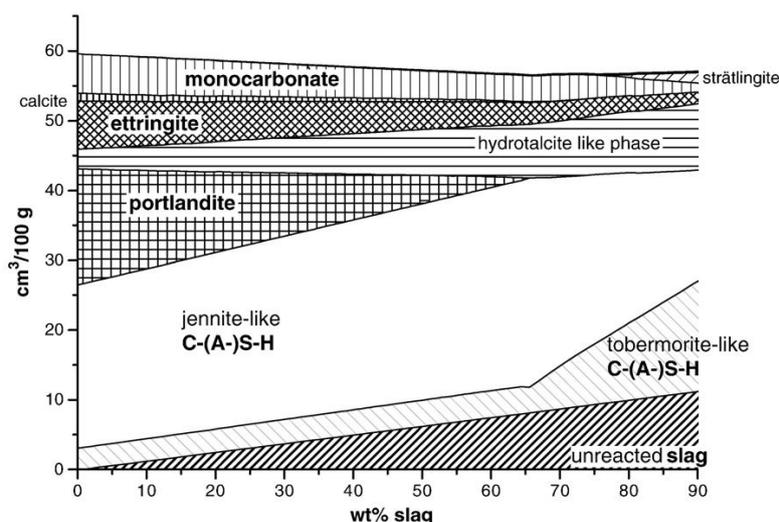


FIGURE 4.7: Assemblage de phases hydratées pour un mélange Portland-laitier en fonction du dosage en laitier [19].

Les paramètres influençant la cinétique d'hydratation des liants à base de laitier sont multiples. Dans cette étude, la méthode d'activation n'étant pas l'objectif principal, il a été choisi d'effectuer une activation simple à l'aide d'ajout de $NaOH$. Dans ces conditions, les paramètres influençant la cinétique d'hydratation sont le pH, la température et la composition.

1.3.2 Influence du pH

La cinétique de dissolution d'un laitier, comme tous les verres, augmente avec le pH. Toutefois cette augmentation n'est pas linéaire : lorsque l'on met en contact une poudre de laitier avec de l'eau à pH neutre, la valeur de ce dernier augmente jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de 11. Le laitier est dissous et des hydrates peuvent précipiter, cependant la cinétique est très lente (plusieurs semaines pour avoir une prise). Si l'on augmente le pH au-delà de 12, cette cinétique se trouve accélérée de manière significative.

Plusieurs études ont montré que l'augmentation du pH de la solution interstitielle est une solution efficace pour dissoudre les grains de laitier et ainsi permettre l'évolution du processus d'hydratation [180, 181, 182]. Zeghichi et al [183] ont montré que en-dessous

d'un pH égal à 9, la résistance en compression des laitiers est négligeable (cf figure 4.8), même après 7 jours.

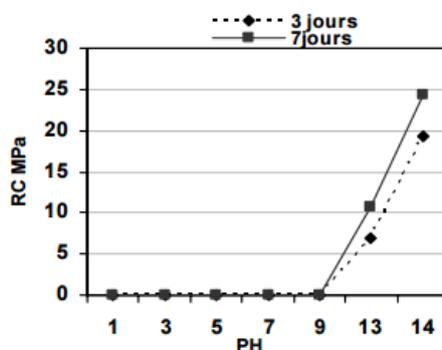


FIGURE 4.8: Résistance en compression d'un laitier en fonction du pH [20].

Michel [180] a effectué une étude détaillée de l'évolution de la cinétique d'hydratation des laitiers en fonction du pH. Pour un milieu neutre ou faiblement basique ($7 < pH < 10$) le matériau est en dehors de son équilibre thermodynamique. Néanmoins la cinétique de dissolution est très lente ce qui peut permettre de considérer le système comme figé. Dans le cas général, des hydrates tels que les C-S-H ne sont pas stables dans cette gamme de pH. Même si le laitier se dissout, on n'aura pas de précipitation d'hydrates. Pour un pH supérieur à 10, les ions OH⁻ peuvent attaquer les liaisons Al-O- et Si-O-. La dissolution des aluminates et silicates va entraîner une déstabilisation de la structure du verre. Ainsi les autres espèces ioniques (Ca, Mg, Na) sont à leur tour dissoutes. Au delà d'un pH=12, la cinétique de dissolution est suffisamment rapide pour être considérée comme effective. Cette valeur de pH constitue le « seuil d'attaque » des laitiers vitrifiés.

Ici, les formulations contenant du ciment Portland auront un pH supérieur à 13 et celles qui sont activées par du NaOH auront un pH d'environ 13,5 (voir composition ci-dessous).

1.3.3 Influence de la température

La cinétique de dissolution-précipitation du laitier dépend plus fortement de la température que dans le cas du Portland. A température ambiante, les propriétés hydrauliques des laitiers seuls restent latentes. Vasiliev et al ont montré que ce n'est plus le cas lorsque l'on augmente la température.

Barnett et al [21] ont étudié l'influence de la température de cure sur des mélanges ciment-laitier. La figure 4.9 montre la résistance en compression de mortiers à base d'un liant constitué de ce mélange en fonction de la température pour différentes proportions de laitier. On peut noter l'augmentation de la sensibilité à la température lorsque le pourcentage en laitier dans le mélange augmente.

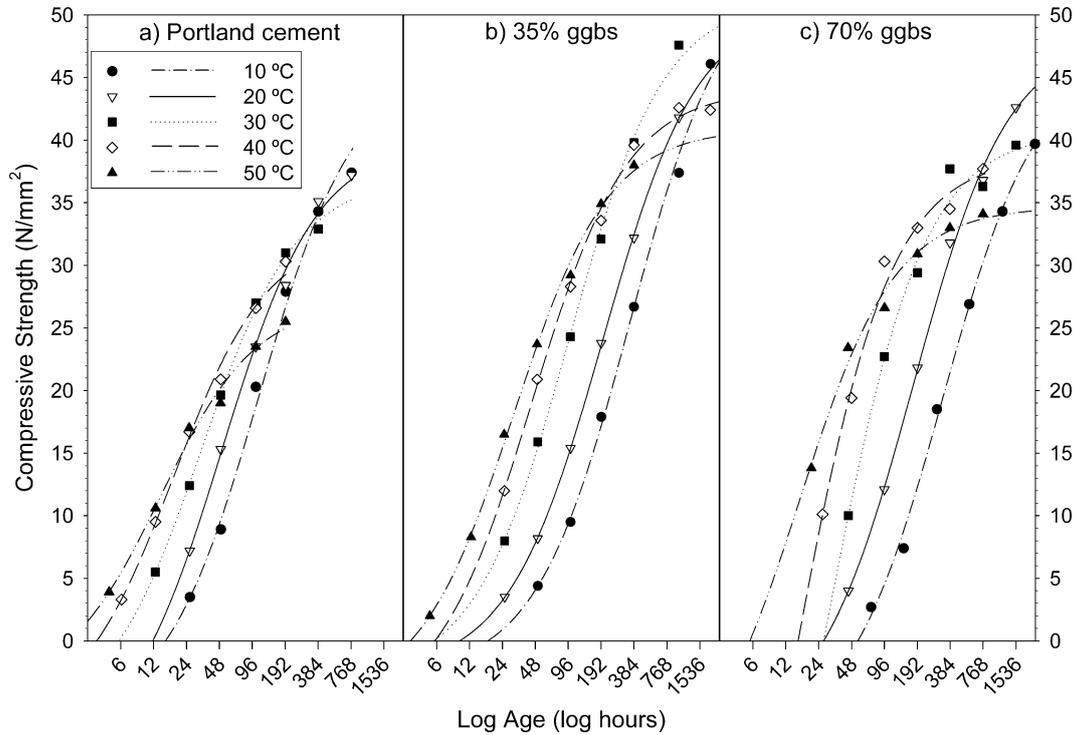


FIGURE 4.9: Résistance en compression de mortiers à base de laitier/Portland en fonction de la température de cure [21].

Dans notre étude les échantillons ont été conservés dans une pièce à atmosphère contrôlée dont la température était fixée à 23°C.

1.3.4 Influence de la composition

La composition chimique des laitiers joue aussi un rôle important sur leur réactivité. Celle-ci augmente avec la teneur en chaux et en magnésie mais diminue lorsque la teneur en silice et en oxyde de manganèse est trop importante [22]. Afin de pouvoir comparer des laitiers ayant des compositions chimiques différentes, deux indicateurs ont été définis : le module de basicité (eq 4.1) et celui d'activité (eq 4.2).

$$M_0 = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (4.1)$$

$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad (4.2)$$

Plus le module de basicité est grand et le module d'activité petit, plus les propriétés hydrauliques sont importantes. Les laitiers peuvent être séparés en trois groupes en

fonction de la valeur du module de basicité : basique ($Mo > 1$), acide ($Mo < 1$) et neutre ($Mo = 0$). D'après les travaux de Divet et al [22] lorsque ce module est d'environ 1,3 le laitier présente une bonne activité hydraulique et il présente un optimum de résistance en compression à long terme (cf 4.10)

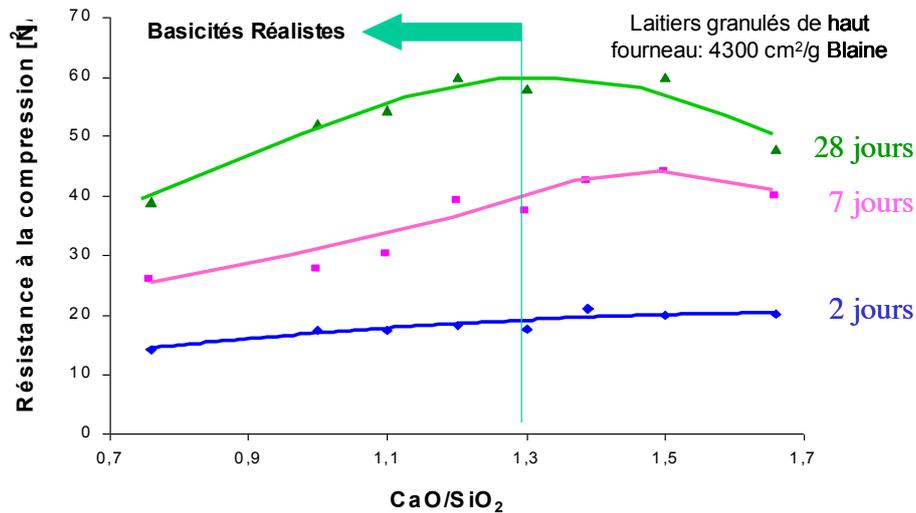


FIGURE 4.10: Résistance en compression d'un laitier en fonction de l'indice basicité [22].

2 Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Le ciment Portland utilisé est un CEM1 52,5 fourni par Lafarge et provenant de la cimenterie du Havre. La composition chimique de ce dernier est fournie dans le tableau ci-dessous :

	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	SO ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	Perte au feu (%)
CEM1	4,83	1,64	65,79	1,07	0,31	0,25	3,78	0,8	1,41

	Gypsum (%)	Hemihydrate (%)	Anhydrite (%)	Calcite (%)	C3S Bogue (%)	C2S Bogue (%)	C3A Bogue (%)	Blaine (cm ² /g)	D10 (µm)
CEM1	2,12	1,8	0,56	0,81	68,07	5,25	10,04	3969	1,9

FIGURE 4.11: Composition chimique du CEM1 52,5 provenant de la cimenterie du Havre de Lafarge.

Le laitier de haut fourneau utilisé a été fourni par l'entreprise Ecocem-France. La composition chimique du laitier est donnée dans le tableau 4.3 :

<i>CaO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SO₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MnO</i>
43.4	37.1	10.8	0.1	0.6	0.3
<i>TiO₂</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>S²⁻</i>	
0.5	6.7	0.5	0.01	0.9	

TABLE 4.3: Composition chimique du laitier de hauts fourneaux Ecocem en pourcentage massique

Dans cette étude, deux types d'activation du laitier sont envisagées : avec du ciment et à l'aide d'hydroxyde de sodium. Pour chaque formulation de liant trois dosages différents en argiles sont considérés. L'argile utilisée est la même que celle des chapitres précédents (palygorskite). Les formulations et les dénominations sont décrites dans le tableau 4.4. Le rapport eau/liant est fixé à 0.5 pour toutes les formulations.

	Ciment	Laitier	Argile	NaOH
50NC0	50	50	0	0
50NC1	49	50	1	0
50NC2	48	50	2	0
75NC0	25	75	0	0
75NC1	24	75	1	0
75NC2	23	75	2	0
NaOH NC0	0	96	0	4
NaOH NC1	0	95	1	4
NaOH NC2	0	94	2	4

TABLE 4.4: Différentes formulations utilisées et leur dénomination

2.2 Méthodes

2.2.1 Caractérisation mécanique

L'influence de l'argile sur la résistance en compression et traction est étudiée à l'aide d'éprouvettes de mortiers normalisés 4x4x16 cm. Dans un premier temps, le mélange est effectué à sec (liant et sable) pendant une minute à l'aide d'un malaxeur, puis pendant encore deux minutes avec l'eau. Le remplissage est effectué en deux temps, les éprouvettes étant vibrées pendant 30 secondes à chaque étape afin de limiter l'inclusion de bulles d'air.

Les essais ont été réalisés selon la norme de caractérisation des mortiers [NF EN 1015-11]. La résistance en flexion est déterminée par l'essai de flexion trois points. Après rupture en flexion les deux parties de l'éprouvette sont testées en compression. Pour chaque

formulation, la résistance en flexion est moyennée sur trois éprouvettes et la résistance en compression sur six.

2.2.2 Suivi de la cinétique de l'hydratation par calorimétrie isotherme

L'influence de l'argile sur la cinétique d'hydratation est caractérisée par microcalorimétrie isotherme. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un calorimètre isotherme TAM air de TAInstrument.

La quantité de produit pour chaque échantillon est de 7,5 grammes. La cellule de référence permettant de prendre en compte les variations de températures non souhaitées est composée de 5 grammes de sable siliceux et de 2,5 grammes d'eau. La composition a été déterminée afin d'obtenir une capacité calorifique de référence équivalente à celle des échantillons. Ces derniers sont mélangés pendant 15 secondes à 200 tours/min avant d'être introduits dans le calorimètre. Les résultats présentés sont des courbes moyennées sur deux mesures minimum.

2.2.3 Caractérisation des phases cristallines par diffraction aux rayons X

La diffraction aux rayons X (DRX) permet de caractériser les phases cristallines créées au cours de l'hydratation des matériaux cimentaires. La DRX est l'une des techniques d'analyse de phases la plus utilisée dans le domaine. Cela permet de faire une caractérisation aussi bien qualitative que quantitative lorsque les phases sont bien cristallisées (méthode Ritveld). En présence de laitier, l'apport de cette technique est toutefois limité à cause notamment de la structure amorphe de ce liant. La DRX en général et ses applications dans le cas des matériaux cimentaires est bien décrite dans la littérature [184, 185, 186]. Ici nous allons l'exploiter uniquement de manière qualitative. Un diffractomètre Bruker type D2 avec une cible cobalt a été utilisé. Après hydratation à différentes échéances le matériau est broyé et utilisé sous forme de poudre pour les mesures de DRX. Il n'a pas été jugé nécessaire de stopper l'hydratation puisque aux échéances considérées, les échantillons ont déjà suffisamment durci.

3 Résultats et discussions

3.1 Propriétés rhéologiques

Toutes les mesures présentées dans cette partie sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre AR2000ex de TA Instruments équipé d'une géométrie vanne. Les formulations sont mélangées pendant 2 minutes à une vitesse de 500 tr/min à l'aide du malaxeur IKA eurostar 40.

Le comportement rhéologique des pâtes cimentaires à base de laitier a été très peu étudié dans la littérature [187, 188, 189]. Ici nous considérons aussi bien le cas des laitiers alcali-activés que les mélanges laitier/Portland.

La figure 4.12 représente les courbes d'écoulement de différents type de formules à base de laitier en comparaison avec celle d'un CEM1. Le remplacement du ciment par du laitier entraîne une légère diminution du seuil d'écoulement, mais également une augmentation significative de la viscosité. L'augmentation de la viscosité pour les formulations à base de laitier peut être expliquée en partie par l'augmentation de la fraction volumique (sachant que c'est la fraction massique qui est fixée). Les fractions volumiques des matériaux sont rapportées dans le tableau 4.5. Une deuxième explication pourrait être liée à la forme angulaire des grains de laitier. La diminution du seuil en présence du laitier pourrait être attribuée en particulier au fait que la fraction colloïdale dans la granulométrie du ciment est plus importante. Par ailleurs, en présence de ciment les phases aluminates réagissent immédiatement après contact avec eau entraînant la précipitation des hydrates telle que l'ettringite, ce qui augmenterait le seuil.

La pâte de laitier alcal-activé avec du NaOH présente un seuil d'écoulement encore plus faible que dans le cas des mélanges laitier/ciment et une viscosité toujours plus élevée. Une hypothèse qui pourrait expliquer la baisse du seuil d'écoulement serait l'absence de formation d'hydrates primaires (ettringite) dans le cas du laitier alcali-activé, et l'absence des ultrafines du ciment.

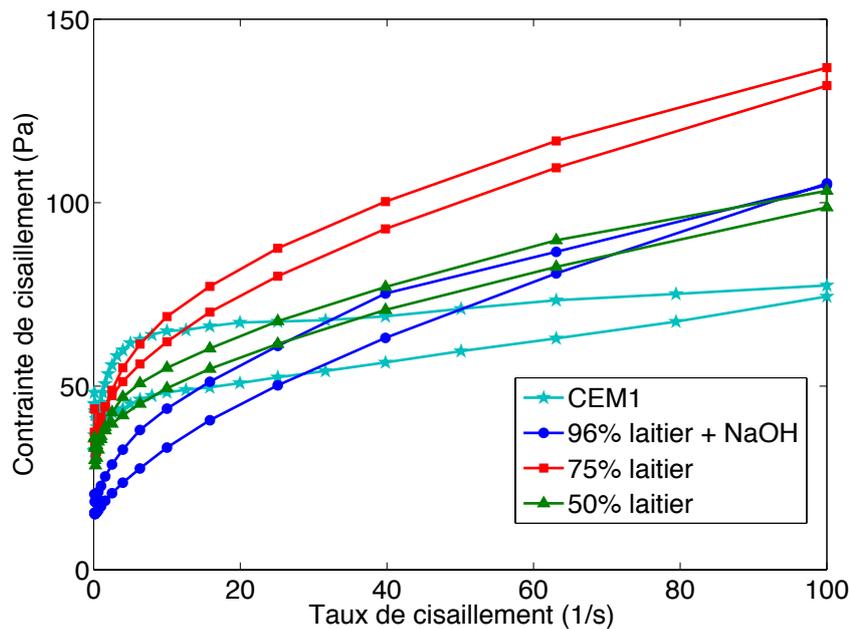


FIGURE 4.12: Courbes d'écoulement de pâtes de liants à base de laitier en comparaison avec celle d'un ciment Portland CEM1.

D'un point de vue pratique il est important d'avoir un minimum de seuil d'écoulement afin de limiter le ressuage lorsque l'on va rajouter du sable et du gravier pour faire du béton. Dans le cas de formulations de bétons ou mortiers à base de laitier il peut donc s'avérer utile d'inclure un additif permettant d'augmenter le seuil à l'échelle de la pâte. L'ajout

Formulation	CEM1	50% laitier	75% laitier	laitier activé
Fraction volumique	0,387	0,398	0,403	0,398

TABLE 4.5: Évolution de la fraction de volumique en fonction du dosage en laitier.

de 0,5% (en masse) d’argile permet d’obtenir un seuil d’écoulement du même ordre de grandeur que celui d’une pâte de ciment pure (voir figure 4.13). En vue d’une application pratique, l’ajout d’argile permettra ainsi de diminuer la ségrégation du squelette granulaire des matériaux à base laitier. Par contre, l’ajout d’argile entraîne une augmentation supplémentaire de la viscosité, qui était déjà trop élevée.

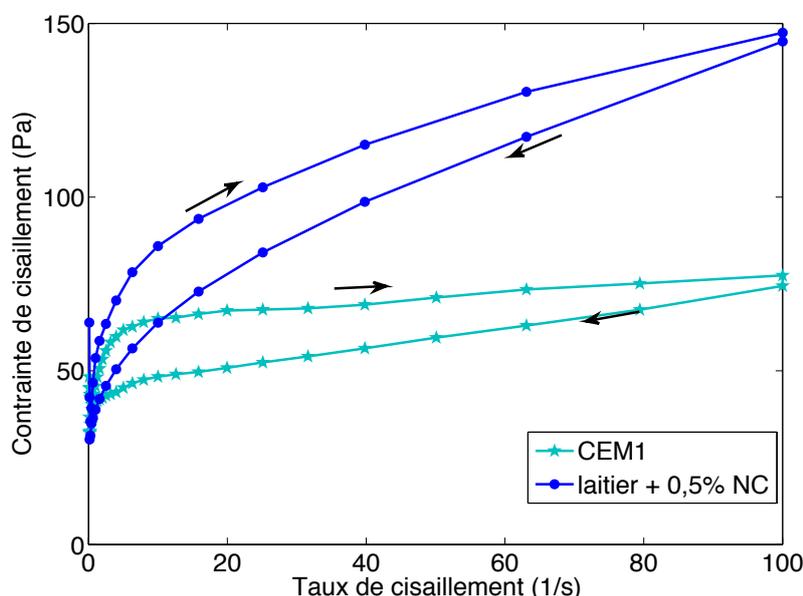


FIGURE 4.13: courbe d’écoulement d’une pâte de ciment pure (CEM1) et d’une formulation de laitier alcali-activé avec une addition d’argile pour augmenter le seuil d’écoulement (95,5% laitier 0,5% nano argile 4% NaOH).

L’utilisation d’un SP peut permettre de diminuer la viscosité de ces pâtes. Malheureusement celui-ci va aussi agir sur la valeur de seuil. Après avoir modifié la formulation empiriquement, il est apparu qu’en parallèle de l’ajout de superplastifiant il est nécessaire d’augmenter le dosage en argile afin de ne pas avoir un seuil trop faible. La figure 4.14 montre les courbes d’écoulement d’une pâte de ciment pure et d’une pâte de laitier alcali-activé en présence de 1% d’argile et d’un SP. À la vue de ces résultats, il est possible de conclure que l’ajout d’argile permet de régler le problème de la diminution du seuil. Par contre, l’objectif de réduire la viscosité de la pâte nécessite d’autres études complémentaires.

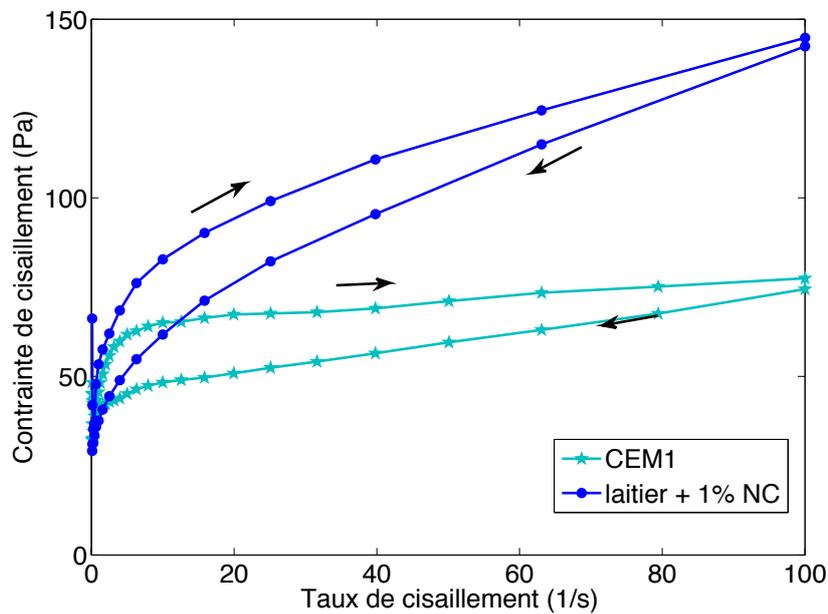


FIGURE 4.14: Courbe d'écoulement d'une pâte de ciment pure (CEM1) et d'une formulation à base de laitier (94,9% laitier 1% nano argile 4% NaOH et 0,1% de superplastifiant) pour un $e/c=0,5$

3.2 Propriétés mécaniques

Nous considérons l'évolution des résistances en flexion et compression de mortiers normalisés à base de liants ciment-laitier à différentes échéances. La figure 4.15 montre l'évolution des résistances en flexion et compression de mortiers à base d'un liant 50% ciment - 50% laitier pour différents dosages en argile. Aux courtes échéances (2 jours) l'addition de nano particules d'argile entraîne une augmentation significative de la résistance en compression (2 jours) et une augmentation plus modérée en flexion. Toutefois aux plus longues échéances l'argile dégrade globalement les propriétés mécaniques.

Les résistances mécaniques des mortiers à base d'un liant composé de 75% laitier - 25 % ciment pour différents dosage en argile sont présentées sur la figure 4.16. Comme attendu, l'augmentation de la teneur en laitier entraîne le ralentissement de la cinétique d'hydratation du liant et par conséquent la diminution des résistances mécaniques jusqu'à 7 jours (à comparer avec les résultats de la figure 4.15).

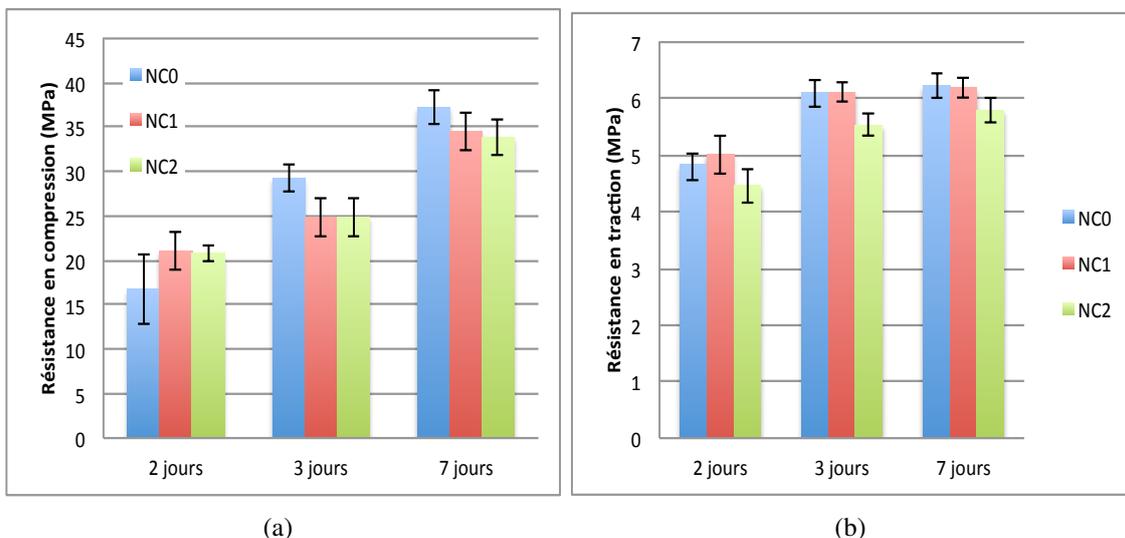


FIGURE 4.15: Résistance mécanique de mortiers normalisés à base de 50% de laitier / 50% ciment à 2, 3 et 7 jours ; (a) résistance en compression ; (b) résistance en flexion.

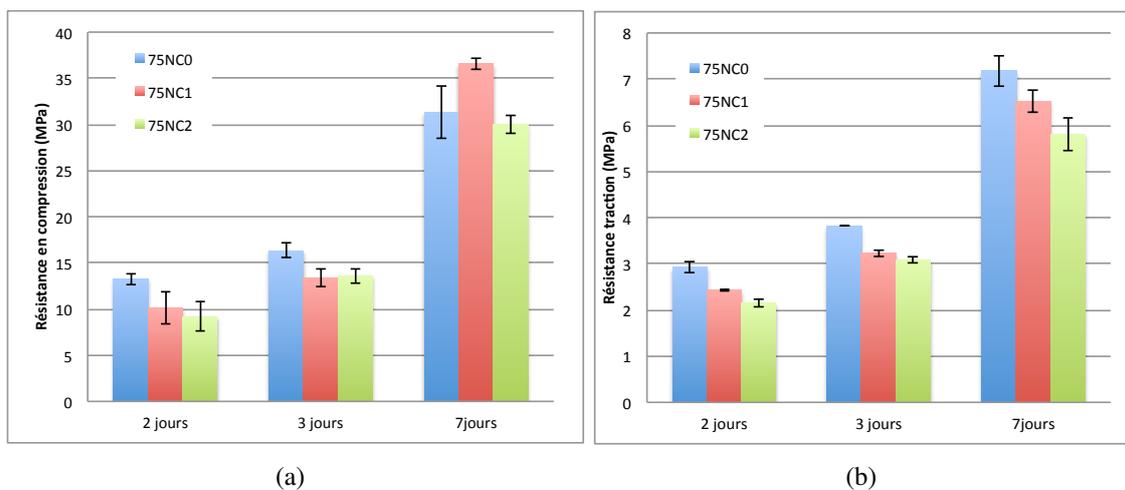


FIGURE 4.16: Résistance mécanique de mortiers normalisés à base de 75%laitier-25%ciment à différentes échéances ; (a) résistance en compression ; (b) résistance en flexion.

La question est alors de savoir si l'argile impacte la résistance à travers une modification de l'hydratation (quantité et nature des hydrates) ou à travers d'autres mécanismes, liés par exemple à la modification des propriétés rhéologiques (donc mise en place) ainsi qu'à une éventuelle modification de la distribution de la phase aqueuse ?

3.3 Cinétique de la réaction d'hydratation

Dans un premier temps des mesures de calorimétrie isotherme ont été effectuées afin de déterminer l'impact de l'argile sur la cinétique de la réaction d'hydratation du ciment portland (figure 4.17). Dans le cas général, le premier pic correspond au phénomène de dissolution des grains de ciment et à la formation des premiers hydrates liés aux phases aluminates (ettringite). Le second correspond principalement à la formation des C-S-H et de la portlandite (hydratation de C3S) et d'autres phases aluminates. L'impact de l'argile sur l'hydratation est faible. Elle ne semble pas jouer le rôle attendu de site de nucléation des hydrates et ne devrait pas participer chimiquement à la réaction.

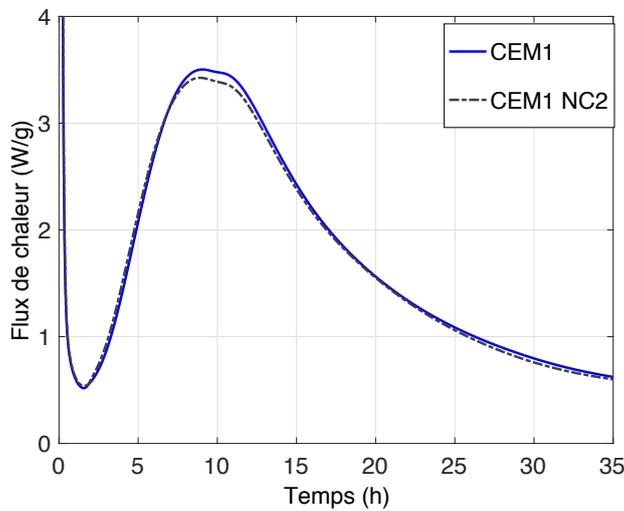


FIGURE 4.17: Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour une pâte de ciment Portland avec et sans nano particules d'argile.

La figure 4.18 présente les résultats de calorimétrie isotherme pour les formulations 50% laitier / 50% ciment pour différents dosages d'argile. Dans le cas général les formulations laitier/ciment (sans argile) présentent 3 principaux pics d'hydratation. Le premier pic correspond comme toujours à la dissolution et la formation des premiers hydrates. Le deuxième pic qui est beaucoup plus étendu (comparé à celui d'un Portland seul, voir figure 4.17) correspond à la précipitation des hydrates principaux qui vont donner de la résistance mécanique au produit. Juste avant la période de décélération apparaît un troisième pic et qui correspond à la réaction pouzzolanique du laitier qui s'active lorsque le pH et la concentration de CH sont assez élevés [190, 191, 192]. Ce pic se superpose à celui des aluminates secondaires (Afm) qu'on observe avec le Portland seul.

L'ajout de 1% d'argile accélère et augmente la hauteur du dernier pic correspondant à la réaction pouzzolanique du laitier. Pour 2% d'argile, le pic correspondant à l'hydratation des C3S est moins important. Cela a été observé également dans le cas du Portland seul (voir figure 4.18), mais dans ce cas l'effet est plus net. L'augmentation du dosage en argile semble accélérer l'effet sur la réaction pouzzolanique et éventuellement celle des

Afm. Il est possible que l'argile soit partiellement soluble avec notamment un apport en aluminates et magnésie. Ben Haha et al ont montré par exemple qu'une plus grande quantité de MgO accélérât l'hydratation d'un laitier activé avec du NaOH [193] et que au contraire l'augmentation de la quantité de Al_2O_3 aurait l'effet inverse [194].

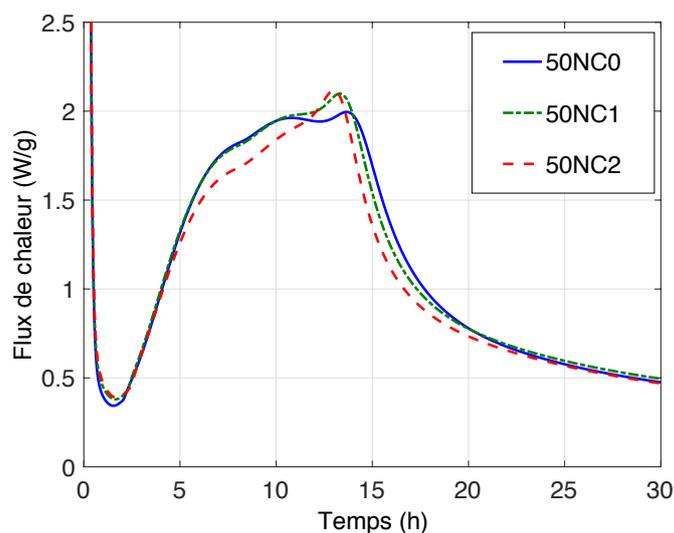


FIGURE 4.18: Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les formulation 50% laitier / 50% ciment pour différents dosages en argile par calorimétrie isotherme.

La figure 4.20 représente les résultats de microcalorimétrie pour des formulations comprenant 75% laitier / 25% ciment pour différents dosages en argile. Le deuxième pic lié à la formation des C-S-H et de la portlandite n'est plus aussi marqué car la proportion de clinker est plus faible. Néanmoins, on peut remarquer une légère accélération de la précipitation de ces deux phases en présence d'argile. Celle-ci pourrait agir comme site de nucléation. Comme précédemment, plus le dosage en argile est important et plus l'apparition du pic correspondant à l'hydratation du laitier et à la formation des aluminates secondaires se produit rapidement. Par contre, la hauteur de ce pic diminue en fonction du dosage en argile.

Enfin, la figure présente les résultats de calorimétrie isotherme pour un laitier activé avec du NaOH à différents dosages en argile. Contrairement aux formulations précédentes la chaleur dégagée en cours d'hydratation diminue avec l'ajout d'argile et l'hydratation est retardée. Au regard des résultats de Ben Haha {BenHaha :2011e1} il est possible de supposer qu'un apport possible d'aluminates provenant de l'argile peut entraîner un ralentissement de l'hydratation du laitier. De même, le pic secondaire se produit environ deux heures plus tard avec l'argile et son intensité diminue de manière significative (environ 0,2 mW/g). La présence de l'argile semble donc impacter la précipitation et la transformation des phases aluminates. Nous considérons ci-après l'impact sur les phases cristallines par DRX.

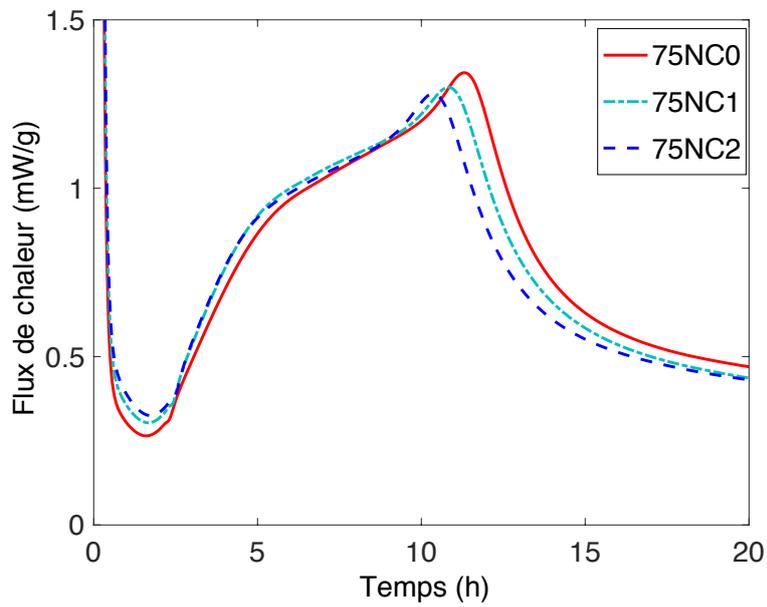


FIGURE 4.19: Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les pour des formulations à base de 75% laitier / 25% ciment, et impact du dosage en argile.

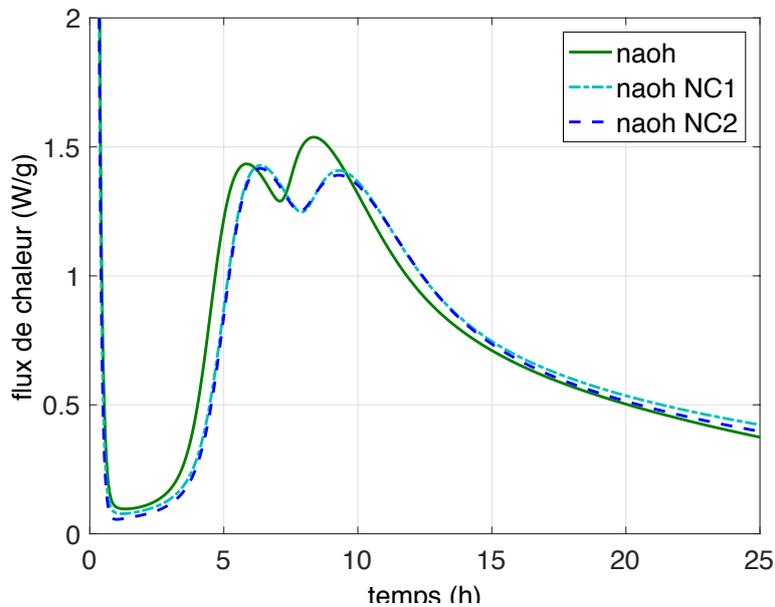


FIGURE 4.20: Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour les laitiers activés avec du $NaOH$.

3.4 Analyse qualitative des phases par DRX

Pour ne pas surcharger les figures les principales phases auxquelles nous allons avoir affaire sont numérotées et répertoriées dans le tableau 4.6.

Références	Phases
1	Monosulfoaluminate (C_4AH_{13} , C_2ASH_8 , etc.)
2	Hydrotalcite
3	C-S-H
4	Ettringite (trisulfoaluminate)
5	Palygorskite
6	Calcite ($CaCO_3$)
7	Portlandite ($Ca(OH)_2$)
8	C2S / C3S
9	C3A
10	C4AF

TABLE 4.6: Références des principales phases détectées par DRX dans le cas des différentes formules considérées.

La figure 4.21 présente les diffractogrammes de DRX obtenus pour les formulations comprenant 50% laitier / 50% ciment après 3 jours d'hydratation. Pour des dosages élevés en argile (ici 4%), on peut noter une augmentation de la hauteur des pics correspondant à aux phases aluminates type Afm (N°1). La présence de l'argile semble donc favoriser la formation des ces phases. La quantité de portlandite semble en revanche diminuer en présence d'argile. Cela pourrait éventuellement être lié à l'accélération de la réaction pouzzolanique du laitier qui va consommer de la portlandite. Les résultats de DRX confirment donc ce qui a été observé de manière plus qualitative par calorimétrie isotherme. Le pic correspondant à l'hydrotalcite (2) (phase se formant essentiellement en présence de laitier) ne semble pas être impacté par la présence de l'argile. Nous verrons si cela reste valable à long terme et en présence de plus de laitier. Notons que l'argile est toujours présente comme en témoigne le pic N°5 (voir diffractogramme DRX de l'argile figure 4.22).

La figure 4.23 présente les spectres DRX des formulations 50% laitier / 50% ciment à une échéance de 7 jours. Comme au jeune âge (3 jours), l'argile impacte essentiellement les phases aluminates (qui augmentent) et la portlandite (qui diminue). En comparant les diffractogrammes à 3 et 7 jours on peut noter que le niveau d'hydratation évolue peu entre ces deux échéances.

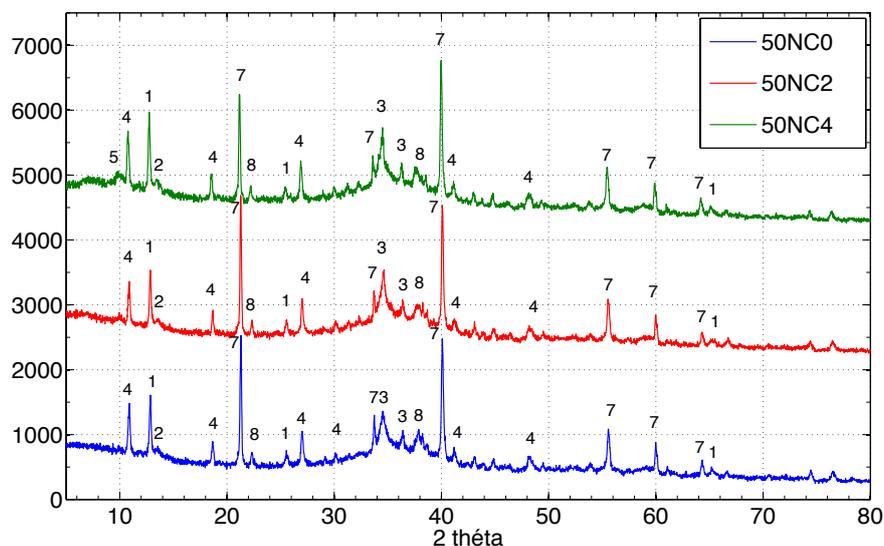


FIGURE 4.21: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 50%laitier/50%ciment à une échéance de 3 jours. 1 : Afm ; 2 : Hydrotalcite ; 3 : C-S-H ; 4 : ettringite ; 5 : argile ; 6 : Calcite ; 7 : Portlandite ; 8 : C2S-C3S

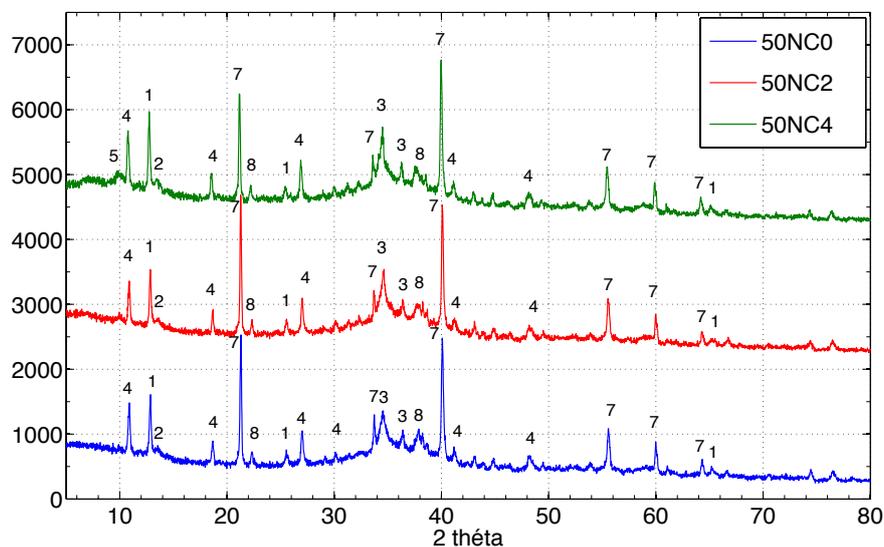


FIGURE 4.23: Influence de l'argile sur les diffractogramme de DRX pour les formulations contenant 50% laitier / 50% ciment à une échéance de 7 jours. 1 : Afm ; 2 : Hydrotalcite ; 3 : C-S-H ; 4 : ettringite ; 5 : argile ; 6 : Calcite ; 7 : Portlandite ; 8 : C2S-C3S

Comparativement aux diffractogrammes à 3 et 7 jours, on peut noter qu'à 28 jours (figure 4.24) l'intensité des pics liés à l'ettringite et à la portlandite diminuent pour tous

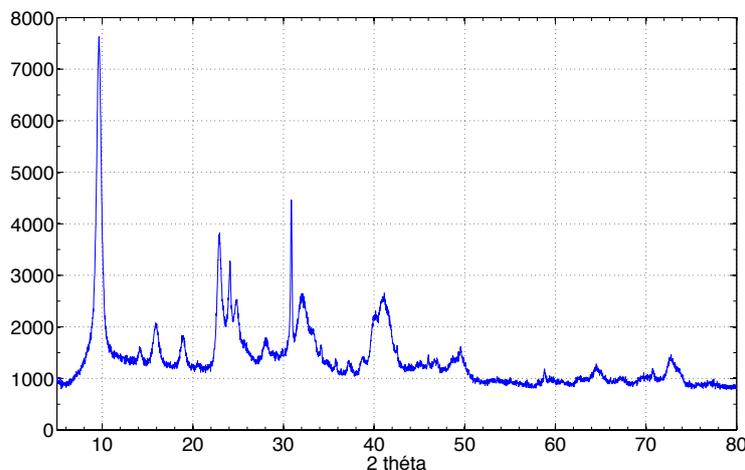


FIGURE 4.22: Diffractogramme de DRX de la palygorskite seule

les dosages en argile. Cela est attendu car le laitier consomme de la portlandite (réaction pouzzolanique) et l'ettringite se transforme en monosulfoaluminate.

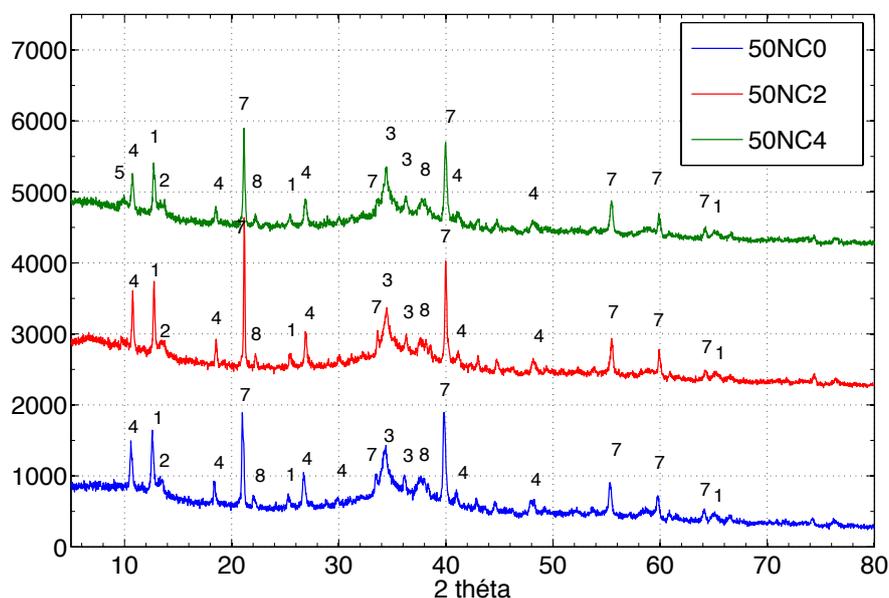


FIGURE 4.24: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 50% laitier / 50% ciment à une échéance de 28 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S

La figure 4.25 montre les diffractogrammes de DRX dans le cas d'une formulation 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 3 jours. La première différence par rapport

aux profils précédents est l'augmentation nette du pic correspondant à la calcite (N°6). La cinétique d'hydratation est plus lente pour ces formulations, il est donc possible que l'on ait eu de la carbonatation de la poudre lors de la mise en place de l'échantillon pour faire la DRX. Par ailleurs, les pics de la calcite et des C-S-H se superposent (pour un $2\theta = 34,3^\circ$), il est donc impossible de tirer des conclusions au sujet des C-S-H. On peut également constater une diminution des pics liés à la portlandite et l'ettringite par rapport aux formulations précédentes, ce qui est attendu sachant qu'on a moins de ciment.

L'addition d'argile semble donc entraîner une diminution de la quantité d'ettringite (pic N°4) et au contraire augmenter la quantité d'Afm (pic N°1).

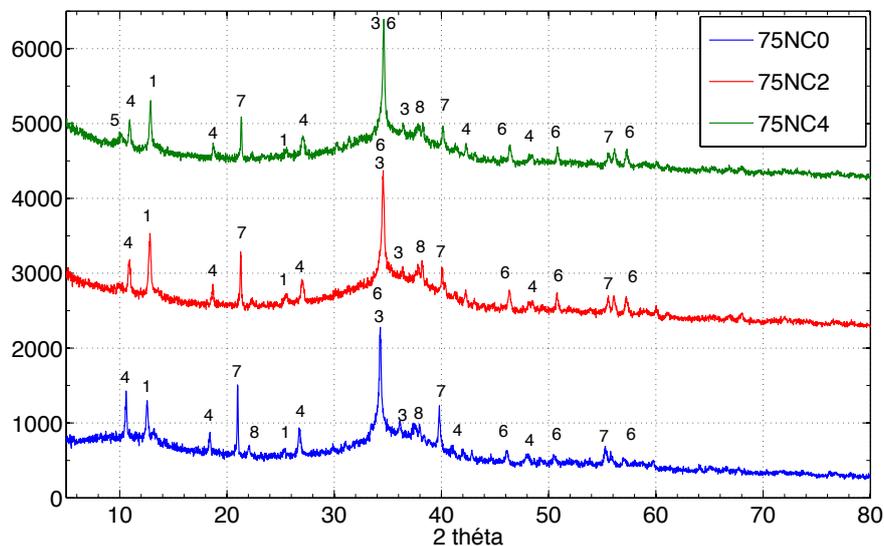


FIGURE 4.25: Influence de l'argile sur les diffractogrammes DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 3 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S

Après 7 jours d'hydratation, les pics de la calcite ne sont plus visibles (ou cachés dans le halo des C-S-H). À 7 jours, le matériau a pu s'hydrater suffisamment pour éviter la carbonatation de la poudre utilisée pour faire la DRX (cf figure 4.26).

Les mesures à 7 jours confirment que l'ajout d'argile entraîne une diminution de la quantité d'ettringite et une augmentation des Afm. Le pic de l'hydrotalcite (N°2) commence à apparaître, c'est une réaction lente [19]. À 7 jours, contrairement à ce qui a été observé au jeune âge, la présence de l'argile entraîne la diminution de la quantité de Portlandite. L'argile semble ainsi accélérer la réaction pouzzolanique du laitier. Cet effet est plus net que dans le cas de la formule à 50% de laitier. Les observations sur l'impact de l'argile sur l'assemblage des phases sont en accord avec les résultats de calorimétrie isotherme.

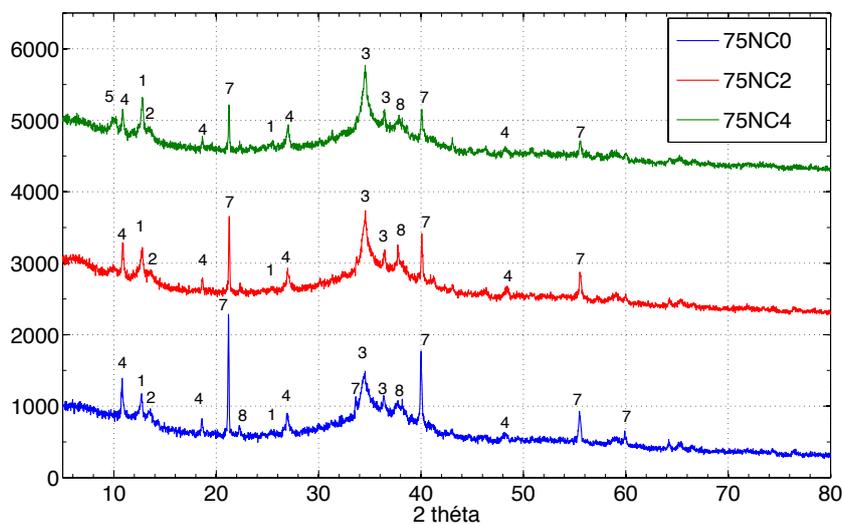


FIGURE 4.26: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 7 jours. 1 : Afm; 2 : Hydro-talcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S

À 28 jours, les phénomènes observés précédemment sont renforcés et plus nets. On peut noter également l'apparition de l'hydrotalcite (pic N°2). La présence d'argile ne semble pas influencer la formation de cette dernière (cf figure 4.27).

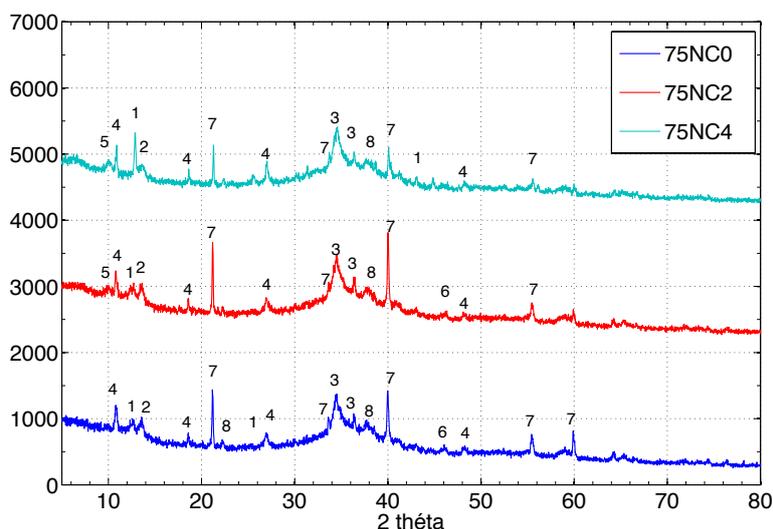


FIGURE 4.27: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX pour les formulations contenant 75% laitier / 25% ciment à une échéance de 28 jours. 1 : Afm; 2 : Hydrotalcite; 3 : C-S-H; 4 : ettringite; 5 : argile; 6 : Calcite; 7 : Portlandite; 8 : C2S-C3S

La figure 4.28 montre les spectres de DRX pour le laitier activé avec du NaOH à une échéance de 3 jours. Comme attendu en absence de ciment nous n'avons ni ettringite ni portlandite. On peut noter que le pic du C-S-H (on a plutôt du C-A-S-H dans ce cas), pour un laitier alcali-activé, est plus net indiquant que l'on a plus d'ordre que dans le cas d'un Portland. Les phases cristallines principales sont du type Afm (C_4AH_{13} ; C_2ASH_8)

À 2% d'argile on obtient une augmentation claire de la quantité d'Afm formées. En revanche l'augmentation du dosage en argile entraine une diminution de la quantité de ces phases.

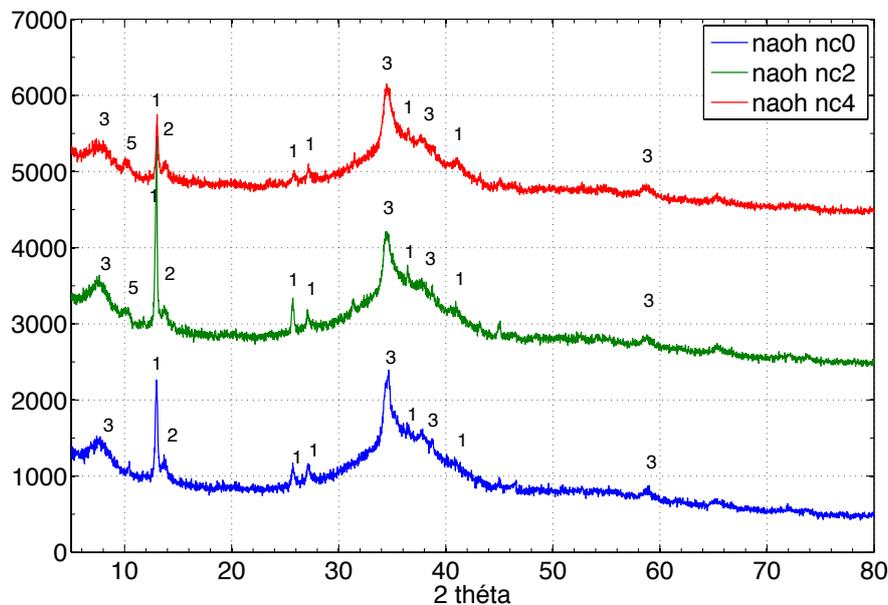


FIGURE 4.28: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 3 jours. 1 : Afm ; 2 : Hydrotalcite ; 3 : C-S-H ; 4 : ettringite ; 5 : argile ; 6 : Calcite ; 7 : Portlandite ; 8 : C2S-C3S

Après 7 jours d'hydratation, les observations à jeune âge se confirment.

Après 28 jours d'hydratation (figure 4.30), le pic de l'hydrotalcite apparaît plus nettement. Celui-ci semble être d'autant plus grand qu'il y a d'argile dans la formulation.

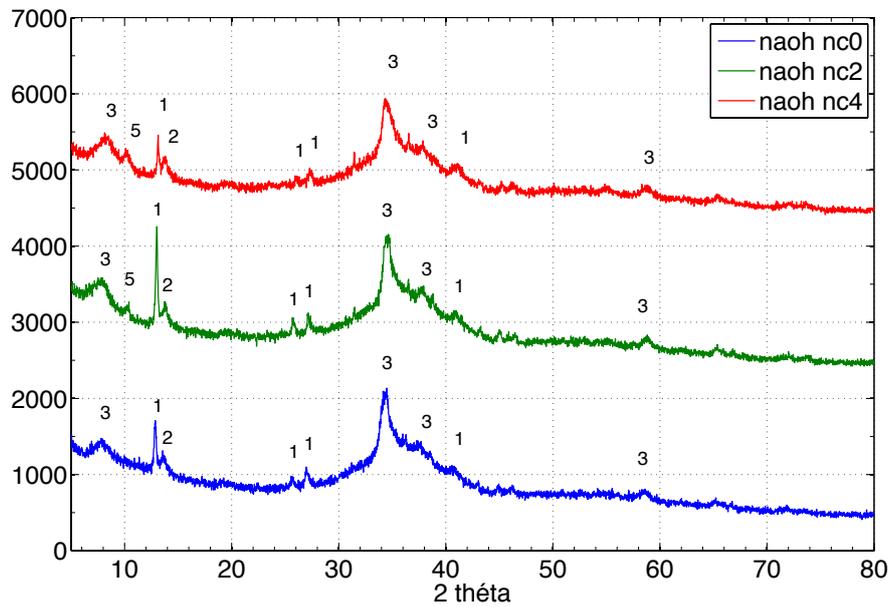


FIGURE 4.29: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 7 jours. 1 : Afm ; 2 : Hydrotalcite ; 3 : C-S-H ; 4 : ettringite ; 5 : argile ; 6 : Calcite ; 7 : Portlandite ; 8 : C2S-C3S

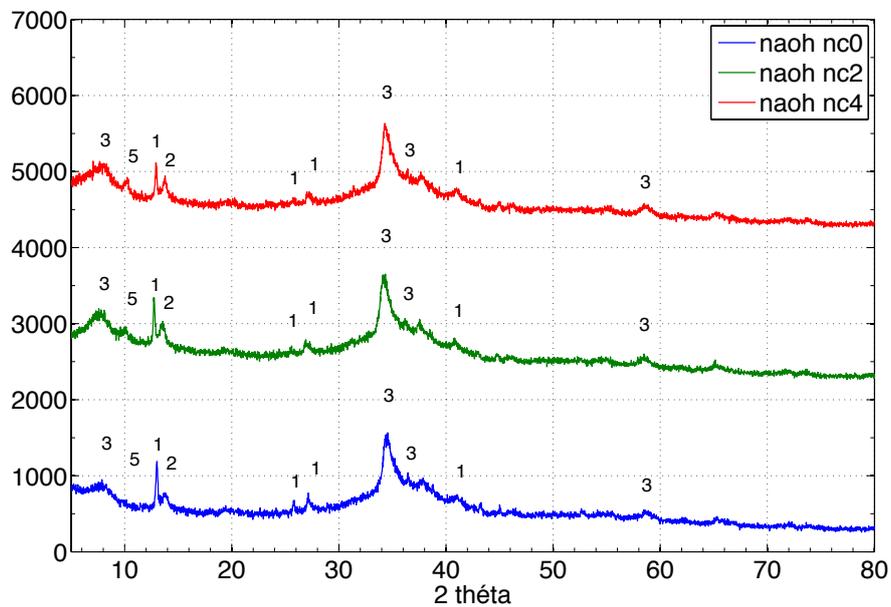


FIGURE 4.30: Influence de l'argile sur les diffractogrammes de DRX dans le cas d'un laitier alkali-activé avec NaOH à une échéance de 28 jours. 1 : Afm ; 2 : Hydrotalcite ; 3 : C-S-H ; 4 : ettringite ; 5 : argile ; 6 : Calcite ; 7 : Portlandite ; 8 : C2S-C3S

4 Conclusion

L'impact de nano-particules d'argile sur le comportement de l'état frais jusqu'à l'état durci (28 jours) de liants à base de laitier de haut fourneau a été étudié. L'argile est un additif performant pour notamment augmenter le seuil d'écoulement sans impact significatif sur la viscosité de la pâte de liant. Cela permettrait d'éviter d'éventuels risques de ressuage à l'échelle du mortier ou du béton dans le cas de liants à base de laitier qui sont généralement caractérisés par des seuils trop bas.

Nous avons considéré l'impact de l'argile sur le développement des résistances mécaniques jusqu'à 7 jours. Dans le cas général la présence de l'argile entraîne une dégradation des propriétés mécaniques.

Des mesures de calorimétrie isotherme sur des systèmes laitier-Portland ont montré que la présence de l'argile impacte essentiellement la formation des phases Afm et éventuellement la réaction pouzzolanique du laitier. Cela a été confirmé par l'analyse des phases par DRX.

Pour des formulations à base de laitier alcali-activé avec du NaOH, l'argile a en revanche un effet retardateur sur la cinétique d'hydratation. L'analyse des phases par DRX a montré une augmentation, sur le court terme, de la quantité d'Afm formée pour un dosage modéré en argile.

Cette étude nécessite plus d'investigations pour mettre en lumière les mécanismes responsables de la modification de l'assemblage des phases en présence de l'argile. L'une des questions que l'on peut se poser concerne par exemple le niveau de dissolution de l'argile dans la solution interstitielle du liant. En cas de dissolution des espèces composant l'argile (alumine, magnésie, etc.), elle jouerait alors le rôle d'activateur/retardateur vis à vis de l'hydratation du laitier et/ou du ciment.

Conclusion

Le travail de cette thèse a consisté à étudier l'influence de nano-particule anisotrope (nano-argile) et isotrope (silice) sur les matériaux à base de ciment. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de ce type d'additions sur le comportement à l'état frais par l'intermédiaire de la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes. Cette technique permet d'étudier qualitativement le comportement rhéologique à l'aide des courbes de Lissajous-Bowditch et quantitativement à l'aide de paramètres rhéologiques adimensionnels. L'évolution temporelle de ces deux outils nous a permis de suivre, sur une période de 30 minutes, l'influence de deux types additions (nano-argile et éther de cellulose) sur le vieillissement d'une pâte de ciment. De plus, en faisant varier l'amplitude et la fréquence de la sollicitation, il est possible de reconstruire l'empreinte rhéologique de nos matériaux. Néanmoins, cette méthode ne permet pas de distinguer les effets de la thixotropie et de l'hydratation. En outre, le post-traitement à l'aide des séries de Fourier ne permet de capturer correctement la restructuration liée aux interactions colloïdales.

Suite à cette observation, un nouveau protocole a été développé afin de caractériser la restructuration des pâtes de ciment. Celui-ci combine un essai de fluage et une sollicitation oscillatoire. Ainsi, il a été possible d'obtenir une information sur la vitesse de restructuration en déterminant un temps caractéristique et une information sur le comportement de la microstructure en suivant l'évolution du paramètre adimensionnel R en fonction du temps. Il apparaît que la vitesse de restructuration dépend de l'amplitude et de la fréquence de la sollicitation. L'addition de nano-particules d'argile permet d'accélérer la vitesse de restructuration. Au contraire, lorsque de l'éther de cellulose est ajouté, le matériau présente deux temps caractéristiques : un premier lié au squelette granulaire et un second au réseau de polymères. De plus, pour les trois formulations étudiées, l'addition d'une rampe en contrainte accélère la vitesse de restructuration. Il faut noter que dans cette étude le principe de superposition s'effectue en parallèle. Or dans cette configuration, l'écoulement lié à la rampe peut fortement influencer celui des oscillations. Afin de le confirmer, une étude complémentaire mériterait d'être menée avec une configuration perpendiculaire (un effort vertical superposé avec des oscillations en cisaillement).

Une troisième étude a consistée à caractériser les nano-particules en suspension dans une solution modèle de ciment afin de mieux comprendre les phénomènes physiques permettant d'expliquer l'influence de celles-ci sur le comportement rhéologique des pâtes de ciment. Les propriétés rhéologiques des suspensions permettent de dire que c'est le processus de flocculation de l'argile dans la solution interstitielle de ciment qui provoque une augmentation du seuil de la pâte. En outre, la vitesse de restructuration de l'argile en sus-

pension permet de dire que celle-ci augmente aussi la thixotropie de la pâte. L'origine de l'augmentation du seuil en présence de silice est moins évidente. En effet, les propriétés rhéologiques de la silice en suspension dans la solution modèle sont dégradées. L'impact de ces dernières sur les matériaux à base de ciment peut donc être la conséquence de deux phénomènes : l'adsorption d'une grande quantité d'eau à la surface des particules de silice ou la dissolution de la silice à pH élevé qui permettrait la formation rapide de C-S-H. Une mesure complémentaire de spectrométrie permettrait de savoir si la silice se dissout ou pas dans la solution modèle.

Enfin, partant du constat que les liants à base de laitier présente des propriétés rhéologiques qui ne permettent pas une bonne mise en place de ces matériaux (et donc peut provoquer des défauts de fabrications). Nous avons montré que l'ajout d'une faible quantité de nano argile pouvait permettre d'augmenter la valeur de seuil de ce type de matériaux. Ainsi, il est possible de limiter les effets de ségrégation du squelette granulaire et de ressuage. Néanmoins, la viscosité plastique de ces liants reste plus élevée que pour une pâte de ciment simple. L'utilisation d'un superplastifiant adéquat peut permettre de corriger ce problème. Lorsque le laitier est mélangé avec du ciment, les SP de type PCE (fréquemment utilisé dans les matériaux cimentaires) peuvent être efficaces [195, 196]. Néanmoins, dans le cas des laitiers alcali-activés ce n'est plus le cas. Peu d'études sont présente dans la littérature sur l'influence des adjuvants sur la rhéologie des laitiers activés. Il apparaît que l'efficacité des polymères dépend fortement du type d'activation et des paramètres moléculaires choisis [188, 187, 197]. Des études complémentaires doivent être menée afin de mieux comprendre les interactions polymères / grains minéraux dans ce type de systèmes. L'influence de l'argile sur les propriétés au jeune âge (résistance mécanique, cinétique d'hydratation et formation d'hydrates) a aussi été étudiée. Les nano-particules d'argile ont un effet retardateur sur les liants à base de laitier. Il est possible que l'argile se dissolve et libère des ions Al_2^{2+} qui forment ensuite des phases aluminates. Celles-ci pourraient donc ralentir la cinétique de dissolution des grains de laitier. Finalement, la problématique de l'hydratation de liants à base de laitier reste encore ouverte car de nombreux paramètres sont à prendre en compte.

Bibliographie

- [1] N. Roussel, G. Ovarlez, S. Garrault, and C. Brumaud, "The origins of thixotropy of fresh cement pastes ," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 148–157, Jan. 2012.
- [2] N. Roussel, A. Lemaitre, R. J. Flatt, and P. Coussot, "Steady state flow of cement suspensions : A micromechanical state of the art," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 77–84, Jan. 2010.
- [3] F. Mahaut, S. Mokéddem, X. Chateau, N. Roussel, and G. Ovarlez, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 53, no. C, pp. 1–10, 2013.
- [4] N. Farzadnia, A. A. A. Ali, R. Demirboga, and M. P. Anwar, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 48, pp. 97–104, June 2013.
- [5] C. Brumaud, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, and N. Roussel, "Cellulose ethers and yield stress of cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 55, pp. 14–21, Jan. 2014.
- [6] C. Marliere, E. Mabrouk, M. Lamblet, and P. Coussot, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 1501–1512, Nov. 2012.
- [7] R. D. Ferron, A. Gregori, Z. Sun, and S. P. Shah, "**Rheological Method to Evaluate Structural Buildup in Self-Consolidating Concrete Cement Pastes,**" *ACI Materials Journal*, pp. 1–9, June 2007.
- [8] J. Mewis, B. Kaffashi, J. Vermant, and R. J. Butera, "Determining Relaxation Modes in Flowing Associative Polymers Using Superposition Flows," *Macromolecules*, vol. 34, pp. 1376–1383, Feb. 2001.
- [9] L. Senff, J. A. Labrincha, V. M. Ferreira, D. Hotza, and W. L. Repette, "Construction and Building Materials," *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 2487–2491, July 2009.
- [10] A. Neaman and A. Singer, "Rheological Properties of Aqueous Suspensions of Palygorskite ," *soil science society*, pp. 1–10, 2000.
- [11] W. Mekhamer and F. Assaad, "Flocculation and Coagulation of Ca- and K-Saturated Montmorillonite in the Presence of Polyethylene Oxide," *journal of applied polymer science*, pp. 1–4, May 1999.

- [12] P. Ding, M. G. Orwa, and A. W. Pacek, "Powder Technology," *Powder Technology*, vol. 195, pp. 221–226, Nov. 2009.
- [13] J. Eikenberg, "on the problem of silica solubility at high pH," tech. rep., 1990.
- [14] taiji, "**Dissolution Rate of Colloidal Silica in Highly Alkaline Solution**," pp. 1–6, June 2004.
- [15] A. Amiri, G. Øye, and J. Sjöblom, "Influence of pH, high salinity and particle concentration on stability and rheological properties of aqueous suspensions of fumed silica," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 349, pp. 43–54, Oct. 2009.
- [16] S. Mindless, J. F. Young, and D. Darwin, "Concrete," *Ed. Prentice Hall*, 1981.
- [17] I. Odler, "Hydration, setting and hardening of Portland cement," *Lea's chemistry of cement and concrete*, vol. 4, pp. 241–297, 1998.
- [18] C. Shi and R. Day, "a calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–14, 1995.
- [19] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. Hooton, "Supplementary cementitious materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 1244–1256, Dec. 2011.
- [20] L. ZEGHICHI, "ETUDE DES BETONS BASIQUES A BASE DES DIFFERENTS GRANULATS," 2006.
- [21] S. J. Barnett, M. N. Soutsos, S. G. Millard, and J. H. Bungey, "Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag : Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 434–440, Mar. 2006.
- [22] D. L. R. Le roy, and G. Van Rompaey, "hydratation des laitiers de haut fourneau," tech. rep.
- [23] H. Taylor, "Cement chemistry," 1997.
- [24] J. Alexandre, "Le laitier de haut fourneau," 1988.
- [25] M. Regourd, J. H. Thomassin, P. Baillif, and J. C. Touray, "Blast-furnace slag hydration. Surface analysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 13, no. 4, pp. 549–556, 1983.
- [26] H. Oss, "US Geological Survey, mineral commodity summaries—cement," 2011.
- [27] f. de larrard, *Structures granulaires et formulation des bétons*. 1999.
- [28] M. A. Schultz and L. J. Struble, "Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 23, pp. 273–282, Mar. 1993.
- [29] O. H. Wallevik and J. E. Wallevik, "Rheology as a tool in concrete science : The use of rheographs and workability boxes," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 1279–1288, Dec. 2011.
- [30] K. H. Khayat, "Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials - An Overview," *Cement and Concrete Composites*, vol. 20, pp. 171–188, 1998.

- [31] F. A. Cardoso, V. M. John, R. G. Pileggi, and P. F. G. Banfill, "Characterisation of rendering mortars by squeeze-flow and rotational rheometry," *Cement and Concrete Research*, vol. 57, pp. 79–87, Mar. 2014.
- [32] F. A. Cardoso, A. L. Fujii, R. G. Pileggi, and M. Chaouche, "Parallel-plate rotational rheometry of cement paste : Influence of the squeeze velocity during gap positioning," *Cement and Concrete Research*, vol. 75, pp. 66–74, Sept. 2015.
- [33] O. H. Wallevik, D. Feys, J. E. Wallevik, and K. H. Khayat, "Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials," *Cement and Concrete Research*, vol. 78, pp. 100–109, Dec. 2015.
- [34] A. Saak and S. P. Shah, "The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 205–212, 2001.
- [35] P. C. F. Møller, J. Mewis, and D. Bonn, "Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice," *Soft Matter*, vol. 2, no. 4, p. 274, 2006.
- [36] M. Bellotto, "Cement paste prior to setting : A rheological approach," *Cement and Concrete Research*, vol. 52, pp. 161–168, Oct. 2013.
- [37] A. Kaci, M. Chaouche, and P.-A. Andréani, "Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 373–379, Apr. 2011.
- [38] S. Tsivilis, G. Batis, E. Chaniotakis, G. Grigoriadis, and D. Theodossis, "Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–5, 2000.
- [39] S. Tsivilis, J. Tsantilas, G. Kakali, E. Chaniotakis, and A. Sakellariou, "The permeability of Portland limestone cement concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 1465–1471, Sept. 2003.
- [40] Cheryl, "The Use of Limestone in Portland Cement : A State-of-the-Art Review," pp. 1–41, June 2003.
- [41] A. A. Ramezani pour, E. Ghiasvand, I. Nickseresht, M. Mahdikhani, and F. Moodi, "Influence of various amounts of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes," *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, pp. 715–720, Nov. 2009.
- [42] V. M. Malhotra, "Fly ash, slag, silica fume, and rice-husk ash in concrete : a review," *Concrete International*, vol. 15, no. 4, 1993.
- [43] D. Chung, "Review : improving cement-based materials by using silica fume," *Journal of Materials Science*, vol. 37, no. 4, pp. 673–682, 2002.
- [44] E. Sakai, S. Miyahara, S. Ohsawa, S.-H. Lee, and M. Daimon, "Hydration of fly ash cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 6, pp. 1135–1140, 2005.

- [45] R. Helmuth, "Fly ash in cement and concrete," 1987.
- [46] W. Shao-dong and K. L. Scrivener, "hydration products of alkali activated slag cement," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–11, 1995.
- [47] S. A. Bernal and J. L. Provis, "Durability of Alkali-Activated Materials : Progress and Perspectives," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, pp. 997–1008, Feb. 2014.
- [48] S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr, and S. P. Shah, "Modification of cement-based materials with nanoparticles ," *Cement and Concrete Composites*, vol. 36, pp. 8–15, Feb. 2013.
- [49] A. Nazari and S. Riahi, "Effects of Al₂O₃ nanoparticles on properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag (GGBFS) as binder," *Science China Technological Sciences*, vol. 54, pp. 2327–2338, June 2011.
- [50] L. P. Singh, S. R. Karade, S. K. Bhattacharyya, M. M. Yousuf, and S. Ahalawat, "Beneficial role of nano silica in cement based material - A review," *Construction and Building Materials*, vol. 47, pp. 1069–1077, Oct. 2013.
- [51] A. Nazari, S. Riahi, S. riahi, S. Shamekhi, and A. Khademno, "Assessment of the effects of the cement paste composite in presence TiO₂," *journal of american science*, pp. 1–4, Apr. 2010.
- [52] J. Chen, S.-c. Kou, and C.-s. Poon, "Hydration and properties of nano-TiO₂ blended cement composites," *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, pp. 642–649, May 2012.
- [53] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, "Nanotechnology : Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials," *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 582–590, Feb. 2011.
- [54] N. A. Tregger, M. E. Pakula, and S. P. Shah, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 384–391, Mar. 2010.
- [55] K. Hyun, M. Wilhelm, C. O. Klein, K. S. Cho, J. G. Nam, K. H. Ahn, S. J. Lee, R. H. Ewoldt, and G. H. Mckinley, "Progress in Polymer Science," *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 1697–1753, Dec. 2011.
- [56] R. H. Ewoldt, C. Clasen, A. E. Hosoi, and G. H. Mckinley, "Rheological fingerprinting of gastropod pedal mucus and synthetic complex fluids for biomimicking adhesive locomotion," *Soft Matter*, vol. 3, no. 5, p. 634, 2007.
- [57] S. Ozkan, T. W. Gillece, L. Senak, and M. DJ, "Characterization of yield stress and slip behavior of skin/hair gels using steady flow and LAOS measurements and their correlation with sensorial attributes," *International journal of cosmetic science*, 2012.
- [58] P. Ptaszek, "A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear (LAOS) in application to fresh food foams ," *Journal of Food Engineering*, vol. 146, pp. 53–61, Feb. 2015.

- [59] B. C. Blackwell and R. H. Ewoldt, "A simple thixotropic–viscoelastic constitutive model produces unique signatures in large-amplitude oscillatory shear (LAOS) ," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 208-209, pp. 27–41, May 2014.
- [60] C. J. Dimitriou, R. H. Ewoldt, and G. H. Mckinley, "Describing and prescribing the constitutive response of yield stress fluids using large amplitude oscillatory shear stress (LAOStress)," *Journal of Rheology*, vol. 57, no. 1, p. 27, 2013.
- [61] R. H. Ewoldt, "Defining nonlinear rheological material functions for oscillatory shear," *Journal of Rheology*, vol. 57, pp. 177–195, 2013.
- [62] R. H. Ewoldt, A. E. Hosoi, and G. H. Mckinley, "New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear," *Journal of Rheology*, vol. 52, no. 6, p. 1427, 2008.
- [63] S. A. Rogers, B. M. Erwin, D. Vlassopoulos, and M. Cloitre, "A sequence of physical processes determined and quantified in LAOS : Application to a yield stress fluid," *Journal of Rheology*, vol. 55, no. 2, p. 435, 2011.
- [64] R. H. Ewoldt and N. A. Bharadwaj, "Low-dimensional intrinsic material functions for nonlinear viscoelasticity ," *Rheologica Acta*, Mar. 2013.
- [65] C. M. Neubauer, M. Yang, and H. M. Jennings, "Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : effects of admixtures," *Advanced Cement Based Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 17–27, 1998.
- [66] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, and A. Kitahara, "Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 10, pp. 2667–2671, 1997.
- [67] L. Nachbaur, P.-C. Nkinamubanzi, A. Nonat, and J.-C. Mutin, "Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 202, no. 2, pp. 261–268, 1998.
- [68] P. Coussot, *Rhéophysique la matière dans tous ses Etats*. EDP sciences, 2012.
- [69] I. M. Krieger and T. J. Dougherty, "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres," *Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)*, vol. 3, no. 1, pp. 137–152, 1959.
- [70] R. J. Flatt, "Towards a prediction of superplasticized concrete rheology," *Materials and Structures*, vol. 37, no. 5, pp. 289–300, 2004.
- [71] S. Mansoutre, P. Colombet, and H. Van Damme, "Water retention and granular rheological behavior of fresh C 3 S paste as a function of concentration," *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 9, pp. 1441–1453, 1999.
- [72] A. Lemaitre, J.-N. Roux, and F. Chevoir, "What do dry granular flows tell us about dense non-Brownian suspension rheology ?," *Rheologica Acta*, vol. 48, no. 8, pp. 925–942, 2009.

- [73] P. Domone, X. Yongmo, and P. Banfill, "Developments of the two-point workability test for high-performance concrete," *Magazine of Concrete Research*, vol. 51, no. 3, pp. 171–179, 1999.
- [74] G. H. Tattersall and S. J. Bloomer, "Further development of the two-point test for workability and extension of its range," *Magazine of Concrete Research*, vol. 31, no. 109, pp. 202–210, 1979.
- [75] M. Nehdi and M. A. Rahman, "Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 1993–2007, Nov. 2004.
- [76] G. Ovarlez, S. Rodts, X. Chateau, and P. Coussot, "Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids," *Rheologica Acta*, vol. 48, pp. 831–844, Jan. 2009.
- [77] P. Coussot, Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn, "Avalanche Behavior in Yield Stress Fluids," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 175501, Apr. 2002.
- [78] P. Coussot, "Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 211, pp. 31–49, Sept. 2014.
- [79] H. Barnes and Q. Nguyen, "Rotating vane rheometry — a review," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, pp. 1–14, Mar. 2001.
- [80] H. Barnes, "The yield stress—a review," pp. 1–46, Dec. 1998.
- [81] H. Barnes, "Thixotropy a review," pp. 1–33, Feb. 2003.
- [82] A. E. James, D. J. A. Williams, and W. P. R., "direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions," *Rheologica Acta*, pp. 1–10, 1987.
- [83] S. A. Rogers, B. M. Erwin, D. Vlassopoulos, and M. Cloitre, "Oscillatory yielding of a colloidal star glass," *Journal of Rheology*, vol. 55, no. 4, p. 733, 2011.
- [84] J. Lauger and H. Stettin, "Differences between stress and strain control in the non-linear behavior of complex fluids," *Rheologica Acta*, vol. 49, pp. 909–930, Apr. 2010.
- [85] M. Wilhelm, D. Maring, and H.-W. Spiess, "Fourier-transform rheology," *Rheologica Acta*, pp. 1–7, Aug. 1998.
- [86] K. S. Cho, K. Hyun, K. H. Ahn, and S. J. Lee, "A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response," *Journal of Rheology*, vol. 49, no. 3, p. 747, 2005.
- [87] A. Hess and N. Aksel, "Yielding and structural relaxation in soft materials : Evaluation of strain-rate frequency superposition data by the stress decomposition method," *Physical Review E*, vol. 84, no. 5, p. 051502, 2011.
- [88] N. Mikanovic and C. Jolicoeur, "Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 907–919, July 2008.

- [89] S. L. Z. H. Chen C-T, "Using Dynamic Rheology to Measure Cement-Admixture Interactions," *journal of ASTM international*, pp. 1–13, 2006.
- [90] J. Mewis and N. J. Wagner, "Advances in Colloid and Interface Science," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 147-148, pp. 214–227, Mar. 2009.
- [91] A. Papo and B. Caufin, "A study of the hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–7, 1991.
- [92] L. Rieter, Wangler, N. Roussel, and R. J. Flatt, "Distinguishing flocculation and hydration effects on the thixotropy of cement pastes," in *SCC*, 2016.
- [93] S. Kawashima, J. H. Kim, D. J. Corr, and S. P. Shah, "Study of the mechanisms underlying the fresh-state response of cementitious materials modified with nano-clays," *Construction and Building Materials*, vol. 36, pp. 749–757, Nov. 2012.
- [94] R. D. Ferron, S. Shah, E. Fuente, and C. Negro, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 50, pp. 1–10, Aug. 2013.
- [95] D. Bülischen and J. Plank, "Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement," *journal of applied polymer science*, vol. 124, no. 3, pp. 2340–2347, 2012.
- [96] D. Bülischen and J. Plank, "Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement," *journal of applied polymer science*, vol. 126, no. S1, 2012.
- [97] D. Bülischen, J. Kainz, and J. Plank, "Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (MHEC) as water retention agent," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 7, pp. 953–959, 2012.
- [98] A. Lange, T. Hirata, and J. Plank, "The role of non-adsorbed PCE molecules in cement dispersion : experimental evidence for a new dispersion mechanism," *Special Publication*, vol. 288, pp. 1–15, 2012.
- [99] M. Cappellari, A. Daubresse, and M. Chaouche, "Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars : Relationship with water-retention," *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 950–961, Jan. 2013.
- [100] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, and N. Roussel, "Cellulose ethers and water retention," *Cement and Concrete Research*, vol. 53, pp. 176–184, Nov. 2013.
- [101] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, and F. Vallee, "HPMC and HEMC influence on cement hydration," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 288–294, Feb. 2006.
- [102] A. Neaman and A. Singer, "The effects of palygorskite on chemical and physico-chemical properties of soils : a review," *Cement and Concrete Research*, vol. 123, no. 3-4, pp. 855–864, 2004.
- [103] T. A. instrument, "Understanding Instrument Inertia Corrections in Oscillation," tech. rep., Mar. 2015.

- [104] J. Plank and C. Hirsch, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption," *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pp. 537–542, Apr. 2007.
- [105] S. Baueregger, M. Perello, and J. Plank, "Impact of carboxylated styrene–butadiene copolymer on the hydration kinetics of OPC and OPC/CAC/AH : The effect of Ca²⁺ sequestration from pore solution," *Cement and Concrete Research*, vol. 73, pp. 184–189, July 2015.
- [106] R. H. Ewoldt and G. H. McKinley, "On secondary loops in LAOS via self-intersection of Lissajous–Bowditch curves," *Rheologica Acta*, vol. 49, pp. 213–219, Dec. 2009.
- [107] R. Lapasin, V. Longo, and S. Rajgelj, "Thixotropic behaviour of cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 9, no. 3, pp. 309–318, 1979.
- [108] Y. Otsubo, S. Miyai, and K. Umeya, "Time-dependent flow of cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 10, no. 5, pp. 631–638, 1980.
- [109] A. Papo, "The thixotropic behavior of white Portland cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 18, no. 4, pp. 595–603, 1988.
- [110] P. Banfill and D. C. Saunders, "On the viscometric examination of cement pastes," *Cement and Concrete Research*, vol. 11, no. 3, pp. 363–370, 1981.
- [111] A. Nonat, J.-C. Mutin, and S. P. Jiang, "Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements," *solid state ionics*, pp. 1–8, 1997.
- [112] S. P. Jiang, J.-C. Mutin, and A. Nonat, "studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. The fundamental processes involved during the cement setting," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–11, 1995.
- [113] N. B. Ur'ev, R. L. Baru, A. P. Izhih, S. V. Choi, and V. V. Saskovets, "Rheology and thixotropy of cement-water suspensions in the presence of superplasticizers," *Colloid journal of the Russian Academy of Sciences*, vol. 59, no. 6, pp. 773–779, 1997.
- [114] J. Vermant, L. Walker, P. Moldenaers, and J. Mewis, "Orthogonal versus parallel superposition measurements," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, pp. 1–17, Nov. 1998.
- [115] T. R and s. J, "Combined simple and sinusoidal shearing in elastic liquids," *Chemical Engineering Science*, pp. 1–13, 1967.
- [116] s. J, "Dynamic modulus of polyisobutylene solutions in superposed steady shear flow," *Rheologica Acta*, pp. 1–5, 1968.
- [117] M. Yamamoto, "Rate-Dependent Relaxation Spectra and Their Determination," *Journal of Rheology*, vol. 15, no. 2, pp. 331–15, 1971.
- [118] H. C. Booij, "Influence of surimposed steady shear flow on the dynamic properties of non-newtonian fluides," *Rheologica Acta*, pp. 1–7, 1966.

- [119] G. Vlastos, D. Lerche, K. Brigitte, O. Samba, and M. Pohl, "The effect of parallel combined steady and oscillatory shear flows on blood and polymersolutions," *Rheologica Acta*, pp. 160–172, 1997.
- [120] V. Tirtaatmadja, K. Tam, and R. Jenkins, "superposition rheology os oscillations on steady shear flow as a technique for investigating the structure of associative polymers," *Macromolecules*, pp. 1–8, May 1997.
- [121] E. Somma, O. Valentino, G. Titomanlio, and G. Ianniruberto, "Parallel superposition in entangled polydisperse polymer melts : Experiments and theory," *Journal of Rheology*, vol. 51, no. 5, pp. 987–20, 2007.
- [122] S. Kim, J. Mewis, C. Clasen, and J. Vermant, "Superposition rheometry of a wormlike micellar fluid," *Rheologica Acta*, vol. 52, pp. 727–740, June 2013.
- [123] D. J. Curtis, N. Badiei, A. Holder, J. Claypole, D. Deganello, M. R. Brown, M. J. Lawrence, P. A. Evans, P. R. Williams, and K. Hawkins, "Assessment of the stress relaxation characteristics of critical gels formed under unidirectional shear flow by controlled stress parallel superposition rheometry," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 222, pp. 227–233, Aug. 2015.
- [124] V. J. Anderson, J. R. A. Pearson, and J. D. Sherwood, "Oscillation superimposed on steady shearing : Measurements and predictions for wormlike micellar solutions," *Journal of Rheology*, vol. 50, no. 5, pp. 771–27, 2006.
- [125] J. Mewis and G. Biebaut, "Shear thickening in steady and superposition flows effect of particle interaction forces," *Journal of Rheology*, vol. 45, no. 3, pp. 799–17, 2001.
- [126] C. Kalelkar, A. Lele, and S. Kamble, "Strain-rate frequency superposition in large-amplitude oscillatory shear," *Physical Review E*, vol. 81, pp. 031401–10, Mar. 2010.
- [127] J. K. G. Dhont and N. J. Wagner, "Superposition rheology," *Physical Review E*, vol. 63, pp. 021406–13, Jan. 2001.
- [128] T. A. instrument, "Soft Lock in Stress Controlled Oscillation on the DHR," tech. rep., May 2015.
- [129] K. Hyun, K. H. Ahn, S. H. Kim, and S. J. Lee, "Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, pp. 1–15, June 2002.
- [130] F. C. Birbaum, S. Haavisto, A. Koponen, E. J. Windhab, and P. Fischer, "Shear localisation in interfacial particle layers and its influence on Lissajous-plots," *Rheologica Acta*, pp. 1–12, Feb. 2016.
- [131] R. Bouras, M. Chaouche, and S. Kaci, "Influence of Viscosity-Modifying Admixtures on the Thixotropic Behaviour of Cement Pastes," *Applied rheology*, pp. 1–8, Sept. 2008.
- [132] S. Ng and J. Plank, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 847–854, June 2012.

- [133] H. Madani, A. Bagheri, and T. Parhizkar, "The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 12, pp. 1563–1570.
- [134] M. Stefanidou and I. Papayianni, "Influence of nano-SiO₂ on the Portland cement pastes," *Composites Part B*, vol. 43, pp. 2706–2710, Sept. 2012.
- [135] G. Quercia, G. Hüskén, and H. J. H. Brouwers, "Water demand of amorphous nano silica and its impact on the workability of cement paste," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 344–357, Feb. 2012.
- [136] M. Ltifi, A. Guefrech, P. Mounanga, and A. Khelidj, "Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars," *Procedia engineering*, vol. 10, pp. 900–905, 2011.
- [137] A. Shamsai, S. Peroti, K. Rahmani, and L. Rahemi, "Effect of water-cement ratio on abrasive strength, porosity and permeability of nano-silica concrete," *World Applied Sciences Journal*, vol. 17, no. 8, pp. 929–933, 2012.
- [138] Z. Quanji, G. R. Lomboy, and K. Wang, "Construction and Building Materials," *Construction and Building Materials*, vol. 69, pp. 295–300, Oct. 2014.
- [139] M. Berra, F. Carassiti, T. Mangialardi, A. E. Paolini, and M. Sebastiani, "Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 666–675, Oct. 2012.
- [140] P. Coussot, *rhéophysique des pâtes et des suspensions*. 1999.
- [141] J. Mewis and N. J. Wagner, *colloidal suspensions rheology*. 2012.
- [142] E. Cao, r. bryant, and D. Williams, "Electrochemical Properties of Na-Attapulgit," *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 1–8, Apr. 1996.
- [143] R. Keren, I. Shainberg, and E. Klein, "Settling and flocculation value of sodium-montmorillonite particles in aqueous media," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 52, no. 1, pp. 76–80, 1988.
- [144] G. Lagaly, "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions," *Applied Clay Science*, vol. 4, no. 2, pp. 105–123, 1989.
- [145] U. Brandenburg and G. Lagaly, "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions," *Applied Clay Science*, vol. 3, no. 3, pp. 263–279, 1988.
- [146] D. Heath and T. F. Tadros, "Influence of pH, electrolyte, and poly (vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 93, no. 2, pp. 307–319, 1983.
- [147] K. Ueno and M. Watanabe, "From Colloidal Stability in Ionic Liquids to Advanced Soft Materials Using Unique Media," *Langmuir*, vol. 27, pp. 9105–9115, Aug. 2011.
- [148] P. Ding and A. W. Pacek, "De-agglomeration of Silica Nanoparticles in the Presence of Surfactants," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 593–599, 2008.

- [149] L. Shan, Y. Tian, J. Jiang, X. Zhang, and Y. Meng, "Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 464, pp. 1–7, Jan. 2015.
- [150] M. Prasad, M. Mehta, and J. B. Desai, "viscosity of the silicic acid gel-forming mixtures," pp. 1–7, 1932.
- [151] G. B. Alexander, W. M. Heston, and R. K. Iler, "the solubility of amorphous silica in water," pp. 1–3, 1954.
- [152] taiji, "DYNAMIC BEHAVIOR OF COLLOIDAL SILICA IN THE PRESENCE ," pp. 1–6, Aug. 2003.
- [153] K. Ueno, S. Imaizumi, K. Hata, and M. Watanabe, "Colloidal Interaction in Ionic Liquids : Effects of Ionic Structures and Surface Chemistry on Rheology of Silica Colloidal Dispersions," *american chemical society*, pp. 1–7, Nov. 2008.
- [154] A. Wittmar, D. Ruiz-Abad, and M. Ulbricht, "Dispersions of silica nanoparticles in ionic liquids investigated with advanced rheology," *Journal of Nanoparticle Research*, 2012.
- [155] R. J. Flatt and Y. F. Houst, "A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 1169–1176, Aug. 2001.
- [156] M. Gretz and J. Plank, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 184–190, Feb. 2011.
- [157] J. Plank and B. Sachsenhauser, "Cement and Concrete Research," *Cement and Concrete Research*, vol. 39, pp. 1–5, Jan. 2009.
- [158] L. Zanzotto and J. Stastna, "Dynamic master curves from the stretched exponential relaxation modulus," *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, vol. 35, no. 8, pp. 1225–1232, 1997.
- [159] A. Bunde, S. Havlin, J. Klafter, G. Graff, and A. Shehter, "Stretched-exponential relaxation : the role of system size," *Philosophical Magazine B*, vol. 77, no. 5, pp. 1323–1329, 1998.
- [160] J. Brujić, P. Wang, C. Song, D. L. Johnson, O. Sindt, and H. A. Makse, "Granular dynamics in compaction and stress relaxation," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 12, p. 128001, 2005.
- [161] P. Santos, O. H. Campanella, and M. A. Carignano, "Brownian dynamics study of gel-forming colloidal particles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 41, pp. 13052–13058, 2010.
- [162] K. A. Erk and J. F. Douglas, "Stretched exponential stress relaxation in a thermally reversible, physically associating block copolymer solution," in *MRS Proceedings*, pp. mrsf11–1418, Cambridge Univ Press, 2012.
- [163] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, and 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*, vol. 323, pp. 301–312, July 2008.
- [164] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. M. Monteiro, “Advances in understanding hydration of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, vol. 78, pp. 38–56, Dec. 2015.
- [165] K. L. Scrivener and A. Nonat, “Hydration of cementitious materials, present and future,” *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 651–665, July 2011.
- [166] P. Hou, S. Kawashima, D. Kong, D. J. Corr, J. Qian, and S. P. Shah, “Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property,” *Composites Part B*, vol. 45, no. 1, pp. 440–448.
- [167] M. Choolaei, A. M. Rashidi, M. Ardjmand, A. Yadegari, and H. Soltanian, “The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 538, pp. 288–294, 2012.
- [168] G. Land and D. Stephan, “The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement,” *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 1011–1017, Sept. 2011.
- [169] S. Kawashima, P. Hou, D. J. Corr, and S. P. Shah, “Modification of cement-based materials with nanoparticles,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 36, pp. 8–15, Feb. 2013.
- [170] A. Nazari and S. Riahi, “TiO₂ nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder,” *Energy & Buildings*, vol. 43, pp. 995–1002, Apr. 2011.
- [171] A. Nazari and S. Riahi, “Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al₂O₃ nanoparticles,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 528, pp. 1183–1191, Jan. 2011.
- [172] S. Barbhuiya, S. Mukherjee, and H. Nikraz, “Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste,” *Construction and Building Materials*, vol. 52, pp. 189–193, Feb. 2014.
- [173] T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan, and S. Hatanaka, “Materials and Design,” *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN*, vol. 55, pp. 58–65, Mar. 2014.
- [174] V. D. Glukhovsky, “Soil silicates,” *Gosstroyizdat, Kiev*, p. 154, 1959.
- [175] V. D. Glukhovsky, G. S. Rostovskaja, and G. V. Rumyna, “High strength slag-alkaline cements,” in *Proceedings of the 7th international congress on the chemistry of cement, Paris*, pp. 164–168, 1980.
- [176] S. Caiji and J. Qian, “High performance cementing materials from industrial slags — a review,” *resources conservation and recycling*, pp. 1–13, May 2000.
- [177] I. G. richardson and G. W. Groves, “The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement,” *journal of material science*, pp. 1–10, Aug. 1997.

- [178] P. Schilling, A. Roy, and H. C. Eaton, "Microstructure, strength, and reaction products of ground granulated blast-furnace slag activated by highly concentrated NaOH solution," *journal of material resources*, pp. 1–10, 1994.
- [179] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, L. Holzer, R. Figi, and F. Winnefeld, "Hydration of alkali-activated slag : comparison with ordinary Portland cement," *Advances in Cement Research*, pp. 1–10, June 2006.
- [180] M. Michel, "Acceleration of slag cement by calcium sulfoaluminate cement," 2009.
- [181] G. Van Rompaey, A. Bernard, and M.-P. Delplancke, "Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré," 2006.
- [182] A. Ouili, "Contribution à l'activation alcaline des laitiers de hauts fourneaux," 1994.
- [183] L. Zeghichi, "The effect of replacement of natural aggregates by slag products on the strength of concrete," 2006.
- [184] K. L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, and E. Bermejo, "Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 1541–1547, Sept. 2004.
- [185] S. Hoshino, K. Yamada, and H. Hirao, "XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement," *journal of advanced concrete technology*, vol. 4, no. 3, pp. 357–367, 2006.
- [186] S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, T. C. Alex, B. Ravi Kumar, S. K. Das, and S. P. Mehrotra, "Mechanical activation of granulated blast furnace slag and its effect on the properties and structure of portland slag cement," *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, pp. 679–685, Sept. 2008.
- [187] F. Puertas, C. Varga, and M. M. Alonso, "Rheology of alkali-activated slag pastes. Effect of the nature and concentration of the activating solution ," *Cement and Concrete Composites*, vol. 53, pp. 279–288, Oct. 2014.
- [188] M. Palacios, P. F. G. Banfill, and F. Puertas, "Rheology and Setting of Alkali-Activated Slag Pastes and Mortars : Effect of Organic Admixture," *ACI Materials Journal*, pp. 1–9, Mar. 2008.
- [189] S. Stryczek and A. Gonet, "Predicting rheological parameters of slag-alkaline slurries," *ARCHIVES OF MINING SCIENCES*, 1998.
- [190] E. Gruyaert, N. Robeyst, and N. De Belie, "Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 102, pp. 941–951, May 2010.
- [191] x. Wu, D. M. Roy, and L. C. A, "early stage hydration of slag-cement," *Cement and Concrete Research*, pp. 1–10, 1983.

- [192] I. Pane and W. Hansen, "Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 1155–1164, June 2005.
- [193] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, and F. Winnefeld, "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I : Effect of MgO," *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 955–963, Sept. 2011.
- [194] M. Ben Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, and F. Winnefeld, "Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II : Effect of Al₂O₃," *Cement and Concrete Research*, vol. 42, pp. 74–83, Jan. 2012.
- [195] A. Habbaba and J. Plank, "Interaction Between Polycarboxylate Superplasticizers and Amorphous Ground Granulated Blast Furnace Slag," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, pp. 2857–2863, Apr. 2010.
- [196] A. Habbaba and J. Plank, "Surface Chemistry of Ground Granulated Blast Furnace Slag in Cement Pore Solution and Its Impact on the Effectiveness of Polycarboxylate Superplasticizers," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 768–775, Dec. 2011.
- [197] A. Kashani, J. L. Provis, J. Xu, A. R. Kilcullen, G. G. Qiao, and J. S. J. Van Deventer, "Effect of molecular architecture of polycarboxylate ethers on plasticizing performance in alkali-activated slag paste," *Journal of Materials Science*, vol. 49, pp. 2761–2772, Jan. 2014.

Titre : Impact des nano-particules sur le comportement au jeune âge et à l'état frais des matériaux à base de ciment.

Mots clés : nano-particule, rhéologie oscillatoire, laitier de haut fourneaux, argile

Résumé: Ce travail de thèse rentre dans le cadre de la problématique générale, en plein développement actuellement, concernant l'exploitation des nanotechnologies pour le développement d'écomatériaux, dont les propriétés sont significativement améliorées et élargies. A cause de leur surface spécifique particulièrement élevée, l'ajout d'une infime quantité (de l'ordre du % par rapport au ciment) de particules nanométriques à une formulation d'un matériau cimentaire peut entraîner des modifications significatives des propriétés du produit. Ces modifications peuvent intervenir à tout niveau de maturation du matériau en impactant les propriétés correspondantes : état frais (rhéologie), jeune âge (cinétique de prise, retrait, fissuration) et état durci (propriétés mécaniques, thermiques et durabilité). Le principal travail de cette thèse a consisté à étudier l'impact de nano particules isotropes (nano silice) et anisotropes (nano argile) sur la rhéologie des matériaux cimentaires à l'aide d'un nouveau protocole : la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes. De plus, l'impact de celle-ci sur le processus d'hydratation des matériaux contenant de hauts dosages en laitier de haut fourneaux a aussi été étudié.

Title : Impact of nano particle on the early age and fresh state behavior of cement based materials

Keywords : nano-particles, oscillatory rheology, slag, clay

Abstract: This PhD gets in the larger topic of the use of nano-technology to develop eco-friendly materials whose properties are improved. Due to their very high specific surface, a very low quantity (only a few percent) of nano particles into a cement-based material can induce significant changes of materials properties. These changes can take place at every ages of materials such as fresh state (rheology), young age (kinetic of hydration, shrinkage) or long term (mechanical, thermal properties and durability). During this PhD, different types of nano particles are considered: isotropic (nano silica) or anisotropic (nano clay). The main objective is to consider the impact of nano particles on rheological properties considering a new rheological protocol: large amplitude oscillation shear (LAOS). Besides, interaction between nano particles and hydration products in the case of cement based material containing high dosage of slag is also considered. This study will help to understand how nano particles change material properties at fresh state and young age. Indeed, it is at these ages that materials properties are lower when cement is replaced by other material.

