



HAL
open science

Influence des interactions physico-chimiques entre particules et composés organiques sur la stabilité de mousses minérales

Mélodie Auriol

► **To cite this version:**

Mélodie Auriol. Influence des interactions physico-chimiques entre particules et composés organiques sur la stabilité de mousses minérales. Autre. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0241 . tel-01916971

HAL Id: tel-01916971

<https://theses.hal.science/tel-01916971>

Submitted on 9 Nov 2018

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

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

THÈSE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

PAR

MELODIE AURIOL

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Influence des Interactions Physico-Chimiques entre Particules et Composés Organiques sur la Stabilité de Mousses Minérales

Soutenue le : 08 Novembre 2016

Après avis de : Mme LANGEVIN Dominique Rapporteur
M. MICHOT Laurent Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	BACKOV Rénal – Professeur, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M.	BOISSIERE Cédric – Directeur de recherche, CNRS	Examineur
Mme	LANGEVIN Dominique – Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
M.	MICHOT Laurent – Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Mme	SCHMITT Véronique – Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
Mme	ZAKRI Cécile – Professeur, Université de Bordeaux	Présidente
M.	DALAS Florent – Docteur, LCR	Membre invité
Mme	LE MERRER Marie – Chargée de recherche, CNRS	Membre invité

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe Richetti pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP). Je remercie également tous les membres de mon jury de thèse : Dominique Langevin et Laurent Michot pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, Cécile Zakri pour avoir présidé le jury lors de ma soutenance et enfin Cédric Boissière pour avoir été examinateur.

Ce travail de thèse est issu de la collaboration entre trois laboratoires : le Centre de Recherche Paul Pascal, Lafarge Centre de Recherche (LCR) et l'Institut Lumière Matière (ILM). Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont suivi de près ce projet et participé à son aboutissement. Tout d'abord, je remercie sincèrement mes deux directeurs de thèse, Véronique Schmitt et Rénal Backov, qui m'ont guidé et encouragé durant ces trois années. Je vous suis reconnaissante pour tout votre investissement, ainsi que pour toute l'aide que vous m'avez apportée. Je remercie également les responsables industriels de ce projet : Pierre-Henri Jézéquel ; Isabelle Javierre ; Martin Mosquet et Florent Dalas, pour votre expertise en chimie et physico-chimie des ciments, votre suivi régulier et votre accueil lors de mes déplacements à St-Quentin-Fallavier. Je remercie également Anne-Laure Biance et Marie Le Merrer, qui m'ont-elles aussi accueilli dans leur laboratoire, pour leur aide indispensable sur les tirages de films, leurs discussions scientifiques et leur enthousiasme.

D'autres personnes m'ont également aidé directement à faire avancer ce projet, et je tiens à les remercier pour leur travail : Marc Birot et Odile Babot (de l'ISM) pour les résultats de BET ; Nadine Laffargue (à la bibliothèque) pour tous les documents introuvables qu'elle trouve quand même et son aide pour l'envoi final du manuscrit ; Isabelle Ly pour son aide précieuse en microcopie électronique, sa gentillesse et sa disponibilité ; Lionel Buisson, Pascal Merzeau (du service instrumentation) pour leur aide technique sur les manip ; Philippe Barboteau et Emmanuel Texier (de l'atelier) pour toutes les clés plates qu'il m'ont prêtées et leur sympathie ; Anne Facq, Philippe Hortolland, Jean-Luc Laborde et Sandrine Maillet (du service informatique) pour avoir répondu rapidement à toutes mes sollicitations et particulièrement pour avoir sauvé mes données en pleine rédaction (ouf !); Frédéric Louerat, Xavier Brilland, Mbolotiana Rajaoarivelo et Stéphanie Exiga (de la cellule chimie) pour m'avoir aidé à trouver/commander des produits et formé sur des appareils. Pour les expériences qu'ils ont réalisées, leur investissement et leur bonne humeur, je remercie mes stagiaires : Axel Pointet, Arnaud Naboulet et Laurie Lescos. Je remercie chaleureusement Eric Laurichesse, qui est toujours disponible pour aider à faire marcher une machine, trouver/commander du matériel ou soutenir moralement à la goutte pendante. Un énorme merci à Monsieur Ahmed Bentaleb pour son aide à l'obtention et à l'interprétation des résultats de RX, son enseignement sur la toute-puissance du scotch et sur bon nombre d'autres sujets – merci beaucoup.

Merci également à toutes les personnes qui ont participé au bon déroulement de mes trois années de thèse : l'administration et le service comptabilité du laboratoire avec Corinne Amengual, Caroline Legrand, Béatrice Dupin, Elisabeth Hortolland et Evangeline Lounissi, qui nous aident énormément tout au long de notre séjour au CRPP ; Lionel Chevalier et Stéphane Bechemin (du service bâtiment) et enfin Béatrice Huynh-Tan et Nathalie Touzé (à l'accueil).

Je tiens à remercier également les doctorants (et post-doctorants) avec qui j'ai partagé quelques mois ou 3 années au CRPP. Les « anciens » qui étaient là avant moi, qui conseillent et transmettent un peu de leur sagesse ; les « nouveaux » - qui ont commencé après moi - avec qui on se lie et on partage à notre tour un peu de notre expérience ; et ceux qui ont vécu cette aventure avec moi et en même temps que moi, avec qui on grandit.

Pour les « anciens », j'aimerais remercier tout particulièrement Martin et Alexis, qui m'ont tous les deux permis de me mettre dans les rails et d'adopter une meilleure philosophie. Merci aussi pour tous les bons moments, ça a été très important pour moi. Merci également à Alan, mon 2^{ème} co-bureau, pour m'avoir soutenu et changé les idées quand il le fallait.

Pour les « nouveaux » (Bosi ; Mayada ; Hélène ; Artem ; Antoine ; Rafael ; Vincent ; Pierre-Etienne ; Armand ; Marie-Charlotte ; Maxime ; Florian...) je vous remercie tous en même temps mais très sincèrement d'avoir partagé avec moi quelques moments pendant mon séjour au CRPP. J'ai apprécié nos discussions le midi, les soirées passées ensemble, les séances de jeux ou simplement vos sourires ou vos mots gentils dans les couloirs du laboratoire. Je vous souhaite à tous du bonheur pour la suite. Je tiens à remercier tout particulièrement une « nouvelle », ***Margot*** (tu vois, je t'ai mis en gras/souligné/italique !). Je te suis plus que reconnaissante pour tout ce que tu fais pour moi. Il y aurait beaucoup à dire mais je conclurai là-dessus : tu m'es devenue indispensable.

Merci à tous ceux qui ont vécu leur thèse en même temps que moi : Jo, avec qui je partageais ma paillasse en stage et qui a été pour beaucoup dans mon intégration au CRPP et à Bordeaux en général (j'en profite pour remercier également Gigi et Fred pour tous les moments passés ensemble, à la coloc, à la plage, à Garorock ou ailleurs) ; Marion, qui a été d'un grand soutien au début de ma thèse ; Pauline, avec qui j'ai partagé avec beaucoup de plaisir le labo 117 ; et enfin Pierre, mon 1^{er} co-bureau, et Kebo, mon co-bureau de rédaction, qui sont devenus des amis. Merci énormément d'avoir été là pendant ces trois années, je suis ravie d'avoir vécu cette aventure avec vous.

Un petit mot également pour les doctorants de l'ILM (Simon, Menka, Félix, Catherine, Alexandra, Sébastien, Joseph, Pauline, Florence, Renaud...) qui m'ont accueilli avec beaucoup de chaleur et de bienveillance. Grâce à vous, j'ai passé d'excellents moments à Lyon, merci.

J'en profite également pour remercier Laurent et Aurore, qui, lors de mes passages à Lyon, ont eu la gentillesse de m'héberger et de jouer à Mario Kart avec moi.

En parlant d'hébergement : merci à Jérémie de m'avoir accepté chez lui à de nombreuses reprises (même si tu n'as pas franchement eu le choix) et de m'avoir laissé gérer le programme TV. Et surtout : merci pour ton amitié.

Pour finir, j'aimerais remercier toutes les personnes qui ont été là pour moi pendant ces 3 ans, sans l'être physiquement, et qui comptent énormément. Merci à Lucie et Laure, qui sont restées essentielles pour moi malgré la distance et les longs mois sans se voir. Merci également à ma famille, en particulier à mes parents et à mes frères, qui m'ont toujours soutenu. Je remercie enfin de tout mon cœur François, qui a su m'accompagner, me rassurer, me motiver et m'épauler pendant ces trois années.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : PRESENTATION GENERALE	7
1. LE CIMENT.....	9
1.1. <i>Historique et mise en œuvre [1-3]</i>	9
1.2. <i>Constituants et fabrication</i>	10
1.3. <i>Prise cimentaire</i>	13
1.4. <i>Propriétés de la pâte de ciment durcie</i>	19
1.5. <i>Les applications</i>	21
2. SUSPENSIONS	21
2.1. <i>Généralités sur les suspensions</i>	21
2.2. <i>Le cas particulier des suspensions cimentaires</i>	25
3. MOUSSES AQUEUSES.....	27
3.1. <i>La mousse : définition et exemples</i>	27
3.2. <i>Interfaces eau-air</i>	28
3.3. <i>Film et bulle</i>	31
3.4. <i>Mousse</i>	34
3.5. <i>Déstabilisation des mousses</i>	39
3.6. <i>Rôle des particules dans la stabilisation de mousses aqueuses</i>	42
4. MATERIAUX POREUX	47
4.1. <i>Description structurale</i>	47
4.2. <i>Synthèse et formulation de matériaux macroporeux</i>	48
4.3. <i>Propriétés</i>	50
5. MOUSSES CIMENTAIRES	50
5.1. <i>Définition et intérêt des mousses cimentaires</i>	51
5.2. <i>Historique des mousses cimentaires</i>	51
5.3. <i>Procédés de moussage</i>	52
5.4. <i>Agents moussants et additifs</i>	53
5.5. <i>Relations composition/structure/propriété</i>	53
6. STABILITE DES MOUSSES CIMENTAIRES ET PROBLEMATIQUE DU TRAVAIL DE THESE.....	55
BIBLIOGRAPHIE	58

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	65
1. DEFINITION DU SYSTEME	67
1.1. <i>Ciment</i>	67
1.2. <i>Agent moussant</i>	68
2. ETUDE DES COULIS	70
2.1. <i>Formulation</i>	70
2.2. <i>Prise cimentaire et caractère liant</i>	71
2.3. <i>Répartition du tensioactif dans un coulis</i>	73
3. ETUDE DES MOUSSES CIMENTAIRES	74
3.1. <i>Formulation</i>	74
3.2. <i>Caractérisation</i>	75
4. ETUDE DES FILMS.....	76
5. AUTRES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES	79
5.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	79
5.2. <i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i>	80
5.3. <i>Diffraction de rayons X (DRX)</i>	81
5.4. <i>Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)</i>	82

CHAPITRE 3 : MISE EN EVIDENCE DU ROLE DU TENSIOACTIF SUR LA STABILITE

MACROSCOPIQUE DE LA MOUSSE CIMENTAIRE.....	85
1. INTRODUCTION	87
2. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SDBS INTRODUITE SUR LA STABILITE DE LA MOUSSE CIMENTAIRE	87
3. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SDBS INTRODUITE SUR LA COUVERTURE DES BULLES DANS UNE MOUSSE CIMENTAIRE.....	89
4. INFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PHENOMENES OBSERVES	90
5. CONCLUSION.....	92

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DU SDBS SUR QUELQUES PROPRIETES D'UN COULIS CIMENTAIRE ET LIEN AVEC LA STABILITE DES MOUSSES CIMENTAIRES.....

1. INTRODUCTION	95
2. COMPORTEMENT DU COULIS A L'ETAT FRAIS.....	95
2.1. <i>Aspect et comportement rhéologique</i>	95
2.2. <i>Sédimentation</i>	99
3. PRISE CIMENTAIRE	103
3.1. <i>Retard de la réaction d'hydratation</i>	104

3.2. <i>Caractère liant</i>	106
4. STRUCTURE DU COULIS	109
4.1. <i>Taille des grains/agrégats</i>	109
4.2. <i>Morphologie des grains</i>	110
4.3. <i>Mésosstructuration</i>	113
4.4. <i>Cristallographie</i>	116
5. CONCLUSION.....	119
BIBLIOGRAPHIE	121

CHAPITRE 5 : INTERACTIONS SPECIFIQUES DU SDBS AVEC LES DIFFERENTS CONSTITUANTS

D'UN COULIS	123
INTRODUCTION	125
PARTIE A.....	126
1. REPARTITION DU SDBS DANS LE COULIS CIMENTAIRE A L'ETAT FRAIS.....	126
2. REPARTITION DU SDBS DANS LE SURNAGEANT DU COULIS CIMENTAIRE.....	129
2.1. <i>Aspect des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis</i>	130
2.2. <i>Structure des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis</i>	131
2.3. <i>Taille des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis</i>	133
2.4. <i>Consommation du SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis</i>	138
3. REPARTITION DU SDBS DANS UNE SUSPENSION DE CARBONATE DE CALCIUM	141
4. CONCLUSION INTERMEDIAIRE	142
PARTIE B.....	144
1. CARACTERISATION DE LA REACTION ENTRE LE SDBS ET LE CALCIUM ET COMPARAISON AVEC LE SYSTEME SDBS/SURNAGEANT	144
1.1. <i>Conditions de formation des précipités</i>	145
1.1.1. Aspect des échantillons.....	145
1.1.2. Détermination du produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$	147
1.1. <i>Structure des produits dans le système SDBS/CaCl_2</i>	148
1.2. <i>Taille des produits dans le système SDBS/CaCl_2</i>	150
1.3. <i>Consommation du SDBS dans le système SDBS/CaCl_2</i>	154
2. CONFIRMATION DE LA CONSOMMATION DU SDBS PAR LE CALCIUM DANS LE COULIS CIMENTAIRE	159

2.1. Evolution des concentrations en SDBS et en calcium dans le coulis en fonction de la quantité de SDBS introduite.....	159
2.2. Consommation du SDBS.....	161
2.3. Structure et taille.....	163
CONCLUSION.....	166
BIBLIOGRAPHIE	167

CHAPITRE 6 : INFLUENCE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ORGANO-MINÉRALES SUR

LA STABILITÉ DES MOUSSES CIMENTAIRES.....	169
1. INTRODUCTION	171
2. A L'ÉCHELLE DU COULIS.....	171
3. A L'ÉCHELLE DU FILM.....	175
3.1. Création du film.....	176
3.2. Aspect des films et sédimentation des grains de ciment.....	178
3.3. Temps de vie des films	185
4. A L'ÉCHELLE DE LA MOUSSE.....	187
4.1. Au très jeune âge	187
4.2. Après la prise.....	194
5. CONCLUSION.....	198
BIBLIOGRAPHIE	199

CHAPITRE 7 : UTILISATION DE PARTICULES DE $\text{Ca}(\text{DBS})_2(s)$ POUR STABILISER DES INTERFACES EAU/AIR ET EAU/HUILE

201	
1. INTRODUCTION	203
2. PRÉCIPITATION NON CONTRÔLÉE DE $\text{Ca}(\text{DBS})_2(s)$ DANS LES MOUSSES CIMENTAIRES	203
3. OBJETS $\text{Ca}(\text{DBS})_2(s)$: PROPRIÉTÉS INTERFACIALES ?	205
3.1. Stabilisation de films à partir de solutions SDBS/ CaCl_2	205
3.1.1. Aspect des films.....	206
3.1.2. Temps de vie des films.....	207
3.2. Stabilisation d'émulsions à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 , avec et sans particules $\text{Ca}(\text{DBS})_2$	211
3.3. Stabilisation de mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/ CaCl_2	214
3.3.1. Obtention des mousses aqueuses.....	215
3.3.2. Stabilité et morphologie des mousses aqueuses.....	217

4. STABILISATION DE FILMS TIRES A PARTIR DE COULIS CIMENTAIRES CONTENANT DES PRECIPITES Ca(DBS) ₂ PREFORMES	219
5. STABILISATION DE MOUSSES MINERALES A PARTIR DE MOUSSES AQUEUSES STABILISEES PAR DES PARTICULES DE Ca(DBS) _{2(s)}	223
6. CONCLUSION.....	227
BIBLIOGRAPHIE	229

CONCLUSION.....	231
------------------------	------------

ANNEXE I. INFLUENCE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ORGANO-MINERALES SUR LA STABILITE DES MOUSSES CIMENTAIRES EN PRESENCE DE SUPERPLASTIFIANT	237
---	------------

1. <i>Introduction.....</i>	237
2. <i>A l'échelle du coulis.....</i>	239
3. <i>A l'échelle du film.....</i>	241
4. <i>A l'échelle de la mousse.....</i>	243
5. <i>Conclusion.....</i>	246

BIBLIOGRAPHIE	247
---------------------	-----

ANNEXE II. COURBE DE RHEOLOGIE D'UN COULIS CIMENTAIRE.....	248
---	------------

Introduction

Le ciment est matériau granulaire fin, dont la taille des grains est généralement comprise entre 1 et 100 μm . Ce matériau est issu de la cuisson puis du broyage d'un mélange de calcaire et d'argile. Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire un matériau qui réagit avec l'eau et permet, lorsqu'il est mélangé avec de l'eau dans les proportions adéquates, de former une pâte (aussi appelée « coulis cimentaire ») qui durcit avec le temps (prise cimentaire). Couramment, le rapport de la masse d'eau à la masse de ciment est d'environ 0,55. Il existe une très grande variété de ciment : de composition, de résistance en compression et de propriétés différentes, suivant la provenance des matières premières et les composés qui y ont été ajoutés (fumée de silice, laitiers...). Le ciment le plus classique est le ciment Portland, qui contient très peu de constituants autres que le mélange calcaire/argile (moins de 5 %). Le ciment est un liant majoritairement utilisé pour agglomérer des granulats (sable, gravillons) et ainsi former ce que l'on appelle un béton de ciment lorsque la taille de grain maximale des granulats est supérieure à 8 mm, ou un mortier lorsqu'elle est inférieure à 8 mm (norme SIA 162). Dans les bétons et les mortiers, le ciment mélangé à l'eau constitue ce que l'on appelle la partie active qui sert au collage des granulats, qui eux constituent la partie inerte. En termes de volume, un béton classique est composé de gravillons à 44 %, de sable à 30 %, de ciment à 14 %, d'eau à 6 % et enfin d'air à 6 % [1]. Le rapport de la masse d'eau à la masse de ciment varie donc lorsque le ciment est utilisé dans un béton et descend généralement en deçà de 0,4. Ces matériaux ont une excellente tenue mécanique (résistance en compression comprise entre 15 et 40 MPa pour un béton classique après 28 jours [2]) et sont donc largement utilisés dans le bâtiment (pour la structure, les planchers, l'enveloppe et la couverture) et les travaux publics (ponts, tunnels, barrages, routes...). Les mortiers sont quant à eux utilisés pour les joints de maçonnerie, les enduits, les chapes et les scellements. Le choix du ciment va alors dépendre de l'usage qui en sera fait.

De manière générale, le ciment est majoritairement utilisé pour sceller, assembler, enduire et bien évidemment produire des matériaux massifs qui ont une bonne tenue mécanique. Cependant, ces matériaux massifs présentent un poids propre élevé (2400 kg/m^3 pour un béton usuel) et une faible isolation thermique (conductivité thermique de 2,09 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ pour un béton avec granulats ordinaires de masse volumique d'environ 2400 kg/m^3 [3]). Une solution pour alléger et conférer des propriétés isolantes aux matériaux cimentaires est de leur associer une mise en forme alvéolaire, c'est à dire d'en faire des matériaux poreux. De tels matériaux, dont la matrice solide est principalement constituée de ciment, sont appelés des « mousses cimentaires ». Cette dénomination est utilisée car ces matériaux sont le résultat de la dispersion d'un gaz (souvent de l'air) dans un coulis cimentaire. Ensuite, au fil de la réaction du ciment avec l'eau (réaction d'hydratation), la phase continue durcit pour former une matrice solide

autour des bulles de gaz, qui deviennent alors des pores. Ces matériaux cimentaires sont donc allégés (masse volumique pouvant descendre jusqu'à 40 kg/m^3) et isolants (conductivité thermique pouvant descendre jusqu'à $0,035 \text{ W/(m.K)}$)¹. Les propriétés isolantes de ces matériaux de construction contribuent à réduire la consommation énergétique et la production de gaz à effet de serre dans le domaine du bâtiment. En effet, le chauffage et la climatisation des bâtiments représentent 33 % des émissions de CO_2 en France [4]. Des bâtiments mieux isolés permettent donc de réduire ces émissions. Selon la masse volumique de ces mousses cimentaires, leur performance thermique, mais aussi leur résistance mécanique varient. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre ces deux propriétés, en privilégiant celle qui est nécessaire pour l'application envisagée : remplissage de blocs de béton, l'isolation des combles, des toits, des sols ou des terrasses.

Cependant, l'obtention de tels matériaux pose des problèmes de stabilité. En effet, lors de la prise cimentaire, certaines mousses se déstabilisent et s'effondrent. Les paramètres pouvant influencer la stabilité de la mousse sont jusqu'à présent nombreux et la contribution de chacun est assez mal définie : procédé de formulation, agent tensioactif utilisé pour stabiliser les bulles, taille des bulles, moule dans lequel la mousse est stockée... Une formulation efficace de mousses cimentaires doit répondre à des difficultés techniques, mais également scientifiques. En effet, le rôle des interactions entre les composés minéraux (ciment, filler calcaire, sable...) et les composés organiques (tensioactifs, dispersant) sur la stabilité des mousses cimentaires est primordial. Les mécanismes de déstabilisation de telles mousses sont complexes à appréhender car les constituants sont plus nombreux, et impliqués en synergie à la fois dans les réactions de prise cimentaire et dans les mécanismes physico-chimiques de stabilisation des interfaces air/milieu continu. La société LafargeHolcim a ainsi souhaité comprendre les origines et les mécanismes de la déstabilisation des mousses cimentaires, afin de pouvoir optimiser des formulations de mousses minérales à base cimentaire de masse volumique proche de 200 kg/m^3 , en garantissant leur stabilité pendant l'étape de prise en masse.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'étudier spécifiquement les interactions entre la matière minérale et le tensioactif, afin de comprendre le rôle de l'agent moussant dans les mécanismes de stabilisation des mousses. Pour ce faire, nous avons considéré un système réactif simplifié, mais proche de l'utilisation courante, composé d'un ciment classique, d'eau et d'un tensioactif. Pour découpler les différents effets, nous avons étudié ce système à trois échelles : la mousse cimentaire, le coulis non moussé et des films uniques.

¹ Valeurs pour le produit Airium de LafargeHolcim

Ce manuscrit est divisé en 7 chapitres :

- Dans le CHAPITRE 1 nous proposons une présentation générale des principaux éléments constitutifs des matériaux au centre de notre étude et les notions associées : le ciment, les suspensions, les mousses cimentaires, les matériaux poreux et enfin les mousses cimentaires. Ce chapitre se clôt avec une présentation de la problématique du travail de thèse.
- Nous décrivons le système étudié, ainsi que les protocoles de formulation et les techniques de caractérisation utilisées pour ces systèmes dans le CHAPITRE 2.
- Nous avons mené dans le CHAPITRE 3 une étude phénoménologique du rôle du tensioactif dans l'effondrement des mousses cimentaires.
- Le CHAPITRE 4 est dédié à l'étude du système non moussé, afin de comprendre le comportement des suspensions cimentaires en présence de tensioactif et de mettre en évidence l'effet des interactions spécifiques entre les particules minérales et les molécules de tensioactif sur les différentes propriétés du coulis.
- Ensuite, une étude détaillée de l'interaction du tensioactif avec les différents éléments constituant le coulis cimentaire est menée dans le CHAPITRE 5.
- Nous relierons par la suite des observations faites à l'échelle du coulis cimentaire, du film unique et de la mousse dans le CHAPITRE 6, afin de proposer des mécanismes de déstabilisation.
- Dans le CHAPITRE 7, nous tirons profit de l'interaction entre le tensioactif et la partie minérale pour stabiliser des mousses cimentaires avec des particules hybrides organique/inorganique.

Dans la conclusion, nous dressons un bilan des principaux résultats obtenus et nous proposons des perspectives d'étude qui permettraient d'approfondir la compréhension des mécanismes de stabilisation/déstabilisation.

Finalement, dans l'Annexe I, nous complexifions le système en ajoutant un polymère dispersant au coulis, afin de se rapprocher d'un matériau réel et d'étudier l'influence du polymère sur la stabilité et les caractéristiques des mousses minérales cimentaires.

Bibliographie

- [1]. A. QUEISSER, *Cours "Matériaux de construction" : Bétons et mortiers*. Faculté de l'environnement naturel, architectural et construit, 2003.
- [2]. INFOCUMENTS, *Les bétons : formulation, fabrication et mise en oeuvre*, in *Collection Technique CIMbéton*, CIMbéton, Editor 2006. p. 134.
- [3]. *Arrêté du gouvernement wallon du 17 avril 2008 déterminant la méthode de calcul et les exigences, les agréments et les sanctions applicables en matière de performance énergétique et de climat intérieur des bâtiments - Annexe A de l'Annexe VII*.
- [4]. INFOCUMENTS, *Réduction des émissions de CO2 : la contribution de l'industrie cimentière*, in *Collection Comprendre le ciment*, SFIC, Editor 2008.

Chapitre 1

Présentation générale

TABLE DES MATIERES

1. LE CIMENT.....	9
1.1. Historique et mise en œuvre [1-3]	9
1.2. Constituants et fabrication	10
1.3. Prise cimentaire.....	13
1.4. Propriétés de la pâte de ciment durcie	19
1.5. Les applications.....	21
2. SUSPENSIONS	21
2.1. Généralités sur les suspensions.....	21
2.2. Le cas particulier des suspensions cimentaires.....	25
3. MOUSSES AQUEUSES.....	27
3.1. La mousse : définition et exemples	27
3.2. Interfaces eau-air.....	28
3.3. Film et bulle.....	31
3.4. Mousse	34
3.5. Déstabilisation des mousses	39
3.6. Rôle des particules dans la stabilisation de mousses aqueuses	42
4. MATERIAUX POREUX.....	47
4.1. Description structurale.....	47
4.2. Synthèse et formulation de matériaux macroporeux	48
4.3. Propriétés spécifiques des architectures poreuses	50
5. MOUSSES CIMENTAIRES	50
5.1. Définition et intérêt des mousses cimentaires.....	51
5.2. Historique des mousses cimentaires	51
5.3. Procédés de moussage.....	52
5.4. Agents moussants et additifs.....	53
5.5. Relations composition/structure/propriété	53
6. STABILITE DES MOUSSES CIMENTAIRES ET PROBLEMATIQUE DU TRAVAIL DE THESE.....	55
BIBLIOGRAPHIE	58

1. Le Ciment

1.1. Historique et mise en œuvre [1-3]

C'est au III^{ème} siècle avant J.-C. que les Romains utilisent pour la maçonnerie ce que l'on pourrait appeler l'ancêtre du ciment. Ils réalisent dans un premier temps leurs constructions (Figure 1-1) à l'aide d'un mortier de chaux, l'« *opus caementicium* », constitué d'un mélange de pierres (appelées « *caementa* ») et de chaux vive (obtenue par cuisson du calcaire). Quatre siècles plus tard, ils perfectionnent leur mortier en mélangeant à la chaux vive des céramiques (argile cuite) broyées et du tuf volcanique (riche en silicate d'alumine), pour donner un liant hydraulique : le « *cementum* ».



Figure 1-1 : Colisée de Rome. Photographie issue du site « Allwonders ».

Dans la seconde moitié du XVIII^{ème}, John Smeaton découvre l'importance de l'argile dans les propriétés de durcissement de la chaux vive. Il est à l'époque responsable de la construction du phare d'Eddystone à côté de Plymouth en Angleterre, et a pour objectif de produire un mortier résistant à l'eau de mer. C'est en utilisant un calcaire argileux pour obtenir son mortier de chaux qu'il met au point une chaux hydraulique, qui peut donc réagir en milieu aqueux. En 1796, James Parker brevète le même type de chaux sous le nom de « ciment romain ».

Au début du XIX^{ème} siècle, le Français Louis-Joseph Vicat étudie la prise de chaux naturelles et démontre en 1817 que les propriétés hydrauliques dépendent des composés qui se forment lors de la cuisson du mélange de chaux et de l'argile. Il

découvre notamment que les mélanges artificiels de calcaire naturel et d'argile de 25 à 30% massique sont plus adaptés pour la production de chaux hydraulique. Il ne brevettera cependant pas sa découverte, permettant à l'Anglais Joseph Aspdin de produire et breveter en 1824 le même liant, qu'il dénomme « ciment Portland », en référence à l'aspect du ciment, qui s'approche des pierres issues des carrières de Portland dans le Dorsetshire en Angleterre.

En 1843, son fils, William Aspdin, installe une cimenterie à Rotherhithe près de Londres et entame ainsi la production du ciment Portland. Ce nouveau ciment est bien supérieur au ciment romain car la température de cuisson plus élevée entraîne un frittage partiel des produits issus des réactions à plus faible température, et donc une meilleure cohésion du mélange. C'est un an après que l'importance du frittage a été démontrée par Isaac Charles Johnson.

En 1868, Wilhem Michaelis décrit pour la première fois dans son livre « The Hydraulic Mortar » les détails de la composition optimale des matières premières, basée sur une quantité maximale en CaO capable de se coupler avec les composés de l'argile (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) lors de la cuisson à haute température.

Durant près d'un siècle, de grandes avancées sur les procédés de production et la compréhension des propriétés du ciment ont donc été réalisées. Dans les parties suivantes, nous décrirons le procédé classique de production du ciment, ainsi que sa composition, puis nous traiterons de la réaction d'hydratation, des propriétés de la pâte de ciment durcie et enfin des différents domaines d'application de ce matériau.

1.2. Constituants et fabrication

Comme décrit précédemment dans l'historique de la découverte du ciment et de la compréhension des paramètres influençant ses performances, le ciment est produit à partir d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (composition en volume de SiO_2 à 55-60 %, Al_2O_3 à 15-25 %, Fe_2O_3 à 5-10 % et quelques pourcents de MgO, K_2O , Na_2O , H_2O et autres) broyés, appelé « cru » [1-5]. Il s'agit donc d'un mélange d'oxydes, dont les proportions, décrites dans le Tableau 1-1, varient selon la source des matières premières, influençant ainsi en partie les propriétés du matériau final. Sont également précisées dans le Tableau 1-1 les notations utilisées dans le milieu cimentaire relatives à ces oxydes. L'élément eau H_2O bénéficie également de cette notation sous forme de H, hydroxyde associé aux oxydes.

Oxyde	Notation cimentaire	Teneurs massiques moyennes (%)
CaO	C	62-67
SiO ₂	S	19-25
Al ₂ O ₃	A	2-9
Fe ₂ O ₃	F	1-5
MgO		0-3
SO ₃	\$	1-3
K ₂ O		0,6
Na ₂ O	N	0,2

Tableau 1-1 : Composition chimique du cru. Tableau adapté de la référence [3].

Le procédé de fabrication du ciment est illustré par la Figure 1-2. Le calcaire et l'argile sont tout d'abord extraits de carrières, puis concassés et dosés avec précision, afin de garantir les performances du produit final. La plupart des éléments réactifs sont issus de CaO, SiO₂ et Al₂O₃. Les particules constituées de ces composés doivent être broyées finement et bien mélangées afin de favoriser la formation des produits de la réaction. Le mélange obtenu (cru), est ensuite cuit dans un four rotatif et incliné. De cette manière, le cru est chauffé progressivement jusqu'à 1450°C, permettant son passage par les différentes étapes décrites ci-dessous et nécessaires à la formation des différentes phases du ciment, résultant de la combinaison des oxydes composant le cru.

Etapes de la cuisson :

- 1) 100°C : évaporation de l'eau libre
- 2) 450°C : départ de l'eau adsorbée par les argiles
- 3) 894°C : formation de chaux vive (CaO) après la décarbonatation du calcaire (CaCO₃)
- 4) 1320°C : apparition du mélange fondu Al₂O₃/Fe₂O₃
- 5) 1450°C : clinkérisation : processus chimique de formation de matériaux solides sans fusion. C'est lors de cette phase que les éléments argileux dissociés se combinent avec la chaux pour former les différentes phases du ciment :
 - le silicate tricalcique (Ca₃SiO₅ ou C₃S) (50-70%)
 - le silicate dicalcique (Ca₂SiO₄ ou C₂S) (15-30%) : permet la formation du C₃S
 - l'aluminate tricalcique (Ca₃Al₂O₆ ou C₃A) (5-10%) : phase indispensable pour abaisser la température de formation du liquide, et donc accélérer la combinaison chaux/silice
 - l'aluminoferrite tétracalcique (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ ou C₄AF) (5-15%)

En fin de cuisson, le mélange est refroidi très rapidement (trempe). Le produit obtenu, appelé « clinker », est constitué de nodules de quelques centimètres de diamètre. Ces granules sont ensuite broyées finement et mélangées avec du gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) ou une autre source de sulfate de calcium (anhydrite ou semi-hydrate) pour des raisons que nous décrivons dans la partie 1.3. Le produit obtenu est ce que l'on appelle le ciment.

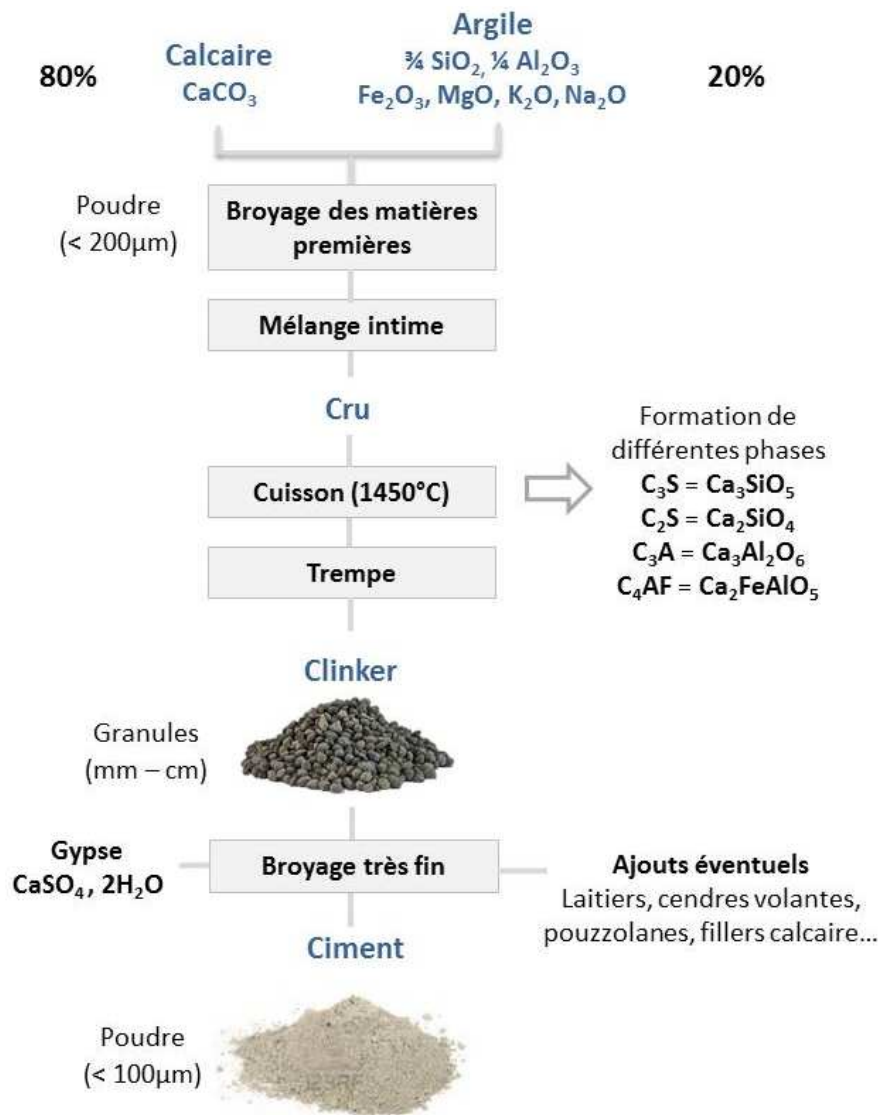


Figure 1-2 : Procédé de fabrication du ciment. Schéma adapté de la référence [3].

La cristallisation des phases C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF dépend de la composition et de la finesse des grains composant le cru, de la température de cuisson, du mode et de la durée de refroidissement, ainsi que du type de combustible utilisé. Plusieurs formes cristallines peuvent coexister suite à l'introduction d'ions étrangers dans les réseaux cristallins lors de la clinkerisation. Ces défauts influencent les propriétés du clinker, telles que la broyabilité ou la réactivité hydraulique [3].

Les phases de nature différentes, silicates ou aluminates, ont également des propriétés différentes. Les silicates (C_3S et C_2S) représentent 75 à 80 % du ciment et assurent essentiellement la résistance mécanique du ciment hydraté. La phase C_3S est la plus abondante et présente la plus grande réactivité avec l'eau (hydraulicité). Les aluminates (C_3A et C_4AF) sont à l'état liquide à la température de formation du clinker et forment une phase interstitielle autour du solide composé de cristaux de C_3S et C_2S . Lors du refroidissement, cette phase cristallise et forme un squelette assurant la cohésion des silicates. Le ciment contient également d'autres constituants mineurs, représentant moins de 5 % du clinker : SO_3 , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(K,Na)SO_4$, $CaSO_4$, MnO , TiO_2 , $CaCO_3$, CaO , et des ions CO_3^{2-} , S^- , Cl^- .

Dans la suite du manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'au ciment Portland ordinaire. Il s'agit d'un type de ciment contenant au moins 95 % massique de clinker, et au plus 5% massique de constituants secondaires. C'est un type de ciment très répandu, employé dans une grande variété d'ouvrages en béton. Afin de donner au ciment des propriétés particulières pour des usages spécifiques et de réduire l'empreinte carbone liée à sa production, on ajoute au mélange clinker broyé/gypse d'autres constituants tels que du laitier de haut fourneau (co-produit de la sidérurgie), de la fumée de silice (sous-produit de la métallurgie), des cendres volantes (issues de la combustion du charbon), du calcaire...

1.3. Prise cimentaire

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il réagit avec l'eau : une fois mélangé à l'eau (« gâché »), il forme une pâte qui durcit avec le temps. On appelle la réaction du ciment avec l'eau la réaction d'hydratation [3, 5, 6]. Les réactions chimiques mises en jeu lors de l'hydratation du ciment ont lieu immédiatement après le gâchage du ciment. Ces réactions participent au durcissement de la pâte cimentaire en fonction du temps.

Les phases silicates (C_2S , C_3S) et aluminates (C_3A , C_4AF) ayant des compositions chimiques différentes, elles ne conduisent pas à la formation des mêmes produits d'hydratation lorsque le ciment est mélangé à l'eau. Cependant, elles réagissent selon le même mécanisme :

- dissolution des phases anhydres
- sursaturation

et précipitation des phases hydratées (C-S-H et CH, que nous définirons dans les paragraphes suivants).

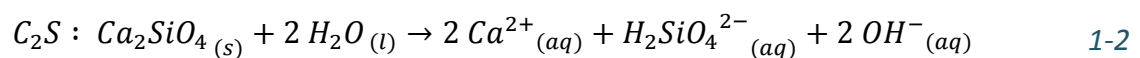
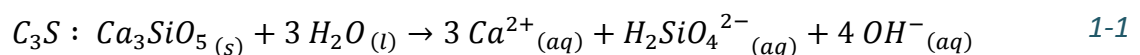
Nous allons d'abord discuter les mécanismes généraux de l'hydratation, puis nous développerons le détail de la réaction des deux différents types de phases du ciment : les silicates et les aluminates. Enfin nous aborderons les différentes étapes de la prise cimentaire.

1.3.1. Réactions et produits de l'hydratation

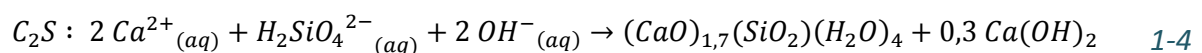
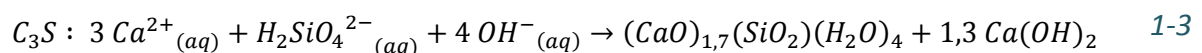
Lorsque le ciment est mis en contact avec l'eau, formant ainsi un coulis (ou une pâte) cimentaire, les constituants des différentes phases se dissolvent rapidement, libérant des ions calcium, hydroxyde, silicate, sulfate et aluminate en solution. Avec le temps, la solution est de plus en plus concentrée en espèces ioniques. Lorsque leurs concentrations sont telles que les produits de solubilité des hydrates sont atteints, ceux-ci précipitent. La précipitation des hydrates se fait majoritairement autour des phases anhydres, mais également en solution (germination homogène). La vitesse de dissolution des phases anhydres étant supérieure ou égale à la vitesse de précipitation des hydrates, la concentration en ions dépasse l'équilibre de solubilité et la solution atteint une sursaturation par rapport aux phases hydratées. En outre, la précipitation des hydrates consomme les ions en solution, ce qui réduit progressivement le taux de sursaturation.

1.3.1.1. Phases silicates

Les constituants de la phase C_3S et C_2S se dissolvent selon les réactions suivantes (respectivement équations 1-1 et 1-2) :



Ces ions se combinent pour donner deux hydrates : les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium (CH), appelé aussi portlandite. Voici les équations globales de formation de C-S-H et CH (équation 1-3 : à partir de la phase C_3S ; équation 1-4 : à partir de la phase C_2S) :



Concernant les C-S-H, la stœchiométrie entre C, S, et H correspond ici à une composition moyenne. En effet, la stœchiométrie peut varier entre 0,8 et 2 pour le rapport calcium/silicium, avec une valeur moyenne de 1,7 dans une pâte de ciment.

D'un point de vue cinétique, la solution est rapidement sursaturée en C-S-H, qui précipitent autour des grains de C_2S et C_3S . La différence de stœchiométrie entre les phases silicates anhydres et les C-S-H conduit à l'accumulation d'ions calcium et hydroxydes en solution. Lorsque leurs concentrations sont telles que le produit de solubilité de la portlandite (CH) est atteint, il y a précipitation de la portlandite. A partir de cet instant, nous avons donc simultanément les trois réactions : dissolution du C_3S , précipitation des C-S-H et précipitation de la portlandite (CH). C-S-H et CH s'enchevêtrent en remplissant les pores, formant ainsi un matériau de plus en plus solide.

D'un point de vue de la structure et de la composition, la portlandite (CH) est un composé bien défini, qui cristallise sous forme de feuillets hexagonaux (Figure 1-3a). A l'inverse, les C-S-H sont de composition variable (rapport calcium/silicium, quantité d'eau) et leur structure peut être assimilée à des nanoparticules elliptiques (dimensions : 30 x 60 nm) et d'épaisseur égale à 5 nm. Ces nanoparticules coagulent entre elles pour former un milieu continu plus ou moins poreux (Figure 1-3b).

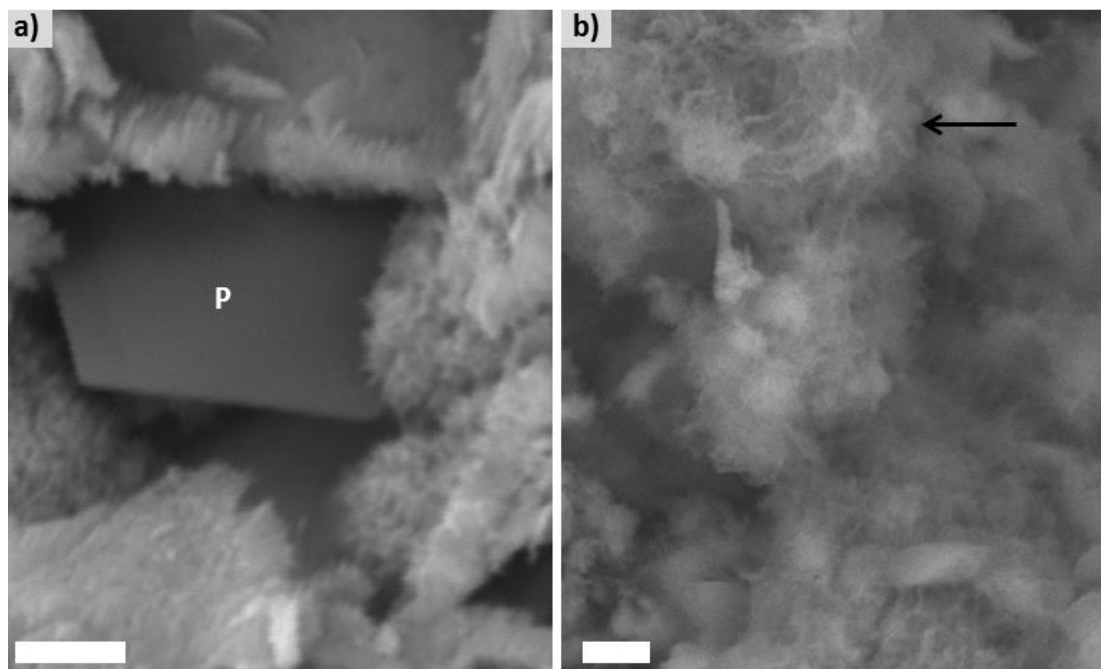


Figure 1-3 : Clichés de microscopie électronique à balayage de grains de ciment hydratés, avec (a) la portlandite P, (b) les C-S-H. Ces clichés sont issus d'échantillons réalisés lors de cette thèse.

Les C-S-H sont formés de chaînes infinies, composées de couches de Ca-O, reliées à des chaînes de silicate par pontage entre la silice et le calcium, et mise en commun d'atomes d'oxygène (Figure 1-4). Ces chaînes infinies de polyanions silicates sont ensuite ramifiées grâce à la réaction des ponts Ca^{2+} . C'est la coagulation entre les nanoparticules de C-S-H qui est responsable de la propriété liante des C-S-H [7]. La réaction des phases silicates est donc très importante pour le durcissement du matériau cimentaire.

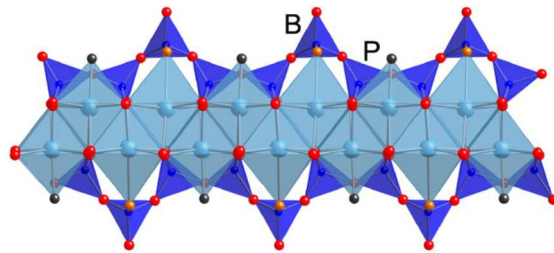
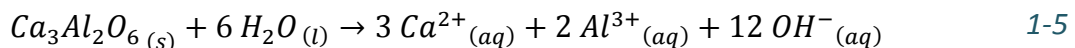


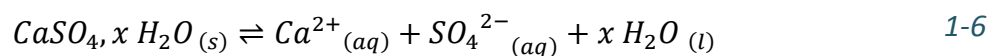
Figure 1-4 : Représentation schématique des chaînes linéaires de silicate de type "Dreierkette" - triple chaîne (en bleu foncé), dans laquelle un tétraèdre sur trois (B) est coordonné aux ions Ca^{2+} de la couche centrale Ca-O (en bleu clair), et les deux autres tétraèdres (P) partagent un sommet O-O avec cette même couche [8].

1.3.1.2. Les phases aluminates

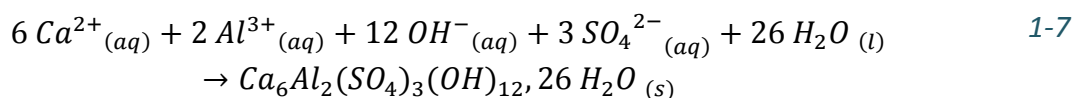
La première étape consiste en la dissolution du C_3A selon l'équation suivante :



L'hydratation des phases aluminate dépend ensuite en grande partie de la présence d'ions sulfate dans le système, grâce à l'ajout de gypse. La dissolution du gypse se fait selon la réaction suivante :



En effet, de la même manière que les ions issus de la dissolution des phases C_3S et C_2S se combinent pour donner des C-S-H et CH, ceux issus de la dissolution de la phase C_3A se combinent avec des ions sulfate pour former un hydrate : l'ettringite (ou trisulfoaluminate de calcium) (équation 1-7).



Cet hydrate va précipiter sous forme d'aiguilles à la surface des grains de C_3A (Figure 1-5). Cependant, le mécanisme de précipitation de l'ettringite est complexe [9]. En effet, l'adsorption des ions sulfate sur les sites de dissolution de la phase C_3A ralentit sa

dissolution. De ce fait, la dissolution de cette phase accélère seulement après le pic principal d'hydratation de la phase C_3S , c'est-à-dire lorsque le réservoir d'ions sulfate est épuisé (après 15 à 18 heures d'hydratation). Cependant, la formation d'ettringite nécessite la présence d'ions sulfate en solution. Or, il a été montré que, même alors que la dissolution de la phase C_3A est ralentie et les ions sulfates épuisés, l'ettringite continue de précipiter. Ceci pourrait être expliqué par la formation préalable d'une phase aluminat amorphe (avant que la dissolution de la phase C_3A ne soit ralentie) qui cristallise progressivement en aiguilles d'ettringite (avant que la dissolution de la phase C_3A n'accélère). Par ailleurs, la présence d'ions sulfate, adsorbés à la surface des C-S-H lorsque la concentration en sulfate est élevée et lorsque du gypse solide est présent en solution, permet de poursuivre la formation d'ettringite une fois que la concentration en sulfate diminue. Par la suite, de l'hydroaluminat de calcium de type AFm (aluminoferrites monosubstitués) se forme à partir de la dissolution de l'ettringite selon la réaction suivante :

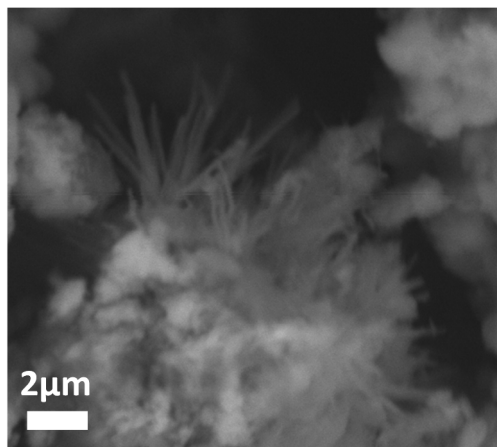
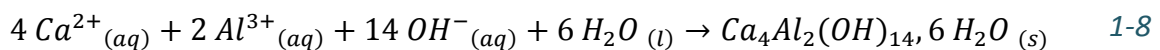


Figure 1-5 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'aiguilles d'ettringite à la surface d'un grain de ciment, après 24h d'hydratation. Ce cliché est issu d'un échantillon réalisé lors de cette thèse.

1.3.2. Les périodes d'hydratation

Les réactions décrites précédemment modifient donc la composition du système cimentaire au cours du temps. L'exothermie d'une partie des réactions mises en jeu lors de la prise cimentaire permet le suivi de l'hydratation par calorimétrie (Figure 1-6). Suivant la cinétique des réactions ayant lieu et des produits formés, l'hydratation du ciment peut être divisée en plusieurs périodes [10] :

- Période initiale : dissolution des phases anhydres, début de précipitation de l'ettringite et de quelques hydrates issus des phases silicates.
- Période dormante/d'induction : l'hydratation du C_3A ralentie et l'ettringite précipite lentement et de façon continue. Les grains de ciment sont recouverts par une fine couche de C-S-H.
 - ⇒ Les grains sont pour la plupart encore indépendants : le coulis est encore maniable.
- Période d'accélération : tous les sulfates ayant été consommés, l'ettringite se dissout et les phases AFm précipitent. La dissolution des phases C_3S et C_2S s'accélère avec la formation massive des C-S-H et de la portlandite
 - ⇒ La pâte s'épaissit : début de prise.
- Période de décélération : le taux d'hydratation est contrôlé par :
 - la consommation des petites particules
 - Particules $< 3\mu\text{m}$: complètement consommées à $t = 10\text{h}$
 - Particules $< 7\mu\text{m}$: complètement consommées à $t = 24\text{h}$
 - le manque d'espace entre les grains
 - l'absence de surface anhydre libre
 - la diffusion des ions qui est ralentie au fur et à mesure que la couche d'hydrate d'épaissit.
- Réaction lente et continue : l'hydratation, limitée par la quantité d'eau, continue en induisant un durcissement progressif du matériau.

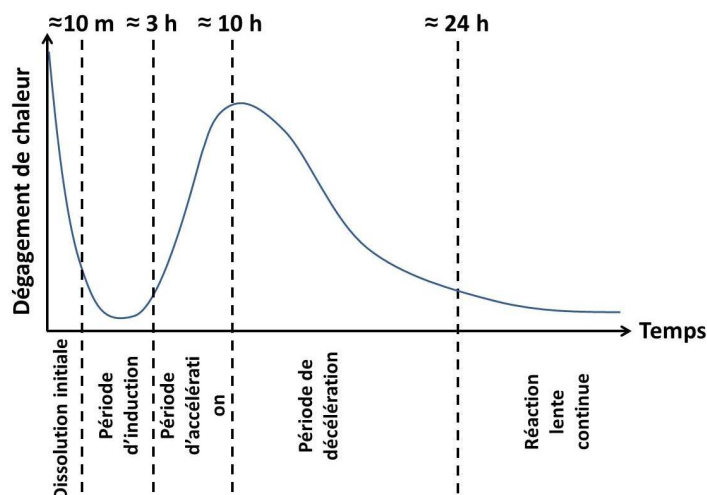


Figure 1-6 : Evolution du dégagement de chaleur dans un coulis cimentaire en fonction du temps, et correspondance des différentes périodes d'hydratation. Figure adaptée de la référence [6].

1.4. Propriétés de la pâte de ciment durcie

1.4.1. Structure

Après la prise cimentaire, la structure du coulis est composée de C-S-H contenant de l'eau adsorbée à la surface des feuillets (Figure 1-7), de portlandite, d'hydrates d'aluminate de calcium (CAH_{10} ; C_2AH_8 ; C_3AH_6 ; AH_3 ; ettringite; monosulfate), de constituants anhydres au cœur des grains et de pores dans lesquels on retrouve de l'eau piégée. De ce fait, la structure du coulis après la prise dépend de la taille et de la forme des produits de l'hydratation, ainsi que du volume et de la distribution de taille des pores.

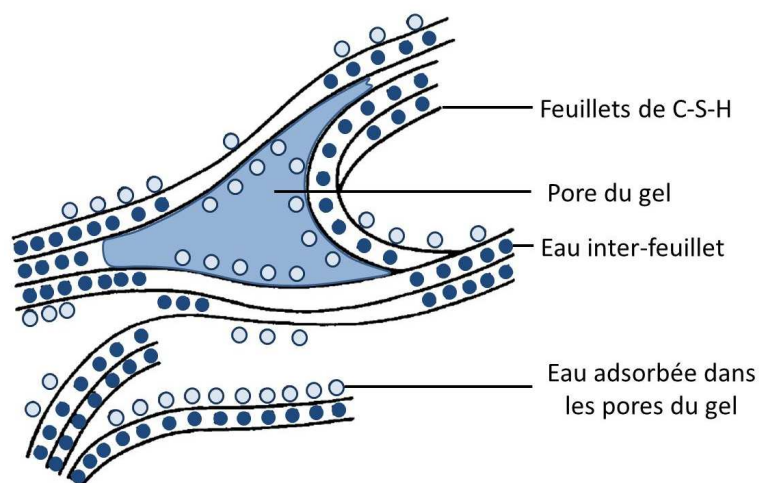


Figure 1-7 : Modèle Feldman-Sereda [11] de la structure du gel C-S-G dans le ciment Portland, représentant les couches de C-S-H (lignes), les molécules d'eau inter-feuillets, et les molécules d'eau adsorbées [5].

Etant donné que les produits de l'hydratation croissent dans la partie aqueuse entourant les grains de ciment, la quantité d'eau, et donc l'espace disponible pour les hydrates, va influencer sur les propriétés de la pâte cimentaire durcie. Si la quantité d'eau est trop faible, l'espace disponible est saturé par les C-S-H avant que les grains de ciment n'aient eu le temps d'être totalement hydratés. Au contraire, si la pâte est trop diluée, le gel ne remplace pas toute l'eau située dans l'espace entre les grains de ciment. Ces espaces déficitaires en gel deviennent alors des pores capillaires, 1000 fois plus larges que ceux du gel de C-S-H. Cette porosité capillaire est défavorable aux propriétés du matériau durci, car elle augmente sa perméabilité, réduit sa résistance mécanique et chimique, ainsi que sa résistance face aux températures négatives.

1.4.2. La solution interstitielle

Après avoir discuté la structure de la partie solide du matériau cimentaire durci, nous nous intéressons à la composition de la solution interstitielle (Figure 1-8). Elle est constituée de sulfate de métal alcalin et de calcium, de chaux vive et de produits de l'étape initiale de l'hydratation. Au début de l'hydratation, la dissolution de métaux alcalins, de calcium, d'ions hydroxyde et de sulfate entraînent une augmentation du pH au-delà de 12,5. L'équilibre est constant dans les premières heures de l'hydratation, puis la précipitation des mono et trisulfates de calcium consomme les ions SO_4^{2-} et Ca^{2+} , alors que la solution interstitielle se concentre en métaux alcalins et en ions hydroxydes, induisant une augmentation de pH.

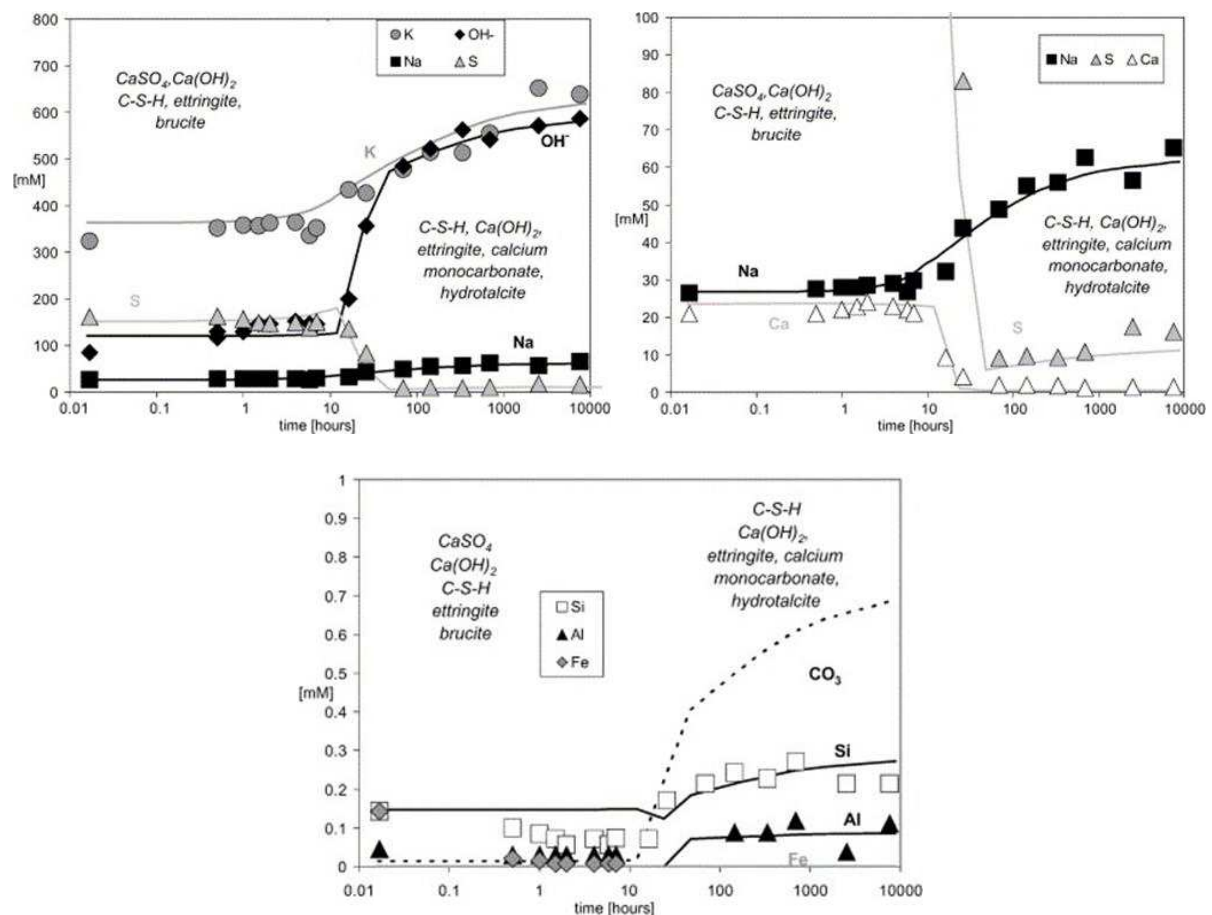


Figure 1-8: Evolution de la composition de la solution interstitielle dans les premières heures de l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire. Les phases solides en équilibre avec la solution interstitielle sont écrites en italique. Figure extraite de la référence [12].

1.4.3. La résistance mécanique

A l'état durci, une pâte cimentaire forme un réseau continu d'hydrates de porosité multiple, dans lequel s'entremêlent des cristaux de portlandite, entres autres, et de ciment anhydre. La résistance mécanique d'un tel matériau à l'état durci dépend de sa quantité initiale d'eau, et de son degré d'hydratation. La résistance mécanique va en effet être influencée par le nombre et la force des contacts inter-grains, la porosité capillaire et la présence de matière apportant de la rigidité. Les cristaux de Ca(OH)_2 et la porosité capillaire diminuent la résistance mécanique, alors que la coagulation des particules de C-S-H l'augmente.

1.5. Les applications

Le ciment est majoritairement utilisé pour formuler du béton, par ajout d'eau, de granulats, de sable et d'adjuvants [13]. Chaque année, 60% de la production de ciment est utilisée dans le domaine du bâtiment [14], pour la construction (fondations et murs) et la rénovation de maisons individuelles, de logements collectifs, de bâtiments tertiaires, publics et agricoles. Le ciment est également utilisé pour réaliser des mortiers et des sols (pose de carrelage, de planchers chauffants...) [15]. Le second domaine d'application du ciment est le génie civil, avec la réalisation d'ouvrages d'art ou industriels, les ouvrages maritimes et fluviaux, les travaux souterrains, l'assainissement ou les réseaux téléphoniques. Le dernier domaine d'application du ciment est la route : voirie et aménagement urbain/rural, aménagements touristiques, routes et autoroutes, chaussées aéroportuaires, voies ferrées, plateformes industrielles et commerciales. En tout, 18165 milliers de tonnes de ciment ont ainsi été utilisées en France en 2014 [16].

2. Suspensions

2.1. Généralités sur les suspensions

Les suspensions sont une dispersion de particules solides dans un fluide [17]. Ces deux phases sont respectivement appelées phase suspendue et phase suspendante (ou phase continue). Les suspensions sont couramment utilisées dans des secteurs industriels variés. On les retrouve par exemple dans les produits cosmétiques, alimentaires, les peintures, les encres et dans le cas qui nous intéresse : le coulis cimentaire et le béton. La composition de ces suspensions va dépendre de l'application à

laquelle elles sont destinées et des propriétés recherchées. La fraction volumique solide (ou fraction volumique des particules) ϕ sera par exemple adaptée à la viscosité ciblée.

En effet, le comportement en écoulement d'une suspension est très dépendant de la fraction volumique en particules [18, 19] (Figure 1-9). Lorsque la concentration en particules d'une suspension augmente, le nombre d'interactions entre particules aussi, augmentant ainsi la viscosité de la suspension. Cette augmentation de la viscosité suit différentes lois qui seront détaillées par la suite dans le cas de particules de type sphères dures, selon les différents régimes de concentrations en particules. Il est alors possible de caractériser les interactions entre particules et leur organisation en observant la façon dont s'écoule une suspension sous l'effet de contraintes de cisaillement (c'est-à-dire par « rhéologie »). En particulier, les deux types de contraintes auxquelles sont soumises les particules étant :

- les contraintes thermodynamiques, comme le mouvement Brownien dû à l'agitation thermique, aux forces inter-particulaires
- les contraintes hydrodynamiques liées à l'écoulement,

nous pouvons mesurer leur importance relative grâce au nombre de Péclet [20, 21], défini par :

$$Pe = \frac{\eta \dot{\gamma} 6\pi R^3}{k_B T} \quad 1-9$$

avec η la viscosité de la suspension, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement et $k_B T$ l'énergie thermique. Nous avons donc :

- $Pe \ll 1$ si les contraintes thermodynamiques l'emportent
- $Pe \gg 1$ si les contraintes hydrodynamiques l'emportent

Notons que le nombre de Péclet dépend fortement de la taille des particules (rayon à la puissance 3). Pour les particules de petites tailles (1nm à 1 μ m), les contraintes thermodynamiques l'emportent et les suspensions sont dites Browniennes. Le comportement en écoulement d'une suspension de particules colloïdales de type sphères dures dans une matrice fluide Newtonienne de viscosité η_{solv} peut ainsi être décrit en suivant l'évolution de sa viscosité en fonction de ϕ et de Pe (Figure 1-9).

- Pour $\phi \leq 0,3$ (Figure 1-9-1)

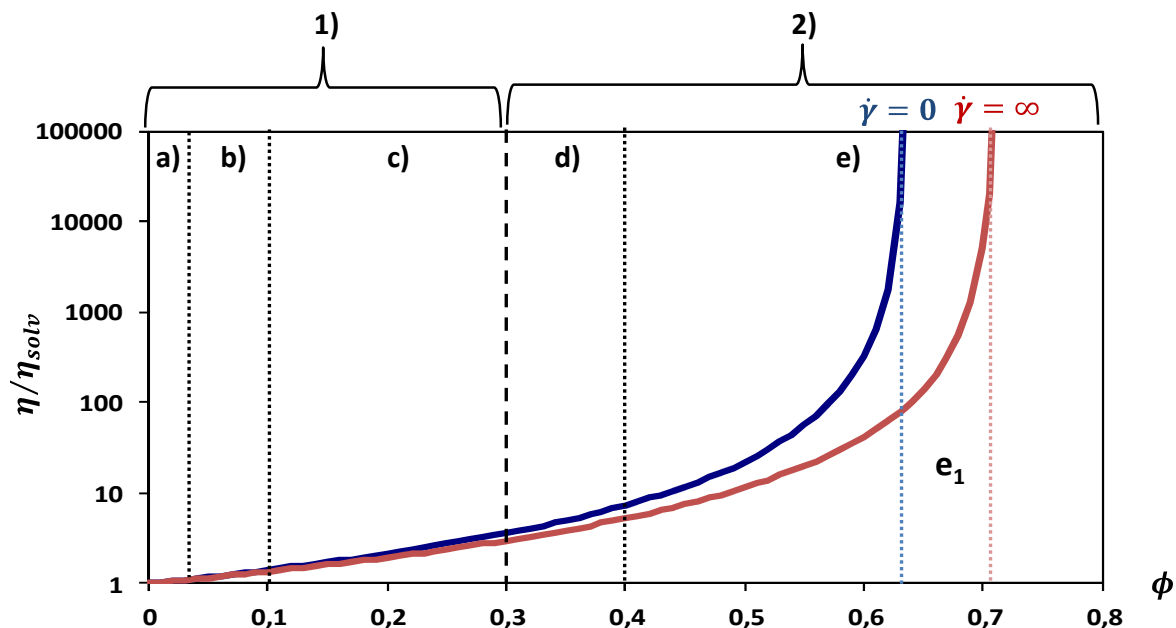
Le comportement est Newtonien, c'est-à-dire que la viscosité de la suspension η , exprimée en Pa.s⁻¹, est indépendante de la vitesse de cisaillement. Cependant, la viscosité de la suspension dépend de ϕ : la viscosité augmente linéairement avec la concentration en particules. Plus il y a de particules dans le système, plus elles sont susceptibles d'interagir entre-elles, c'est pourquoi les modèles qui décrivent la relation

entre η et ϕ prennent en compte les interactions entre particules lorsque leur fraction volumique augmente :

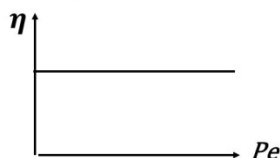
- Le modèle d'Einstein (Figure 1-9-1.a) décrit un système très dilué ($\phi \leq 0,03$) où les objets sont isolés et leurs interactions négligeables, ils ne sont donc soumis qu'à l'agitation thermique et au frottement visqueux du fluide environnant.
 - Le modèle de Batchelor (Figure 1-9-1.b) décrit un système semi-dilué où l'on considère des interactions à deux particules, ce qui entraîne des interactions hydrodynamiques dans le système, traduites par l'introduction d'un terme quadratique par rapport à l'équation d'Einstein.
 - La relation semi-empirique de Krieger-Dougherty (Figure 1-9-1.c) décrit un système où l'on considère des interactions hydrodynamiques à au moins 3 particules, avec $\phi_m = 0,63-0,64 = \phi_m^0$, la fraction volumique d'empilement maximale.
- Pour $\phi > 0,3$ (Figure 1-9-2)

Le comportement est non-Newtonien, c'est-à-dire que la viscosité de la suspension dépend de la vitesse de cisaillement (et donc du nombre de Péclet). La viscosité de la suspension dépend également de ϕ : la viscosité augmente fortement avec la fraction volumique en particules, à cause des interactions hydrodynamiques interparticulaires.

- $0,3 < \phi < 0,4$ (Figure 1-9-2.d) : pour les faibles Pe , la suspension a un comportement Newtonien (zone I). Puis, lorsque la vitesse de cisaillement augmente, la viscosité diminue avec la contrainte : la suspension a un comportement rhéofluidifiant (zone II).
- $\phi > 0,4$ (Figure 1-9-2.e) : la suspension a le même comportement que précédemment, puis devient rhéoépaississante pour les fortes vitesses de cisaillement (zone III).
- $\phi_m^0 < \phi < \phi_m^\infty$ (Figure 1-9-2.e₁) : les particules forment un réseau de grains en contact, ce qui entraîne l'apparition d'une contrainte seuil ($\tau_0 > 0$). Ce réseau est capable de supporter une contrainte de manière élastique, jusqu'à ce que le seuil soit atteint. Une fois ce seuil dépassé, l'énergie apportée est suffisamment importante pour casser, au moins temporairement, les connexions entre particules et permettre l'écoulement. Sa valeur dépend des forces interparticulaires et de l'empilement des particules.

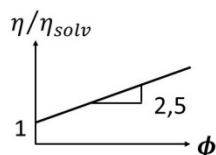


1) Comportement Newtonien



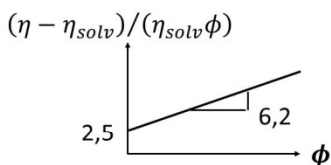
a) Modèle d'Einstein

$$\frac{\eta}{\eta_{solv}} = 1 + 2,5\phi$$



b) Modèle de Batchelor

$$\frac{\eta}{\eta_{solv}} = 1 + 2,5\phi + 6,2\phi^2$$



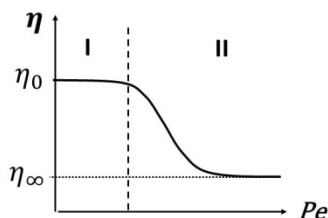
c) Modèle de Krieger-Dougherty

$$\frac{\eta}{\eta_{solv}} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2,5\phi_m}$$

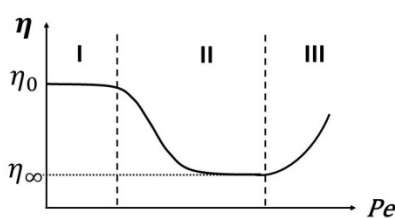
2) Comportement non-Newtonien

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_{\infty} - \eta_0)}{1 + bPe}$$

d) Rhéofluidifiant



e) Rhéofluidifiant puis Rhéoépaississant



e1) Apparition d'une Contrainte seuil

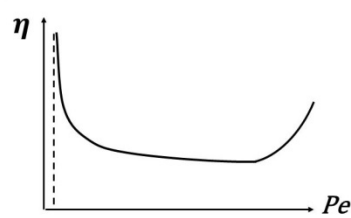


Figure 1-9 : Evolution de la rhéologie d'une suspension de sphères colloïdales dures dans un fluide Newtonien de viscosité η_{solv} , en fonction de la fraction volumique en particules (ϕ) et du nombre de Péclet de la suspension (Pe).

2.2. Le cas particulier des suspensions cimentaires

2.2.1. La contrainte seuil

Dans le cas particulier des suspensions cimentaires, l'eau constitue la phase suspendante, et les grains de ciment la phase suspendue. Immédiatement après le gâchage, les grains de ciment sont bien dispersés dans la solution, cependant les forces attractives interparticulaires amènent les grains à s'agglomérer et former un réseau continu de grains en contact, sans liaison chimique forte. Cet état d'agrégation est réversible, puisqu'il est possible de retrouver l'état de dispersion initial en malaxant la pâte.

A l'état frais, les suspensions cimentaires sont des fluides à seuil. C'est pourquoi elles peuvent être, en première approximation, considérées comme des fluides de Bingham [20], dont l'écoulement est décrit par une relation linéaire entre la contrainte τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, dont la pente est égale à la viscosité plastique μ (Figure 1-10) et l'ordonnée à l'origine τ_0 est la contrainte seuil.

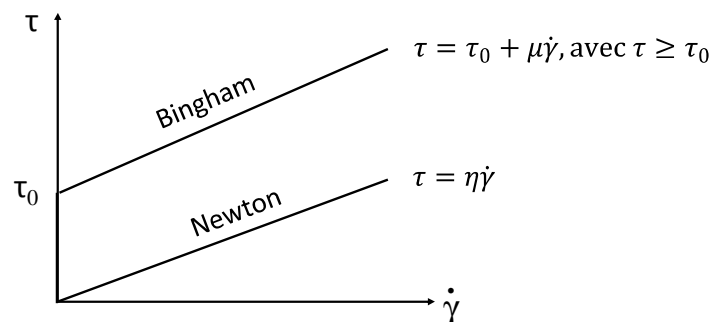


Figure 1-10 : Comparaison de l'évolution de la contrainte dans un fluide Newtonien et dans un fluide de Bingham en fonction de la vitesse de cisaillement. Figure adaptée de la référence [20].

2.2.2. Evolution dans le temps

Comme décrit dans la partie concernant la prise du ciment, la mise en suspension du ciment dans l'eau entraîne les réactions de dissolution des phases anhydres et de précipitation des phases hydratées à la surface des grains. La précipitation des hydrates, particulièrement des C-S-H, va augmenter la surface spécifique des grains (*i.e.* la surface réelle développée) et la fraction volumique de solide dans la suspension et donc accroître les forces interparticulaires entre les surfaces [4]. Les points de contact entre les grains sont plus nombreux et la partie solide de la pâte forme une structure résistante mécaniquement, qui ne peut être détruite par un simple malaxage. C'est cette

consolidation des points de contact entre les grains, induite par la précipitation des hydrates, qui est à l'origine de la prise cimentaire.

La rhéologie de la pâte cimentaire va donc varier au cours de la prise. D'après Wallevik [22], la coagulation, dispersion, puis re-coagulation des grains de ciment confère à la pâte des propriétés dites « thixotropes », c'est-à-dire que la viscosité apparente du coulis sous contrainte diminue au cours du temps. Cependant, les pâtes cimentaires ne remplissent pas tous les critères d'un fluide thixotrope. En effet, lorsqu'un fluide thixotrope est laissé au repos de manière prolongée, il se restructure et sa viscosité augmente à nouveau jusqu'à atteindre celle qu'il avait initialement, avant d'être soumis à une contrainte mécanique. En ce qui concerne les pâtes de ciment, la réaction d'hydratation modifie continuellement la viscosité de la suspension, empêchant le fluide de revenir à sa viscosité initiale après un repos prolongé. Les coulis cimentaires ne remplissent donc que la moitié de la définition d'un fluide thixotrope, à savoir l'augmentation au cours du temps de la viscosité de la suspension sous contrainte.

Par ailleurs, l'agrégation de deux ou plusieurs grains de ciment, puis la formation d'une membrane d'hydrates de silicate de calcium/sulfoaluminate gélatineuse autour de ces agglomérats après le contact du ciment avec l'eau, entraîne une jonction entre ces grains. Cette jonction ayant un caractère irréversible selon l'épaisseur de la membrane et de la géométrie de contact, la propension de ces liens à se briser donne à la pâte cimentaire un comportement d'« affaissement structurel ». Autrement dit, lorsque la membrane autour des agglomérats est trop fine, ou lorsque la surface de contact entre les grains est trop faible, la jonction entre les grains se brise irréversiblement, provoquant la détérioration de l'intégrité de la structure (affaissement structurel).

2.2.3. Ajout de superplastifiant

Lors de la réalisation d'ouvrages en béton et en ciment, la viscosité du coulis est primordiale et ne doit pas être négligée. En effet, elle va influencer l'ouvrabilité du coulis, c'est à dire la facilité à le manier et à le mettre en forme. Il faut donc, pour augmenter l'ouvrabilité du coulis, réduire sa viscosité. Pour ce faire, un des moyens les plus simples est d'augmenter la fraction en eau, donc diluer la suspension afin de réduire les contacts entre les grains et donc augmenter la fluidité. Cependant, en diminuant la fraction massique en ciment, la résistance mécanique du matériau final, c'est-à-dire après la prise cimentaire, est également réduite. Afin de réduire la viscosité du coulis lors de la période d'ouvrabilité sans augmenter la fraction d'eau, il est possible d'ajouter un fluidifiant. Dans l'industrie cimentière, des polymères appelés « superplastifiants » [4]

sont couramment utilisés pour remplir cette tâche. En ajoutant cet adjuvant au coulis, il est possible d'améliorer la maniabilité de la pâte en conservant la même quantité d'eau, ou bien de garder la même ouvrabilité en réduisant la quantité d'eau introduite. Le plus souvent, les superplastifiants ont une action intermédiaire et permettent donc d'améliorer les propriétés rhéologiques du coulis en le fluidifiant, ainsi que ses propriétés mécaniques finales en réduisant l'eau nécessaire à sa formulation.

3. Mousses aqueuses

3.1. La mousse : définition et exemples

D'après la définition IUPAC [23], les mousses sont « une dispersion dans laquelle une large proportion de gaz, par rapport au volume total, est dispersé sous forme de bulles de gaz dans un liquide, un solide ou un gel ». Autrement dit, les mousses, de la même manière que les suspensions, sont des systèmes biphasiques, constitués d'une phase dispersée non pas solide mais gazeuse et d'une phase continue de nature variée selon l'origine et l'application de la mousse. Ce sont des matériaux que l'on rencontre quotidiennement, à commencer par notre alimentation, comme la mousse au chocolat, les œufs en neige, le pain ou le col de la bière. Nous les retrouvons également dans nos produits d'hygiène, comme le shampoing ou la mousse à raser. Les mousses sont également présentes dans la nature comme l'écume des vagues. Il existe donc une très grande variété de mousses, naturelles ou synthétiques, et dont la phase continue peut être liquide ou solide.

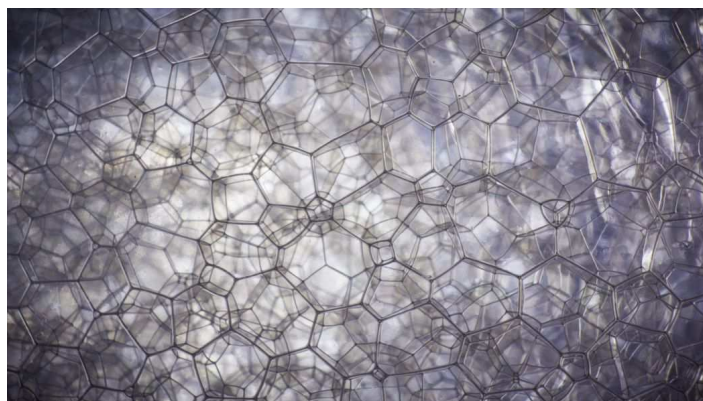


Figure 1-11 : Exemple de mousse de savon. Photographie issue du site : pyanek.wixsite.com.

Dans cette partie, nous nous concentrerons sur un type précis de mousse : les mousses aqueuses (Figure 1-11) [24]. Par la suite, nous traiterons des mousses solides et plus spécifiquement des mousses de ciment.

Les mousses aqueuses sont des dispersions de gaz dans l'eau. Elles peuvent également être considérées comme des matériaux multi-échelles, constitués d'un empilement de bulles (Figure 1-12). Ce sont des systèmes thermodynamiquement instables, adoptant de façon éphémère des structures métastables qui évoluent au fil des différents événements déstabilisants.

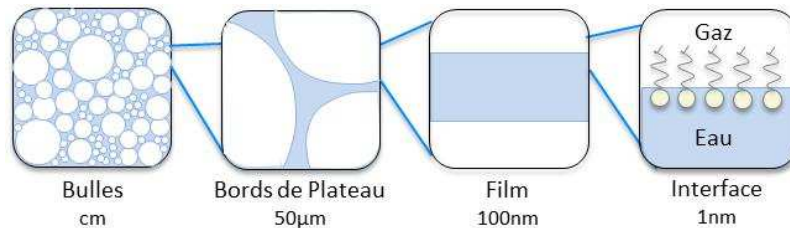


Figure 1-12 : Représentation de l'aspect multi-échelle des mousses aqueuses. Les éléments introduits dans ce schéma seront discutés dans la partie suivante. Figure adaptée du site : www.equipes.lps.u-psud.fr.

Dans la suite, nous décrirons d'abord les particularités des différents éléments caractéristiques d'une mousse aqueuse, ainsi que les lois physiques qui s'y appliquent, en commençant par l'échelle moléculaire et en allant vers une vision d'ensemble du matériau. Nous nous intéresserons par la suite aux différents mécanismes de déstabilisation qu'une mousse aqueuse peut subir.

3.2. Interfaces eau-air

3.2.1. La tension de surface

Nous avons décrit précédemment les mousses aqueuses comme étant des dispersions de gaz dans l'eau. Fabriquer une mousse implique donc de créer de l'interface entre l'eau et le gaz (ici, l'air). Or, dans une phase condensée telle que de l'eau, les molécules sont soumises à des forces cohésives avec leurs voisines : forces de Van der Waals, liaisons hydrogène... Lorsque l'on crée une interface entre deux fluides non miscibles tels que l'air et l'eau, les molécules d'eau au contact de l'air n'ayant pas autant de voisines que celles situées dans le volume (Figure 1-13), elles sont soumises à une force de rappel vers le volume. Cette force de rappel induit en surface une tension γ , appelée « tension de surface ». Elle est équivalente à une énergie par aire interfaciale. Nous pouvons donc écrire :

$$dE_{surf} = \gamma dS \quad 1-10$$

où une modification de la quantité d'interface dS entraîne une variation d'énergie de surface dE_{surf} . Créer de l'interface entre l'eau et l'air est donc coûteux en énergie. C'est pourquoi le système tend à minimiser la quantité d'interface en adoptant une conformation où la surface de contact entre l'eau et l'air est la plus faible possible, tout en s'adaptant aux contraintes géométriques imposées par l'environnement et les autres lois physiques.

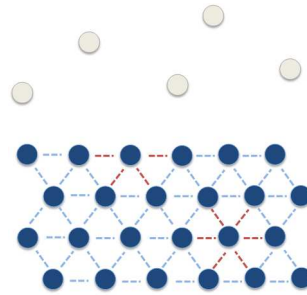


Figure 1-13 : Représentation des interactions (traits pointillés) entre molécules d'eau (rond bleus) dans le volume et à l'interface eau/air. Figure adaptée du site : web.mit.edu/nmf/education/wettability/intro.html.

3.2.2. Les molécules tensioactives

Afin de réduire cette tension de surface, il est possible d'utiliser des molécules dites « tensioactives » : qui modifient la tension de surface. La plupart de ces tensioactifs tirent leur propriété tensioactive de leur structure amphiphile, c'est-à-dire qu'ils possèdent une partie ayant une affinité pour les milieux polaires (partie hydrophile, ou tête polaire) et une autre pour les milieux apolaires (partie hydrophobe) (Figure 1-14). Pour minimiser l'énergie du système, les molécules amphiphiles s'adsorbent spontanément aux interfaces avec une énergie d'adsorption/désorption de l'ordre de l'énergie thermique, abaissant ainsi la tension superficielle entre les deux fluides immiscibles.

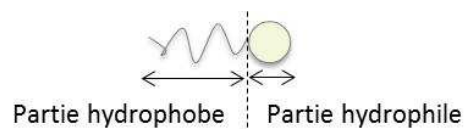


Figure 1-14 : Représentation d'une molécule amphiphile.

Il existe une très grande variété de tensioactifs, de différentes natures chimiques, solubilités, tailles ou charges. Certains s'ionisent une fois dans l'eau, en libérant un ou plusieurs contre-ions : il s'agit des tensioactifs ioniques. Ces molécules possèdent une tête polaire chargée : positivement (cationique), négativement (anionique), avec deux charges opposées (zwitterionique), ou dont la charge varie avec le pH (amphotère). Les tensioactifs dont la tête polaire est non-chargée sont appelés tensioactifs non-ioniques.

Concernant la partie hydrophobe, elle est le plus souvent hydrocarbonée, et peut être composée d'une chaîne (monocaténaire) ou de plusieurs chaînes (bi-, tri-caténaire).

Lorsque des tensioactifs sont dissous dans l'eau, ils se répartissent entre le volume et l'interface air/eau sous forme de molécules isolées. Au-delà d'une concentration appelée concentration micellaire critique (CMC), les molécules s'auto-assemblent en objets supramoléculaires appelés « micelles » dont le cœur est composé des chaînes lipophiles et la surface est composée des têtes polaires (Figure 1-15), en maintenant la fraction volumique en molécules isolées constante. Les molécules formant ces agrégats sont alors en équilibre avec les molécules isolées.

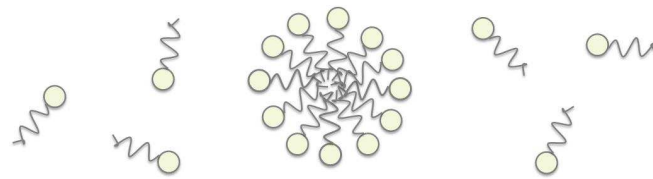


Figure 1-15 : Représentation d'une micelle sphérique en équilibre avec des molécules isolées.

Il est possible de déterminer la CMC en mesurant par exemple l'évolution de la tension superficielle d'une solution en fonction de sa concentration en tensioactif. En effet, l'abaissement de la tension de surface induite par l'adsorption de molécules tensioactives à l'interface a été décrite par Gibbs [25] pour un régime dilué où la concentration volumique en tensioactif (C) est supposée égale à son activité. Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC, la fraction volumique en molécules isolées reste constante. De ce fait, à partir de la CMC, la tension de surface reste constante malgré l'ajout de nouvelles molécules (Figure 1-16).

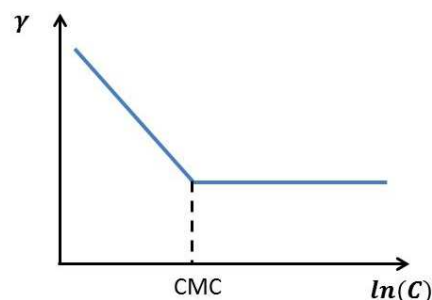


Figure 1-16 : Détermination de la cmc grâce à la mesure de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif.

Après avoir discuté des interfaces eau/air dans les mousses aqueuses et des stabilisants, nous allons désormais traiter les films liquides impliquant la présence de deux interfaces stabilisées par des tensioactifs.

3.3. Film et bulle

Les films sont, dans les mousses, des objets plans qui séparent deux bulles d'une distance h (Figure 1-17). Ils sont alors constitués de deux interfaces liquide/gaz contenant de l'eau. Les films sont donc des éléments qui présentent une énergie de surface, ayant besoin d'être stabilisés par des agents tensioactifs.

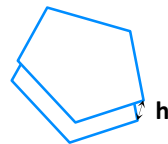


Figure 1-17 : Représentation de deux interfaces liquide/gaz, contenant de l'eau, et formant un film d'épaisseur h

3.3.1. Tension de film

Afin de déterminer la tension de surface d'un film unique, formé en tirant un cadre à partir d'une solution contenant des tensioactifs, on calcule la somme des forces s'exerçant sur le film (Figure 1-18).

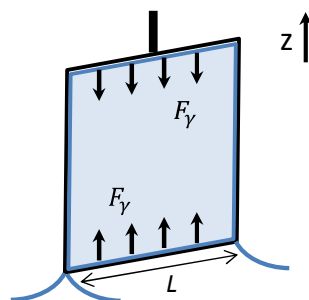


Figure 1-18 : Représentation d'un film de savon formé en sortant un cadre d'une solution savonneuse. Le film est relié à la solution par un ménisque sur la longueur L . Figure adaptée de la référence [24].

La première composante est issue des forces de pressions dans la phase liquide et de la pression de référence (en général égale à la pression atmosphérique). Ces forces dépendent du volume du film, et sont donc négligeables si l'on considère que l'épaisseur du film est d'environ 10^{-7} m. La seconde composante est issue de la tension exercée par la partie basse du film sur la partie haute. Cette force \vec{F}_γ est égale à $-2\gamma L\vec{z}$. Si l'on divise cette force par la largeur du film L , on obtient la tension de film décrite par l'équation 1-11 :

$$\gamma_f = 2\gamma \tag{1-11}$$

3.3.2. Pression de disjonction

Lors de l'écoulement du liquide contenu entre les deux interfaces eau/air, celles-ci se rapprochent, et interagissent suite à la contribution de différentes forces [26] :

- les forces de Van der Waals (attractives)
- les forces électrostatiques (répulsives) lorsque les interfaces sont chargées : si l'on comprime le film chargé en contre-ions jusqu'à une épaisseur critique, il apparaît une pression osmotique et les deux interfaces se repoussent.
- les forces d'origine stériques (répulsives) :
 - forces de recouvrement : lorsque les molécules tensioactives absorbées à l'interface se rapprochent, les têtes polaires se repoussent.
 - forces de solvatation : lorsque les molécules d'eau proches d'une interface chargée commencent à interagir.
- les forces de structuration (répulsives) lorsque par exemple des mésophases lyotropes sont présentes dans le milieu.

Ces différentes interactions entre les deux interfaces donnent naissance à une force de répulsion appelée « pression de disjonction » Π , qui s'ajoute à la pression du liquide (P_{liq}) au sein du film (P_{film}) (Figure 1-19). Lorsqu'elle compense exactement la pression à l'intérieur des bulles séparées par le film (P_{gaz}), on peut écrire :

$$P_{film} = P_{liq} + \Pi = P_{gaz} \quad 1-12$$

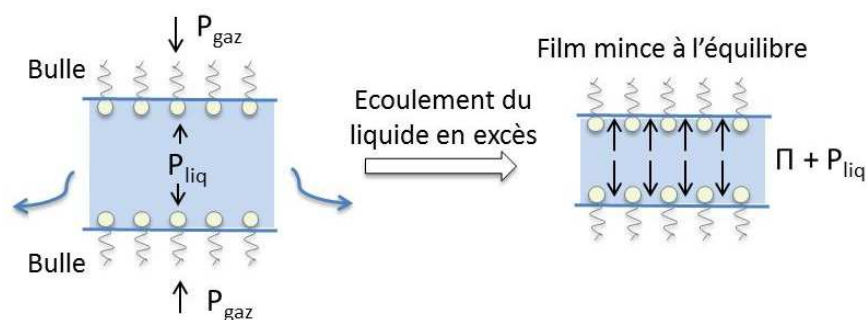


Figure 1-19 : Représentation de la pression de disjonction Π dans un film stabilisé par des tensioactifs. Figure adaptée de la référence [24].

De ce fait, la pression de disjonction permet, si elle est positive et suffisamment grande, de maintenir les deux interfaces suffisamment éloignées et de conserver l'intégrité du film.

Considérons maintenant que le film est replié sur lui-même, formant alors une poche d'air elle-même entourée d'air (ou bulle). Il y a donc une différence de pression de part et d'autre de l'interface (Figure 1-20, zone A et B), ainsi qu'une courbure H telle que :

$$H = 1/R_1 + 1/R_2 \quad 1-13$$

Lorsque l'on considère de manière générale une interface entre deux milieux A et B, de pressions respectives P_A et P_B , le plan adopte une courbure H et de rayons de courbure R_1 et R_2 de manière à équilibrer la différence de pression de part et d'autre de l'interface (Figure 1-21). La Loi de Laplace décrit cet équilibre par :

$$\Delta P = P_A - P_B = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = P_{Laplace} \quad 1-14$$

D'après l'équation 1-14, la pression de Laplace est d'autant plus faible que les rayons sont grands. Si l'on revient au cas particulier des bulles uniques, la minimisation des interfaces impose une géométrie sphérique avec $R_1 = R_2$ et la pression de Laplace s'écrit donc comme :

$$P_{Laplace} = 2 \frac{\gamma}{R} \quad 1-15$$

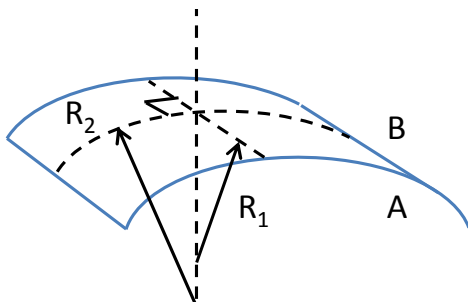


Figure 1-20 : Représentation des rayons de courbure R_1 et R_2 d'un film séparant un espace en deux demi-espaces A et B, de pression P_A et P_B . Figure adaptée de la référence [24].

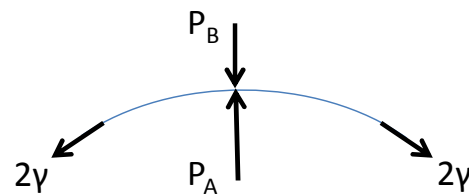


Figure 1-21 : Représentation de la variation d'énergie de surface, induite par une variation de volume d'une bulle sphérique, et équilibrée par une différence de pression $P_A > P_B$. Figure adaptée de la référence [24].

Lorsque l'on considère une collection de bulles, c'est-à-dire lorsque l'on travaille à l'échelle de la mousse, il y a d'autres considérations géométriques et lois physiques qui s'appliquent au système et qui doivent être prises en compte.

3.4. Mousse

Dans cette partie, nous allons d'abord discuter les paramètres qui influent sur la possibilité de former une mousse aqueuse (moussabilité). Par la suite, nous allons décrire les lois et paramètres qui déterminent leur structure.

3.4.1. Moussabilité

Afin de définir la moussabilité, prenons deux cas extrêmes : l'eau et le bain moussant. Lorsque l'on agite une bouteille d'eau, les quelques bulles qui se forment disparaissent immédiatement : il s'agit d'un liquide à moussabilité nulle. A l'inverse, lorsque l'on fait couler un bain contenant du bain moussant, il se forme une grande quantité de mousse qui reste stable plusieurs minutes : il s'agit d'un liquide de moussabilité optimale. L'élément primordial différenciant les deux types de liquide est la présence de tensioactifs. En effet, comme décrit précédemment, ces molécules permettent de stabiliser des interfaces. Leur présence est donc indispensable pour abaisser la tension interfaciale, et ainsi stabiliser l'air incorporé dans la phase aqueuse. Cependant, l'abaissement de la tension interfaciale n'est pas suffisant pour obtenir une bonne moussabilité, car le pouvoir moussant dépend d'autres paramètres microscopiques.

Tout d'abord, l'adsorption des tensioactifs : elle doit être rapide, et se faire en grande quantité. Cette propriété dépend de la vitesse de diffusion de la molécule à travers le volume, et de sa propension à franchir la barrière énergétique correspondant à l'adsorption à l'interface. Si les tensioactifs sont trop lents ou pas assez nombreux à recouvrir les bulles lorsqu'elles se forment, la solution ne moussera pas. Ensuite, la pression de disjonction : elle doit être positive et suffisamment importante pour maintenir les deux interfaces composant le film éloignées, et ainsi la stabilité du film. Enfin, l'élasticité de surface dilatationnelle : elle doit être suffisamment grande pour que, sous une contrainte donnée, la déformation finale du film soit faible et ainsi diminuer la probabilité qu'il se rompe. Dans le cas d'interfaces élastiques, une déformation non uniforme induit un amincissement du film, ainsi qu'un appauvrissement en tensioactifs dans la zone la moins épaisse. Cet écart de densité de surface ($\sigma > \sigma'$) entraîne l'apparition d'un gradient de tension de surface et d'une force de rappel élastique qui va rétablir la répartition régulière des tensioactifs aux interfaces, en limitant son étirement (Figure 1-22). Il s'agit de l'effet Marangoni.

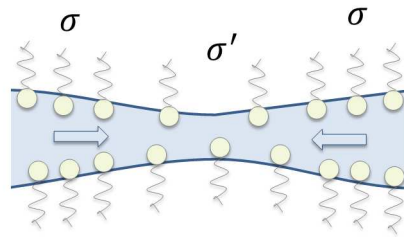


Figure 1-22 : Représentation de l'écart de densité de surface ($\sigma < \sigma'$) induisant une force de rappel élastique (flèches) lors de l'amincissement d'un film dans le cas d'interfaces élastiques. Figure adaptée de la référence [24].

L'ensemble de ces paramètres microscopiques vont jouer un rôle important dans le pouvoir moussant de solutions aqueuses.

3.4.2. Description structurale : lois de Plateau

Joseph Plateau [27] propose en 1873 de décrire la structure des mousses par des lois géométriques. Il se base sur un modèle qu'il a développé, considérant une mousse idéale. Soit une mousse :

- sèche (fraction volumique d'eau, ϕ_l , inférieure à 5%)
- à l'équilibre mécanique (les forces au sein de la mousse s'équilibrent et elle est donc au repos)
- dont l'énergie est proportionnelle à la surface des bulles
- incompressible (chaque bulle a un volume donné).

En effet, Plateau considère que les structures métastables sont obtenues grâce à un équilibre mécanique, résultant d'une minimisation d'énergie potentielle des films, donc de leur surface. Voici les lois géométriques décrivant la structure des mousses sèches :

- 1^{ère} loi de Plateau : l'équilibre des faces

Il s'agit de la loi de Laplace, étendue à un film idéal de tension de film 2γ . Pour deux bulles i et j de rayons de courbure principaux $R_{1,ij}$ et $R_{2,ij}$, séparées par un film de courbure moyenne $H_{ij} = 1/R_{1,ij} + 1/R_{2,ij}$ on obtient l'équation 1-16. On en déduit que les films sont lisses et de courbure moyenne constante.

$$P_i - P_j = 2\gamma H_{ij} \quad 1-16$$

- 2^{ème} loi de Plateau : l'équilibre des arêtes

Elle porte sur l'intersection entre trois films le long d'une arête. Considérons un doublet de bulles en contact et de volume équivalent (Figure 1-23.a). L'état dans lequel

l'énergie de surface du système est minimisée correspond à la configuration où les deux bulles ont un film en commun, et où l'angle α défini sur le schéma ci-dessous est égal à 60° (Figure 1-23.b). L'angle β formé par la rencontre des trois films est donc égal à 120° . Lorsque le système est composé de trois bulles, elles minimisent leur surface en partageant un film avec chacune des autres bulles. Là encore, l'angle formé par la rencontre de trois films est égal à 120° (Figure 1-23.c). L'arête commune aux trois bulles est appelée « bord de Plateau ».

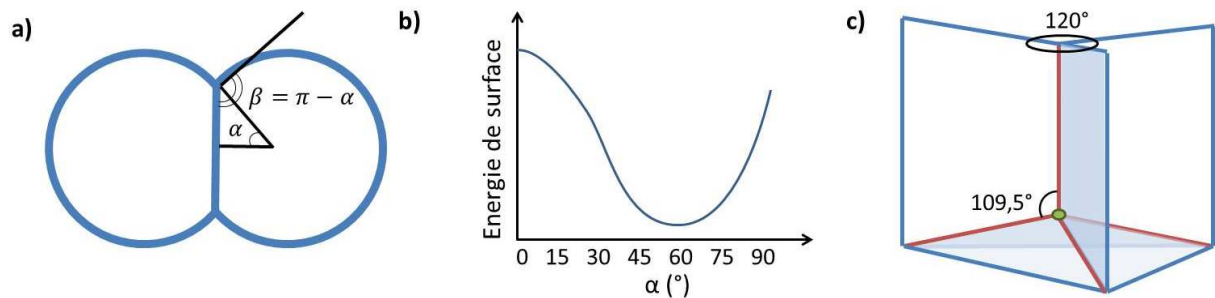


Figure 1-23 : a) Représentation d'un doublet de bulles de volume équivalent en contact, avec la définition de deux angles α et β . b) Evolution de l'énergie de surface du système en fonction de l'angle α . c) Représentation des angles formés entre les films à la suite du contact de 4 bulles, où sont mis en évidence les bords de Plateau (traits rouges) et le vertex (rond vert). Figures adaptées de la référence [24].

- 3^{ème} loi de Plateau : l'équilibre des vertex

Lorsqu'une 4^{ème} bulle s'ajoute (Figure 1-23.c), elle se place à l'une des deux extrémités de l'arête commune aux bulles existantes et partage un film avec chacune de ses voisines. Les quatre bulles ont donc quatre arêtes (bords de Plateau), connectées en un point, appelé « vertex », formant ainsi un tétraèdre. Afin de respecter la 2^{ème} loi de Plateau, les quatre arêtes se rencontrent en formant un angle de $109,5^\circ$.

3.4.3. Fraction liquide

3.4.3.1. Définition

Ces trois lois décrivent la structure d'une mousse idéale : une mousse sèche à l'équilibre. Cependant, dans les systèmes réels, la quantité de liquide contenue dans une mousse peut être plus ou moins élevée. Cette quantité est définie grâce à la fraction liquide de la mousse (ϕ_l) selon la relation 1-17 :

$$\phi_l = \frac{V_{liquide}}{V_{mousse}} \tag{1-17}$$

où $V_{liquide}$ et V_{mousse} sont respectivement le volume de la phase continue, et le volume total de la mousse. Une mousse dite « sèche » aura donc une fraction liquide plus faible qu'une mousse dite « humide ». Si la fraction de liquide dans une mousse varie, la quantité d'air stabilisé varie également. Pour mettre en avant cette quantité, on peut définir le taux de foisonnement τ comme étant l'inverse de la fraction liquide :

$$\tau = \frac{V_{mousse}}{V_{liquide}} \quad 1-18$$

La fraction liquide et le taux de foisonnement sont également liés à la masse volumique apparente de la mousse (ρ_{mousse}), c'est-à-dire au rapport entre la masse totale de la mousse (m_{mousse}), et son volume :

$$\rho_{mousse} = \frac{m_{mousse}}{V_{mousse}} = \rho_{liquide} \phi_l \quad 1-19$$

$$\phi_{air} = 1 - \phi_l = 1 - \frac{1}{\tau} \quad 1-20$$

avec ϕ_{air} la fraction d'air stabilisé. Plus la quantité d'air stabilisé est importante, plus le taux de foisonnement est élevé et moins la mousse est dense. Lorsque la fraction liquide augmente, les films, bords de Plateau et nœuds se gonflent de liquide : la structure de la mousse évolue.

3.4.3.2. Influence sur la structure de la mousse

Les bulles des mousses sèches minimisent leur surface en partageant un film avec chacune de leurs voisines : elles prennent une forme polygonale. Dans les mousses humides, les films se gonflent de liquide, et les bulles s'éloignent. Les interfaces eau/air prennent donc une forme sphérique, pour minimiser l'énergie du système (Figure 1-24.a et 23.b). Lorsque la fraction liquide des mousses augmente, les bords de Plateau (Figure 1-25.a et 24.b) et les vertex (ou nœuds) (Figure 1-26) deviennent alors des éléments de volume. On peut définir une aire de bord de Plateau A_{bP} telle que :

$$A_{bP} = (\sqrt{3} - \pi/2)r^2 \quad 1-21$$

avec r le rayon de courbure des bords de Plateau. L'augmentation de la fraction liquide des mousses aqueuses modifie donc leur structure, mais les lois d'équilibre définies par Plateau pour les mousses sèches s'appliquent également aux mousses humides.

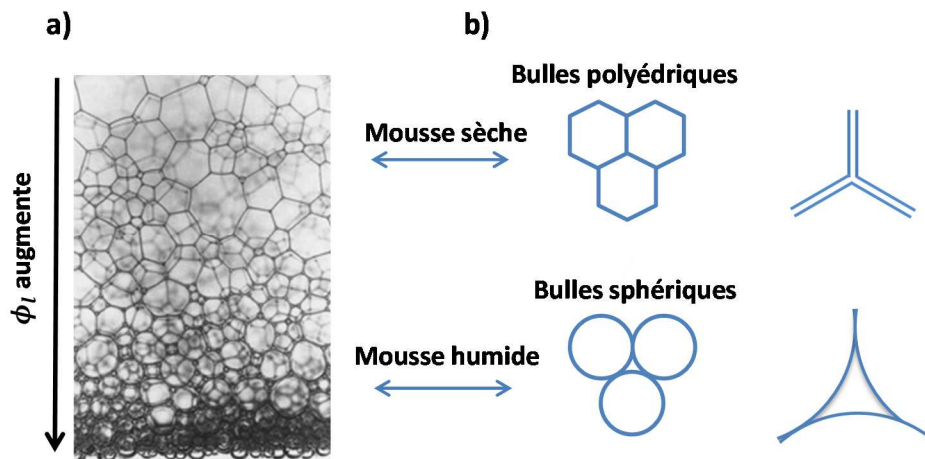


Figure 1-24 : (a) Photographie d'une mousse en cours de drainage libre et (b) représentation de l'aspect des bulles et de la section des bords de Plateau pour une mousse sèche et une mousse humide. Photographie issue de la référence [28] et schéma adaptés du même article.

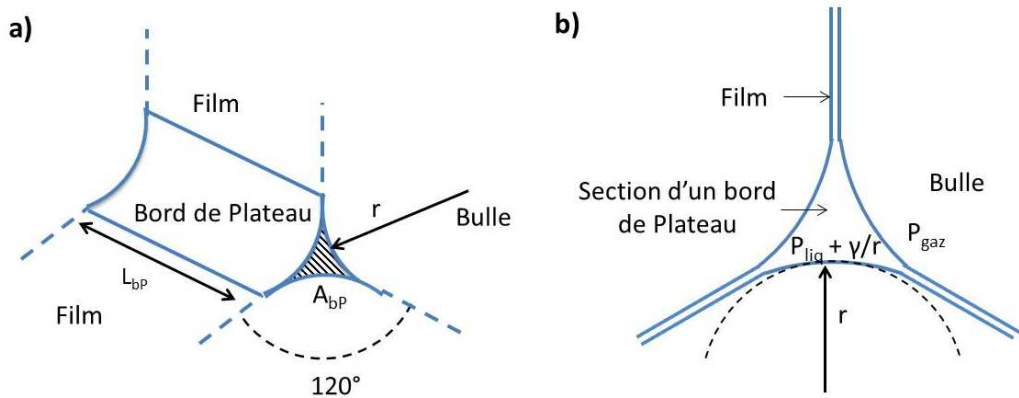


Figure 1-25 : Représentation d'un bord de Plateau (a) vu de profil et (b) en coupe transverse si l'on considère une mousse humide. Figures adaptées de la référence [26].

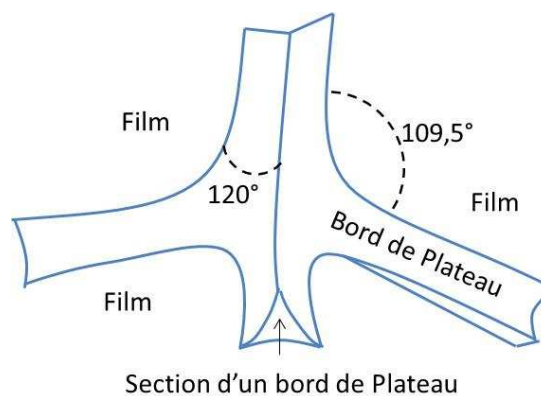


Figure 1-26 : Représentation d'un nœud. Figure adaptée de la référence [26].

3.4.3.3. Extension de la définition de la pression de disjonction aux systèmes de mousses humides

Comme décrit précédemment dans la partie 3.3.2 sur la pression de disjonction, la pression dans le liquide au sein d'un film (P_{liq}) dépend de la pression du gaz au sein des bulles voisines (P_{gaz}) selon l'équation 12. Lorsque l'on considère un bord de Plateau, la pression existant en leur sein (P_{bP}) est différente de celle au sein des films (P_{film}) car la courbure des films est faible devant celle des bords de Plateau. D'après la loi de Laplace (équation 14), plus la courbure est grande, plus la pression est faible. On a donc :

$$P_{bP} < P_{film} \quad 1-22$$

Ce gradient de pression entre film et bord de Plateau entraîne un écoulement de l'eau du film vers les bords de Plateau, provoquant l'affinement du film. Nous sommes donc dans le cas d'une interaction entre interfaces, créant une pression de disjonction Π . On peut alors compléter l'équation 1-12 en ajoutant la pression de Laplace, égale au rapport entre la tension de surface et la courbure de la monocouche de tensioactif au contact du bord de Plateau :

$$P_{film} = P_{liq} + \Pi = P_{liq} + P_{Laplace} = P_{liq} + \frac{\gamma}{r} = P_{gaz} \quad 1-23$$

Après avoir défini les différents éléments structuraux des mousses, et décrit l'importance de la fraction liquide sur cette structure, nous allons traiter des différents mécanismes de déstabilisation qu'elles subissent.

3.5. Déstabilisation des mousses

Nous avons décrit les mousses au début de cette partie comme étant des systèmes thermodynamiquement instables, adoptant de façon éphémère des structures métastables qui évoluent au fil des différents événements déstabilisant. En effet, la structure des mousses évolue dans le temps vers une situation d'équilibre où la phase dispersée et la phase continue ont le moins de surface en commun, c'est-à-dire où l'interface air/liquide est une interface macroscopique et plane. Le retour à l'équilibre thermodynamique peut avoir lieu par le biais de trois mécanismes : le mûrissement, la coalescence et le drainage.

3.5.1. Mûrissement

Lorsque deux bulles voisines ont des rayons différents, elles présentent, d'après la loi de Laplace citée dans la PARTIE 3.3, une différence de pression où P_1 , la pression dans la plus grande bulle, est inférieure à P_2 , la pression dans la plus petite bulle. La plus petite bulle est donc en surpression. Afin de rétablir l'équilibre thermodynamique du système, le gaz contenu dans la bulle en surpression va, selon sa solubilité dans le liquide, diffuser à travers le film séparant les deux bulles, pour rejoindre la bulle en sous pression et en augmenter le volume (Figure 1-27). Ce processus se poursuit jusqu'à ce que le gaz initialement dans la bulle en surpression ait totalement diffusé à travers le film, et qu'il ne reste plus qu'une seule bulle.

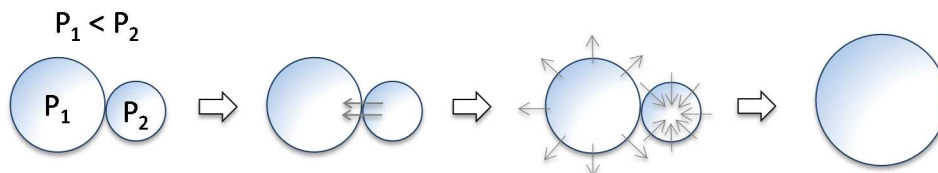


Figure 1-27 : Schéma de deux bulles de taille différente et donc de pression interne différente subissant le mûrissement.

Ce phénomène entraîne donc une diminution du nombre de bulles, mais une augmentation de leur taille moyenne. Il est possible de ralentir ce phénomène en utilisant un gaz peu soluble dans la phase continue, afin d'en limiter sa diffusion à travers le film. D'autre part, une distribution uniforme des tailles de bulles permet de réduire le mûrissement, en évitant des différences de pressions entre bulles voisines.

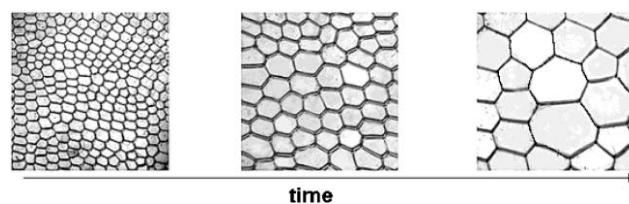


Figure 1-28 : Evolution d'une mousse 2D en fonction du temps suite au mûrissement. Le diamètre initiale des bulles est de 1,5 mm. Figure issue de la référence [28].

3.5.2. Coalescence

La coalescence désigne le phénomène de rupture du film liquide séparant deux bulles, qui n'en forment alors plus qu'une, de taille plus importante. Cette déstabilisation a plusieurs origines. On peut l'observer lorsque la pression de disjonction entre deux films n'est pas assez importante pour que les interfaces se repoussent. Dans ce cas-là, le film s'amincit, jusqu'à disparaître.

3.5.3. Drainage

Le drainage désigne l'écoulement du liquide interstitiel à travers les films et les bords de Plateau d'une mousse, initié par les forces gravitaires. La phase aqueuse étant bien plus dense que la phase gazeuse, le champ de pesanteur impose une forte dynamique d'écoulement du liquide. Au cours du drainage, la fraction liquide diminue dans le haut de la mousse. Ce processus induit l'assèchement de la mousse et l'accumulation du liquide dans le bas du récipient (Figure 1-29). La déstabilisation des mousses est donc initiée par le drainage, qui entraîne l'amincissement des films, suite à l'écoulement du liquide et à la succion capillaire des bords de Plateau. C'est après l'assèchement de la mousse que les mécanismes de coalescence et de mûrissement interviennent, et participent à la déstabilisation de la mousse. Il est donc possible de stabiliser une mousse en ralentissant le drainage. Cependant, ce phénomène est complexe et dépend de nombreux paramètres de composition (nature du gaz, du liquide et du tensioactif utilisé), ainsi que des caractéristiques géométriques de la mousse (taille des bulles, fraction liquide et hauteur de la mousse) [29]. Plus particulièrement, ce sont la rhéologie de surface, la viscosité du liquide, la taille des bulles et la fraction liquide qui vont influencer la vitesse et le type d'écoulement. Si les interfaces sont fluides et mobiles, les bords de Plateau subissent un écoulement bouchon, tandis que si elles sont rigides et immobiles, l'écoulement sera de type Poiseuille. Une façon de ralentir le drainage est d'utiliser un fluide à seuil à la place de l'eau [30].

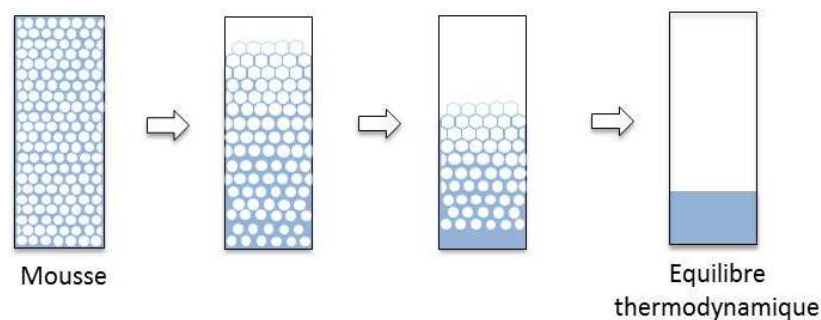


Figure 1-29 : Schéma du drainage d'une mousse aqueuse dans une colonne entraînant l'assèchement du haut de la mousse et la coalescence des bulles.

Jusqu'à présent, nous avons décrit la structure des mousses aqueuses ainsi que les phénomènes liés à leur stabilité, en considérant qu'elles ne sont stabilisées que par des molécules tensioactives et que la phase continue n'est composée que d'une solution aqueuse de tensioactif. En réalité, il est possible de produire et de stabiliser des mousses aqueuses grâce à des particules, avec ou sans tensioactif. Nous allons développer les propriétés de cette catégorie de mousses aqueuses dans la partie suivante.

3.6. Rôle des particules dans la stabilisation de mousses aqueuses

Il est possible de stabiliser des mousses aqueuses à l'aide de particules par deux mécanismes :

- soit les particules s'adsorbent à l'interface eau/air de la même façon que les molécules tensioactives et stabilisent elles-mêmes l'interface,
- soit les particules ne s'adsorbent pas à l'interface eau/air mais bloquent l'écoulement dans les bords de Plateau.

Dans le premier cas, il a été montré que, contrairement aux molécules tensioactives, l'adsorption de particules aux interfaces eau/air est pratiquement irréversible [31]. En effet, l'énergie d'adsorption d'une particule à l'interface, E_{ads} , peut être bien supérieure à celle d'un tensioactif. Elle dépend de l'angle de contact de la particule à travers l'eau (θ_p), de la tension de surface entre l'eau et l'air ($\gamma_{eau/air}$) et du rayon de la particule (R_p) :

$$E_{ads} = \gamma_{eau/air} \times R_p^2 \times \pi \times (1 \pm \cos(\theta_p))^2 \quad 1-24$$

où le signe dans la parenthèse correspond à la position du centre de la particule par rapport à l'interface (Figure 1-30) :

- le « + » concerne les particules dont le centre est situé au-dessus de l'interface, c'est-à-dire dans l'air, donc les particules majoritairement hydrophobes ($\theta_p > 90^\circ$).
- le « - » concerne les particules dont le centre est situé en dessous de l'interface, c'est-à-dire dans l'eau, donc les particules majoritairement hydrophiles ($\theta_p < 90^\circ$).

E_{ads} est alors maximum pour un angle de contact égal à 90° et est d'environ 10^4 fois plus grande que l'énergie thermique ($k_B T$) pour une particule dont le rayon est de 10 nm . Cela demande donc une énergie mécanique très importante pour adsorber les particules aux interfaces et stabiliser une mousse aqueuse, mais une fois adsorbées, elles le sont de manière irréversible. Pour des particules très hydrophiles ($\theta_p < 20^\circ$) ou très hydrophobes ($\theta_p > 160^\circ$), l'énergie d'adsorption est au contraire relativement faible ($E_{ads} < 10 k_B T$) [31]. Cela implique que l'énergie de désorption est également faible, donc que les particules dont l'angle de contact est trop important ou bien trop faible ne peuvent stabiliser une mousse aqueuse par adsorption à l'interface eau/air [32].

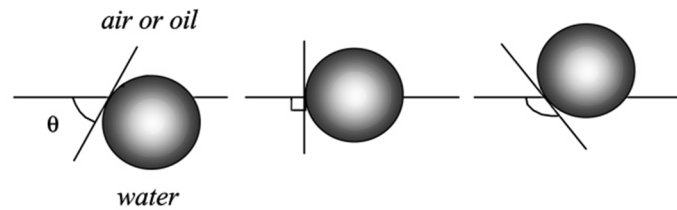


Figure 1-30 : Position d'une petite particule sphérique adsorbée à une interface eau/air (ou eau/huile) pour un angle de contact inférieur à 90° à gauche, égal à 90° au centre et supérieur à 90° à droite. Schéma issu de la référence [31].

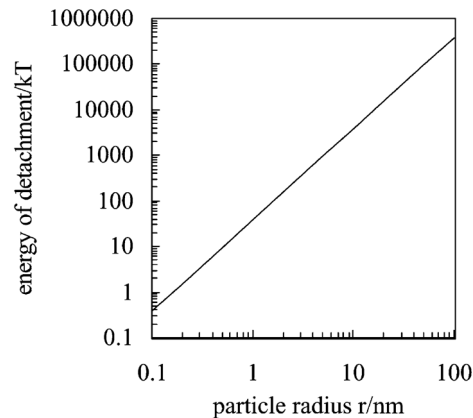


Figure 1-31 : Evolution de l'énergie nécessaire pour détacher une particule sphérique d'une interface eau/huile en fonction de son rayon, avec $\theta_p = 90^\circ$, $\gamma_{\text{eau/huile}} = 50 \text{ mN/m}$ et $T = 298 \text{ K}$. Schéma issu de la référence [31].

De cette même équation (1-21), il apparaît que le rayon de la particule a également un impact sur sa capacité à stabiliser une mousse aqueuse. En effet, en traçant l'énergie nécessaire pour détacher une particule d'une interface eau/huile en fonction de son rayon, il apparaît que pour les particules les plus petites ($R_p < 0,5 \text{ nm}$), l'énergie est comparable à celle que l'on peut retrouver pour les tensioactifs (Figure 1-31).

La stabilisation des mousses aqueuses par des particules dépend également de l'élasticité de surface des bulles. En effet, il a été prouvé théoriquement [33] ainsi qu'expérimentalement [34, 35] que, dans les mousses et les émulsions stabilisées par des tensioactifs, le mûrissement est ralenti voire stoppé lorsque le module élastique en compression de l'interface E atteint $\gamma/2$, avec γ la tension de surface entre l'air et l'eau. Ce résultat, prévu en 1928 par Gibbs [36], rend donc l'élasticité de surface très importante pour la stabilisation de mousses aqueuses. Des expériences réalisées sur des bulles et des mousses stabilisées par des nanoparticules de silice partiellement hydrophobes ont permis de montrer que la stabilité de telles mousses aqueuses respectait également le critère de Gibbs [37, 38]. En effet, il a été montré que l'augmentation de la concentration en particules permettait de diminuer la tension de

surface d'une interface eau/air recouverte de particules et d'augmenter son module élastique (Figure 1-32), et de prévenir ainsi le mûrissement. Ce résultat a été confirmé par l'étude de l'évolution temporelle de la structure des mousses stabilisées par des particules par tomographie de rayons X [39].

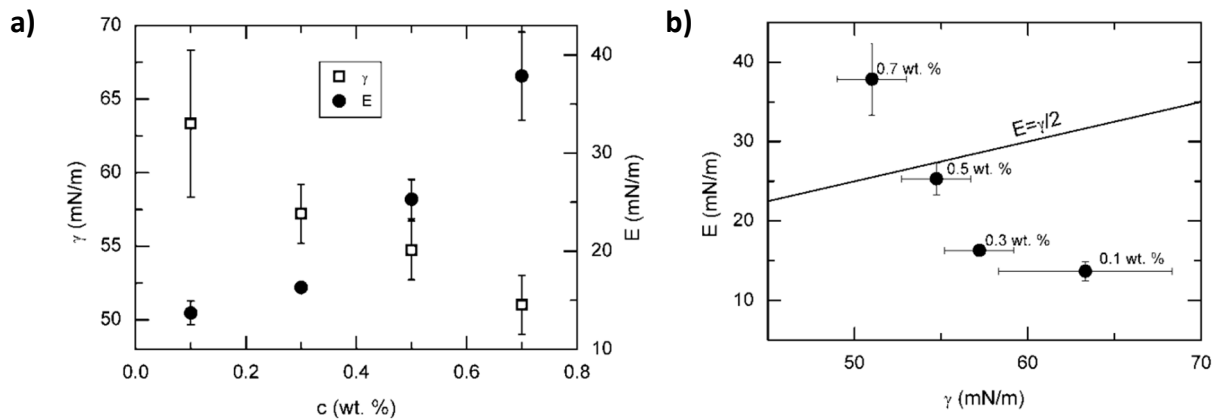


Figure 1-32 : a) Evolution de la tension de surface et du module élastique en compression d'interfaces eau/air en fonction de la concentration en particules et b) module élastique en compression en fonction de la tension de surface pour différentes concentrations en particules (mêmes données que la Figure 1-32.a) et comparaison avec le critère de Gibbs (droite $E = \gamma/2$). Les particules sont des nanoparticules de silices partiellement hydrophobes. Données issues de la référence [37] et figures issues de la référence [40].

Nous pouvons donc conclure que la stabilisation des interfaces eau/air par les particules dépend majoritairement de trois paramètres :

- l'angle de contact des particules avec l'eau, qui ne doit être ni trop faible, ni trop élevé [31, 32, 40] et le rayon des particules, qui doit être suffisamment important [31] pour que les particules s'adsorbent de manière irréversible à l'interface eau/air
- la quantité de particules introduite, qui doit être suffisamment importante pour augmenter l'élasticité de surface des bulles et ainsi prévenir le mûrissement [37-40].

Il est par ailleurs possible d'utiliser des mélanges de particules et de tensioactif pour rendre les particules hydrophobes. En effet, l'adsorption d'une monocouche de tensioactifs ioniques à la surface d'une particule de charge opposée permet de rendre la particule hydrophobe et donc capable de stabiliser une mousse aqueuse [41, 42] (Figure 1-33).

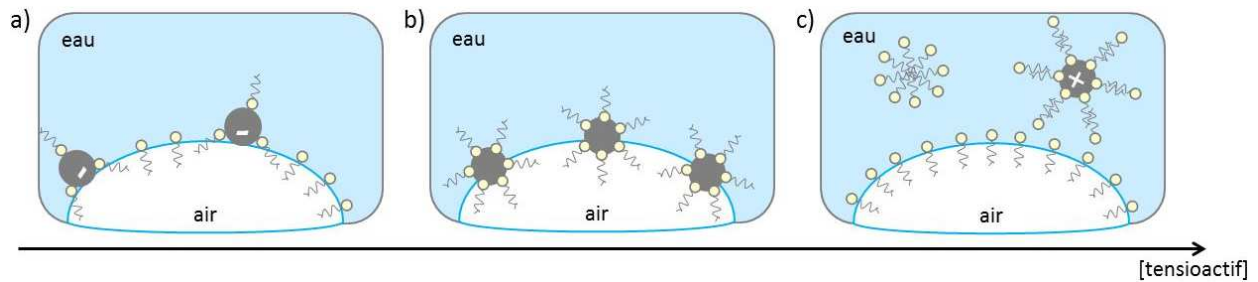


Figure 1-33 : Schéma représentant la stabilisation de mousses aqueuses par un mélange de particules de silice et d'un tensioactif cationique. a) A faible concentration en tensioactif, la surface des particules est partiellement recouverte de tensioactifs, b) à une concentration intermédiaire en tensioactif, les particules sont entièrement recouvertes d'une monocouche de tensioactifs et c) à forte concentration en tensioactif, les particules sont recouvertes d'une bicouche de tensioactifs et ces derniers stabilisent l'interface eau/air et forment des micelles. Schéma adapté de la référence [42].

Cependant, l'adsorption aux interfaces n'est pas le seul mode de stabilisation des mousses aqueuses contenant des particules décorées de tensioactifs. En effet, comme mentionné au début de ce paragraphe, les particules peuvent stabiliser les mousses par « jamming », c'est-à-dire par obstruction des bords de Plateau. Le drainage est alors ralenti car l'écoulement du liquide est bloqué au niveau des nœuds (Figure 1-34).

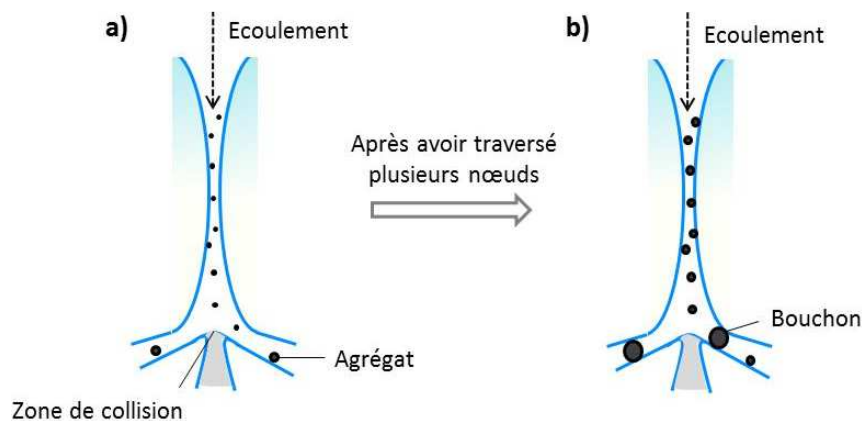


Figure 1-34 : Schéma représentant a) la formation d'agrégats après plusieurs collisions adhésives en bas du noeud, menant à b) la formation de bouchons après écoulement à travers plusieurs nœuds. Schéma adapté de la référence [43].

C'est ce qui a été observé sur des mousses réalisées à partir de dispersions de nanoparticules de silice en présence d'un tensioactif cationique (le bromure de triméthyl(tétradécyl)ammonium ou TTAB). Pour une concentration en particules suffisante, le drainage a été ralenti de manière importante grâce la formation de bouchons dans les bords de Plateau [43].

En ajoutant à ces particules décorées de tensioactif un précurseur inorganique (tétraorthosilicate ou TEOS) permettant l'hydrolyse-condensation de la silice, il est possible de lier chimiquement les particules entre elles et ainsi de minéraliser les bords de Plateau [44] (Figure 1-35).

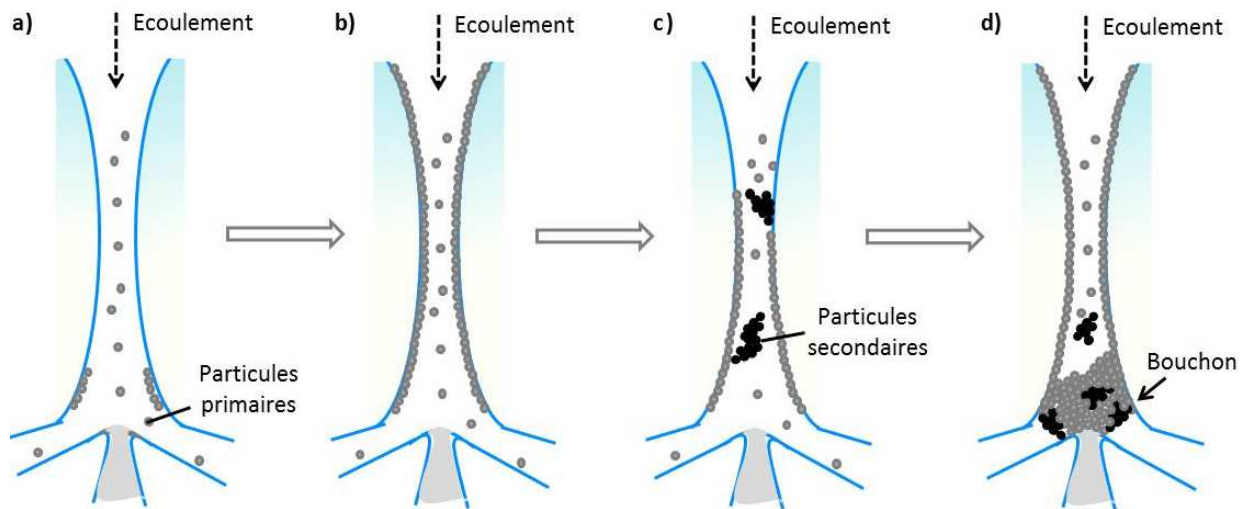


Figure 1-35 : Schéma représentant la minéralisation des bords de Plateau : a) une petite partie des particules de silice décorées de TTAB (dites « particules primaires ») ayant atteint le bas du nœud adhère à l'interface du bord de Plateau. b) Ensuite, au fil des agrégations et de la réaction de polycondensation, les particules forment une couche qui, une fois qu'elle a atteint une épaisseur critique, c) se détache en formant des agrégats (dits « particules secondaires ») qui vont venir d) boucher le nœud en bas du bord de Plateau et bloquer l'écoulement. Schéma adapté de la référence [44].

Le même phénomène d'encombrement des bords de Plateau a lieu dans les mousses de suspension [45, 46]. En effet, il existe une fraction volumique de particule critique au-delà de laquelle l'écoulement dans les nœuds et dans les bords de Plateau est bloqué. Cette valeur critique dépend de la taille des particules par rapport à l'aire du bord de Plateau.

Après avoir décrit à différentes échelles les caractéristiques des mousses aqueuses avec et sans particules, nous allons maintenant présenter un type de mousse dont la phase continue est solide : les matériaux poreux.

4. Matériaux poreux

De manière générale, les matériaux poreux sont des milieux biphasiques, composés d'une phase continue solide et d'une phase dispersée gazeuse [26, 47]. Depuis le début de la fabrication intensive de matériaux macroporeux dans les années 1930 – 1940, il est devenu possible de synthétiser et de formuler des matériaux poreux de nature chimique variée : des métaux (aluminium, nickel, cuivre...), céramiques (oxydes de titane [48, 49], de silicium [50-54], de vanadium [55], d'aluminium...), polymères organiques (polyuréthanes, polypropylène, polyéthylène...) ou hybrides (organique-inorganique [56]). Ces matériaux peuvent être obtenus *via* différents procédés et posséder différentes propriétés, que nous citerons dans les paragraphes suivants. Nous allons tout d'abord détailler les caractéristiques structurales qui permettent de décrire les matériaux poreux.

4.1. Description structurale

Afin de caractériser la structure des matériaux poreux, on définit plusieurs paramètres. Tout d'abord, la densité relative, qui est égale au rapport de la densité du matériau poreux (d) à la densité propre de la phase solide (d_0), permet d'appréhender l'importance de l'espace poreux dans le matériau. En effet, la fraction volumique en pore, ou « porosité », est égale à $1 - d/d_0$ et la fraction solide est égale à d/d_0 (voir relation 1-19). Si la porosité est faible, le matériau présentera des propriétés proches de celle du matériau solide dense, tandis que si elle tend vers 1 (c'est-à-dire vers celle de l'air), le matériau aura une faible conductivité thermique et sera peu résistant en compression. Afin de décrire de manière plus précise un matériau poreux, il faut prendre en compte la géométrie du réseau de pores. Pour ce faire, nous considérons des caractéristiques géométriques relatives à la taille des pores, à la quantité d'interface solide/espace poreux et à la connectivité entre les pores :

- Taille des pores : il est difficile d'estimer une valeur caractéristique précise pour la taille des pores dans un matériau, en raison de la grande variété de formes que les pores peuvent adopter. Il est cependant possible de mesurer un rayon moyen par microscopie ou tomographie de rayons X. Par ailleurs, la porosité des matériaux est classée, selon la nomenclature IUPAC, suivant la taille des pores. Les matériaux peuvent alors être qualifiés de :

- microporeux (diamètre de pores < 2 nm)
- mésoporeux (2 nm ≤ diamètre de pores ≤ 50 nm)
- macroporeux (diamètre de pores > 50 nm).

Des matériaux possédant des pores dont la taille correspond à plusieurs de ces échelles sont qualifiés de hiérarchisés.

- Surface spécifique ($S_{spé}$) : elle est couramment utilisée pour décrire l'aspect dimensionnel des matériaux poreux. Il s'agit de l'aire d'interface entre la matrice solide et le domaine poreux par unité de volume :

$$S_{spé} = S/V \quad 1-25$$

avec S la quantité totale d'interface et V le volume du matériau poreux.

- Connectivité : afin de caractériser plus en détail les matériaux poreux, il est important de décrire la connectivité des pores. Nous distinguons deux types de porosités : lorsque les pores communiquent les uns avec les autres, on dit qu'ils sont « connectés » et la porosité est qualifiée d'« ouverte » et lorsque les pores sont isolés les uns des autres et séparés par des « murs », la porosité est dite « fermée ».

Dans la suite de cette section, nous décrirons différentes méthodes d'obtention de matériaux macroporeux et leurs propriétés.

4.2. Synthèse et formulation de matériaux macroporeux

Tout d'abord, nous citerons différentes méthodes de fabrication dites « dures », en raison de la quantité importante d'énergie nécessaire à l'obtention de matériaux macroporeux solides [57], avant d'aborder les méthodes dites « douces », dont certaines seront développées dans la partie qui décrit les mousses cimentaires (PARTIE 5).

Les méthodes dites « dures » mettent généralement en jeu l'utilisation de hautes pressions et/ou hautes températures. Les procédés utilisés dépendent de la nature et de l'état physique de la matière première. Lorsqu'elle est à l'état liquide, il est possible d'y injecter du gaz, de causer un dégagement de gaz *in-situ* (effervescence) ou encore de procéder à l'imprégnation d'un moule. Lorsque la matière première est à l'état solide, il est par exemple possible de traiter thermiquement une poudre dont la granulométrie est plus ou moins resserrée. Plus la distribution de la taille de grain est large, plus il sera possible de combler les trous et plus le matériau sera dense. Cette méthode est plus particulièrement utilisée pour les céramiques. Enfin, il est possible de synthétiser des matériaux macroporeux à partir de métal à l'état gazeux *via* l'utilisation d'une structure modèle.

Les méthodes dites « douces », c'est-à-dire ne nécessitant pas des conditions de température et de pression éloignées des valeurs ambiantes, mettent en jeu de manière générale la transition d'une phase continue liquide à une phase gel ou solide par réaction chimique. Il est possible d'utiliser une empreinte qui va structurer le matériau (« transcriptive synthesis » [58] ou transcription d'empreinte) et de faire réagir la solution contenant des monomères organiques ou des nanoparticules autour/avec cette empreinte. La décomposition spinodale – qui est le passage d'une phase thermodynamique de mélange de plusieurs constituants, à plusieurs phases de compositions enrichies en l'un des constituants – permet d'obtenir un matériau poreux à l'issue de la transition sol-gel de la structure bicontinue [59]. Enfin, il est possible d'obtenir des matériaux macroporeux de nature et de propriétés variées grâce à la réaction de la phase continue d'une émulsion [52-54, 56, 60], ou d'une mousse [48-51, 55, 61], obtenue par agitation mécanique [62] ou effervescence [63]. L'utilisation d'émulsions stabilisées par des tensioactifs permet d'atteindre des porosités de 50 nm à 55 μm , tandis que la taille des pores des matériaux préparés à partir de mousses et d'émulsions stabilisées par des particules [52] s'étend de 40 μm à quelques millimètres. La maîtrise des paramètres de formulation des émulsions et des mousses permet d'obtenir des matériaux poreux avec des paramètres structuraux contrôlés. Par exemple, *Carn et al.* [48] ont synthétisé des mousses de TiO_2 de porosité, de morphologie et de topologie contrôlées grâce à l'intégration entre un procédé sol-gel et une mousse air/liquide (Figure 1-36).

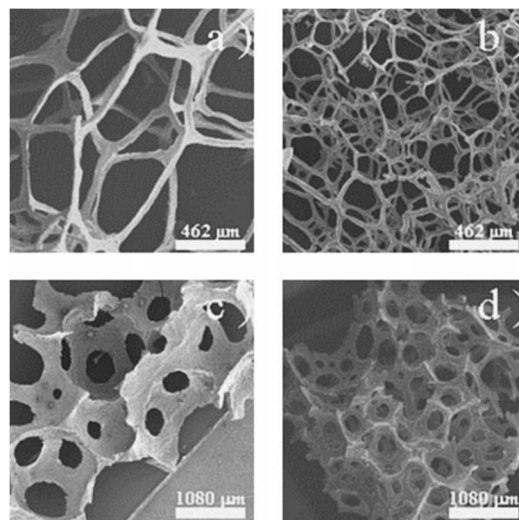


Figure 1-36 : Clichés de microscopie électronique à balayage de mousse hybride TiO_2 -TTAB fabriquée en faisant varier le flux de solution de précurseur (tétraisopropoxyde de titane) et de TTAB injecté en haut de la mousse (Q). a) $Q = 0$ g/s (mousse sèche), avant et b) après traitement thermique à 650°C . c) $Q = 0,156$ g/s (mousse humide), avant et d) après traitement thermique à 650°C . Photographies issues de la référence [48].

4.3. Propriétés spécifiques des architectures poreuses

De manière générale, les propriétés des matériaux poreux dépendent des éléments qui composent la matrice solide (nature et caractéristiques de la matière première), mais aussi des paramètres structuraux du matériau : taille, connectivité et forme des pores. En effet, la mise en forme aérée de ces matériaux permet d'avoir accès à une gamme de propriétés physiques, thermiques et mécaniques plus large que celle des matériaux denses (Figure 1-37). Les mousses solides offrent donc la possibilité d'accéder à de faibles densités, donc de fabriquer des matériaux légers. Elles permettent également de réduire la conductivité thermique des matériaux, donc d'améliorer leurs propriétés isolantes. Enfin, les matériaux cellulaires présentent un module d'Young et une résistance en compression plus faibles que les matériaux denses, ce qui peut les rendre fragiles.

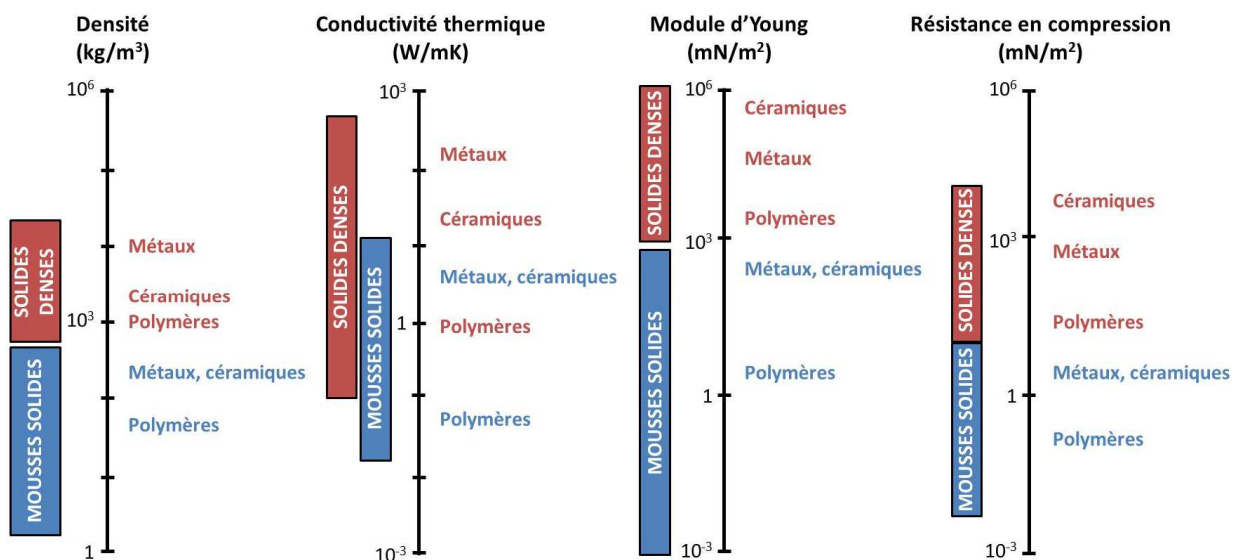


Figure 1-37 : Gamme des propriétés accessibles avec différents types de matériaux grâce au moussage. Figure adaptée de la référence [47].

5. Mousses cimentaires

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la chimie et aux propriétés du ciment. Par la suite, nous avons traité de la rhéologie des suspensions, notamment des suspensions cimentaires. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons décrit les différents éléments de structure qui composent les mousses aqueuses, ainsi que les lois physiques qui décrivent leur comportement à l'équilibre mécanique, mais également les mécanismes mis en jeu lors de leur

déstabilisation. Enfin, nous avons défini ce qu'était un matériau poreux et avons donné quelques exemples de procédés de fabrication, ainsi que les avantages principaux de tels matériaux. Finalement, nous discuterons dans cette partie de matériaux réunissant les différents éléments décrits précédemment, situés au cœur de la problématique de ce travail : les mousses cimentaires [64-91].

5.1. Définition et intérêt des mousses cimentaires

Les mousses cimentaires sont des solides poreux, obtenus par solidification de la matrice cimentaire lors de la prise du coulis, autour de bulles préalablement formées/incorporées. Ce type de matériau a l'avantage d'être allégé, ainsi que d'avoir des propriétés mécaniques et isolantes [47]. Ces propriétés varient selon la densité des mousses solides, et la morphologie des pores. Nous développerons dans la suite l'historique de ce matériau, puis les différentes méthodes de fabrication, les constituants et les relations composition/structure/propriétés.



Figure 1-38 : Bloc de béton cellulaire. Photographie issue du site : www.idrasimulation.com/foamed-concrete-simulations.

5.2. Historique des mousses cimentaires

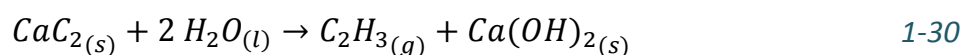
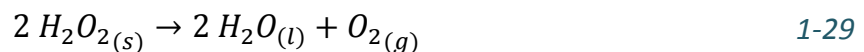
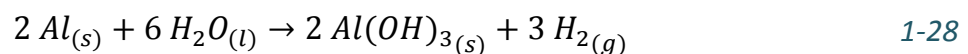
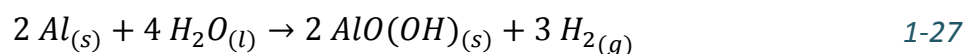
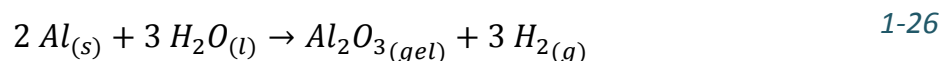
C'est à la fin du XIX^{ème} siècle que l'on commence à mettre en œuvre des procédés de fabrication de matériaux de construction aérés, basés tout d'abord sur la production de gaz *in situ*. En 1889, le Tchèque E. Hoffman dépose un brevet portant sur la formation de dioxyde de carbone par réaction entre de l'acide chlorhydrique et le calcaire [64]. Par la suite, les Américains J. W. Aylsworth et F. L. Dyer tirent profit de la réaction de l'aluminium avec l'hydroxyde de calcium en présence d'eau, pour aérer le béton par production de dihydrogène [65]. En 1923, Bayer dépose un premier brevet sur la préparation de béton cellulaire par procédé de moussage, en incorporant une mousse préformée à un coulis cimentaire [66]. Ce nouveau procédé a été à l'initiative de

nombreux travaux, dont une partie sera détaillée dans la suite du manuscrit. C'est en 1954 qu'est publié pour la première fois, par Valore, un article visant à apporter de la compréhension sur la production et les propriétés des bétons cellulaires [67, 68]. En 1963, Rudnai [69], Short et Kinniburg [70] référencent les différentes compositions, propriétés et utilisations de ces matériaux indépendamment de leur procédé de fabrication. Plus récemment, Ramamurthy *et al.* [71, 72] ont publié des revues sur les différentes propriétés du béton moussé, selon leur procédé de fabrication et leur structure.

5.3. Procédés de moussage

Nous présentons ci-après deux méthodes pour produire des mousses cimentaires, que nous avons déjà abordées dans la section traitant les matériaux poreux :

- moussage chimique (ou effervescence) : il s'agit de la première méthode utilisée dans l'histoire des matériaux de constructions aérés [64, 65]. Elle consiste à ajouter au coulis des réactifs formant entre eux, ou avec un élément du coulis, un gaz généré sous forme de bulles à travers le coulis, le gaz impose une structure poreuse, formant ainsi un matériau cellulaire. Il est possible d'utiliser de la poudre d'aluminium, du peroxyde d'hydrogène [73] ou du carbure de calcium pour former respectivement du dihydrogène (équations 1-26, 1-27 et 1-28), de l'oxygène (équation 1-29) et de l'acétylène (équation 1-30).



- incorporation mécanique d'air : il s'agit de la méthode la plus économique, et permettant la formation de pores de manière relativement contrôlée [67-69]. Il existe deux procédés différents :

- par incorporation d'une mousse aqueuse au coulis [74-85]
- par incorporation d'air dans un mélange coulis/agent stabilisant (agent moussant) par brassage mécanique [86, 87]

L'incorporation d'une mousse aqueuse au coulis est généralement la méthode privilégiée, car elle nécessite moins d'agent moussant que lorsqu'il est directement mélangé au coulis, et elle permet, grâce à la détermination des propriétés de la mousse aqueuse, de mieux contrôler celles de la mousse cimentaire [71]. Dans la partie suivante, nous énumérerons de manière non-exhaustive différents agents moussants et additifs ayant déjà été utilisés pour la production de mousses cimentaires, ainsi que leurs effets sur les propriétés des matériaux.

5.4. Agents moussants et additifs

Les agents moussants permettent de former et de stabiliser des bulles d'air à l'intérieur d'un coulis cimentaire. Il existe deux types principaux d'agent moussants utilisés dans les études menées sur les mousses de ciment : les protéines [74-78] et les tensioactifs organiques [78-87], qui peuvent d'ailleurs être utilisés ensemble [78]. Une grande variété de tensioactifs organiques sont employés pour formuler des mousses cimentaires : polymères [83], tensioactifs anioniques (dodecylsulfate de sodium appelé SDS [84, 85], laureth sulfate de sodium appelé SLES [86]), additifs alimentaires [87]... Il peuvent également être mélangés à d'autres composés stabilisants (combinaison avec des nanoparticules [81, 82]). Afin de conférer aux mousses cimentaires des propriétés supplémentaires, ou bien d'améliorer leur stabilité, de nombreux travaux cités ci-après ont porté sur l'étude de l'influence de différents additifs sur les propriétés et la structure des mousses cimentaires. Certains de ces additifs sont couramment utilisés dans l'industrie cimentière (superplastifiants [73, 77, 83], accélérateurs de prise [73, 74, 77, 84], cendres de haut fourneaux [73], metakaolin [74], fumée de silice [74], cendres volantes [75, 79, 80], sable fin [75, 79], chaux vive [80]...) et d'autres constituants ont été utilisés afin d'améliorer la stabilité des mousses (urée hydroxyméthyl partiellement polymérisée [85], gomme iota carraghénane [87]).

5.5. Relations composition/structure/propriété

Les travaux sur les mousses de ciment portent en grande partie sur l'étude des paramètres reliant la composition, la structure et les propriétés des mousses cimentaires.

5.5.1. Structure

La structure des pores du matériaux dépend du procédé de fabrication, de la densité [77] et de la composition [77-79, 81-83, 85] de la mousse cimentaire. En ajoutant du superplastifiant et un accélérateur de prise, ou en augmentant la densité apparente [77], il est possible de diminuer la taille des pores et de rendre leur distribution assez monodisperse. En utilisant des cendres volantes plutôt que du sable, ou une combinaison de bétaine et nanoparticules comme agent moussant, la distribution de taille des pores est contrôlée [79, 81]. En utilisant des protéines comme agent moussant plutôt que des molécules organiques, les bulles formées sont plus petites, isolées et sphériques [78]. La concentration en tensioactif influe sur la cristallinité des phases C-S-H [82], ainsi que sur la taille des pores et leur connectivité [85].

5.5.2. Résistance mécanique

Une des propriétés les plus recherchées dans les matériaux de construction est la résistance mécanique (en compression pour le béton). Cependant, de la même manière que pour les matériaux poreux en général, les mousses de ciment présentent des résistances mécaniques inférieures à celles des matériaux plus denses. Nous avons donc, lorsque la porosité des mousses cimentaires augmente, une diminution de leurs propriétés mécaniques [71]. En terme de structure, les mousses cimentaires présentant les meilleures propriétés mécaniques sont celles dont la connectivité des pores est la plus faible [77], l'espacement entre les pores est le plus important [79] et dont la distribution en taille des pores est monodisperse [79]. En terme de composition, les mousses cimentaire qui contiennent le moins d'air [78] et d'eau [80] sont les plus résistantes mécaniquement. Les études précédemment citées sur l'utilisation de divers additifs et agents moussants ont mis en évidence que l'ajout de superplastifiant [73, 77, 83], de metakaolin [74], de fumée de silice [74], de cendres volantes [75], de chaux vive [80], la combinaison de nanoparticules et bétaine [81, 82], ainsi que la finesse du sable [75] améliorent la résistance mécanique des mousses cimentaires. De manière générale, le procédé de fabrication, la quantité d'eau, la composition [78] et la densité [88] influencent la résistance mécanique de la mousse de ciment [68].

5.5.3. Isolation thermique

Malgré la diminution des propriétés mécaniques induite par l'incorporation d'air dans les matériaux cimentaires, ces matériaux poreux présentent une propriété très

avantageuse dans le domaine du bâtiment : l'isolation thermique. Cette propriété, caractéristique des matériaux poreux, permet de réduire la consommation énergétique des bâtiments, tout en réduisant les émissions de CO₂ dues à leur exploitation. En effet, le chauffage et la climatisation des bâtiments sont responsables de 33% des émissions de CO₂ en France [92]. Lorsque la porosité des mousses cimentaires augmente, leur densité diminue, et leurs propriétés d'isolant thermique et acoustique sont améliorées [71-73, 81, 87]. En effet, d'après Jones et McCarthy, la conductivité thermique des mousses de ciment peut varier entre 5 et 30 % de celle du béton classique [89]. La résistance thermique de ces matériaux cellulaires est inversement proportionnelle à leur densité [71, 78]. En terme de structure, il a été démontré que plus la porosité est fine [72] et fermée [85], plus le matériau est isolant. Par ailleurs, l'ajout de cendres volantes améliore également les propriétés isolantes des mousses de ciment.

La dépendance des propriétés des mousses de ciment par rapport à leur composition et leur structure montre l'importance de la formulation. En effet, l'utilisation qui sera faite du matériau va conditionner la composition, la structure, et même le procédé de fabrication de la mousse requis. Cependant, avant d'évaluer les différentes propriétés d'une mousse cimentaire après la prise cimentaire, il faut réussir à la formuler, et à maintenir l'intégrité de sa structure suffisamment longtemps pour que la matrice cimentaire solidifie. Les questions de stabilité sont donc primordiales dans la production de mousses cimentaires.

6. Stabilité des mousses cimentaires et problématique du travail de thèse

En effet, les mousses cimentaires sont, comme les mousses aqueuses décrites dans la partie précédente, susceptibles de subir des déstabilisations. Nous observons, pour certaines formulations produites par l'entreprise LafargeHolcim, un effondrement de la mousse avant la prise cimentaire (Figure 1-39). Cet effondrement correspond à une diminution de la fraction d'air dans la mousse et donc à une perte de stabilité. Nous qualifions alors les mousses qui se sont effondrées d'instables, par opposition aux mousses dont la structure ne s'est pas affaissée, que l'on considère comme stables. Remarquons que ce critère macroscopique ne tient pas compte d'une éventuelle évolution de la structure interne tant que la mousse ne s'est pas effondrée. La Figure 1-40 représente les deux évolutions possibles d'une mousse cimentaire.



Figure 1-39 : Effondrement de mousses de ciment. Source : LafargeHolcim.

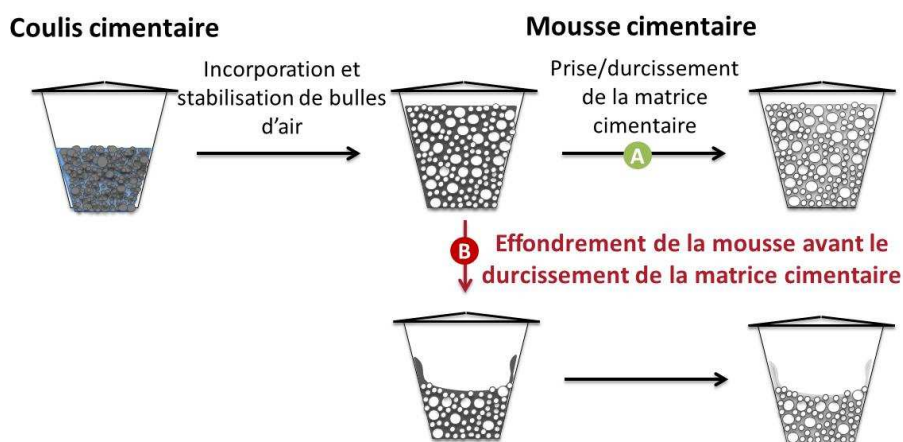


Figure 1-40 : Représentation schématique des deux états que peuvent prendre la mousse cimentaire : A. stable ; B. instable.

Dans les travaux précédemment cités, certains se focalisent sur les additifs qui influent sur la stabilité des mousses cimentaires. Afin de prévenir l’effondrement des mousses cimentaires et donc assurer leur stabilité, il est possible d’ajouter du métakaolin et des fumées de silice [74], de diminuer le degré de floculation des produits de l’hydratation en utilisant un superplastifiant, un accélérateur de prise et en réduisant la teneur en eau [77], ainsi que d’ajouter de la chaux vive pour accélérer la réaction d’hydratation [80].

En dehors de ces quelques résultats, la stabilité des mousses cimentaires n’a été que peu publiée [71]. C’est pourtant un paramètre primordial dans la production de matériaux isolants à partir de mousse cimentaire. Il est donc nécessaire d’en comprendre les mécanismes associés, afin de pouvoir formuler des matériaux performants. Les mousses minérales cimentaires étant des matériaux complexes, particulièrement lorsque l’on y ajoute des composés minéraux et organiques aidant à leur fabrication ou modifiant leurs propriétés. Les mécanismes entraînant leur déstabilisation ne sont donc

pas toujours bien compris. En effet, plus le système est complexe, plus il y a d'interactions possibles entre les différents composés et plus l'étude de ces interactions et de leurs effets sur la stabilité devient délicate. C'est pourquoi il a été décidé pour ce travail d'étudier un système de mousses cimentaires, dont le nombre de constituants a été réduit au ciment, à l'eau et à l'agent moussant. Les constituants ont été sélectionnés de manière à mettre en évidence les interactions mises en jeu, tout en conservant le caractère réactif du matériau. Le détail des constituants utilisés pour formuler les mousses minérales étudiées dans ce travail sera développé dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1]. G. CHANVILLARD, *Le matériau béton : connaissances générales*. Les cours de l'ENTPE. 1999, 169.
- [2]. S. SPRUNG AND J. KROPP, *Cement and Concrete*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [3]. V. BAROGHEL-BOUNY, *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*, in *Structure et Matériaux*1994, E.N.P.C: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- [4]. F. DALAS, *Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles*, in *Physique-Chimie*2014, Université de Bourgogne.
- [5]. W. H. TAYLOR, *Concrete technology and practice*. 1969, London: Angus and Robertson.
- [6]. J. W. BULLARD, H. M. JENNINGS, R. A. LIVINGSTON, A. NONAT, G. W. SCHERER, J. S. SCHWEITZER, K. L. SCRIVENER AND J. J. THOMAS, *Mechanisms of cement hydration*. *Cement and Concrete Research*, 2011, **41**(12), p. 1208-1223.
- [7]. B. JÖNSSON, A. NONAT, C. LABBEZ, B. CABANE AND H. WENNERSTRÖM, *Controlling the Cohesion of Cement Paste*. *Langmuir*, 2005, **21**(20), p. 9211-9221.
- [8]. I. G. RICHARDSON, *The calcium silicate hydrates*. *Cement and Concrete Research*, 2008, **38**(2), p. 137-158.
- [9]. K. L. SCRIVENER, P. JUILLAND AND P. J. M. MONTEIRO, *Advances in understanding hydration of Portland cement*. *Cement and Concrete Research*, 2015, **78**, Part A, p. 38-56.
- [10]. K. L. SCRIVENER AND A. NONAT, *Hydration of cementitious materials, present and future*. *Cement and Concrete Research*, 2011, **41**(7), p. 651-665.
- [11]. R. F. FELDMAN AND P. J. SEREDA, *A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties*. *Matériaux et Construction*, **1**(6), p. 509-520.
- [12]. B. LOTHENBACH AND F. WINNEFELD, *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*. *Cement and Concrete Research*, 2006, **36**(2), p. 209-226.
- [13]. INFOCUMENTS, *Les constituants des bétons et des mortiers*, in *Collection Technique CIMbéton*, CIMbéton, Editor 2005. p. 71.
- [14]. T. MICHELSEN, *Building Materials, Survey*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.

- [15]. INFOCIMENTS. *Infociments - la base documentaire de référence sur les ciments et les bétons*. 2016 [cited 2016; Available from: <http://www.infociments.fr/>].
- [16]. INFOCIMENTS, *L'essentiel*, SFIC, Editor 2015. p. 28.
- [17]. P. COUSSOT AND C. ANCEY, *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*. 1999, 264.
- [18]. S. MUELLER, E. W. LLEWELLIN AND H. M. MADER, *The rheology of suspensions of solid particles*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, **466**(2116), p. 1201-1228.
- [19]. C. BLACHIER, A. JACQUET, M. MOSQUET, L. MICHOT AND C. BARAVIAN, *Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study*. Applied Clay Science, 2014, **87**, p. 87-96.
- [20]. 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, 2011, **41**(12), p. 1279-1288.
- [21]. N. WILLENBACHER AND K. GEORGIEVA, *Rheology of Disperse Systems*, in *Product Design and Engineering*. 2013, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 7-49.
- [22]. J. E. WALLEVIK, *Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown*. Cement and Concrete Research, 2009, **39**(1), p. 14-29.
- [23]. D. H. EVERETT, *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry*. Pure and Applied Chemistry, ed. H. Burrows, R. Weir, and J. Stohner. Vol. 31. 2009, 577-638.
- [24]. I. CANTAT, S. COHEN-ADDAD, F. ELIAS, F. GRANER, R. HÖHLER, O. PITOIS, F. ROUYER AND A. SAINT-JALMES, *Les Mousses : structure et dynamique*. 2010: Belin, 278.
- [25]. J. W. GIBBS, *The collected works of J. W. Gibbs*. 1928, New York.
- [26]. F. CARN, *Intégration entre chimie douce et fluides complexes pour la génèse d'architectures poreuses hiérarchisées : syntèses, caractérisations et application*, in *Ecole Doctorale des Sciences Chimiques* 2006, Université Bordeaux 1.
- [27]. J. A. F. PLATEAU, *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*. Vol. 2. 1873: Gauthier-Villars, 518.
- [28]. A. SAINT-JALMES, *Physical chemistry in foam drainage and coarsening*. Soft Matter, 2006, **2**, p. 836-849.
- [29]. A. SAINT-JALMES AND D. LANGEVIN, *Time evolution of aqueous foams: Drainage and coarsening*. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, **14**(40 SPEC.), p. 9397-9412.

- [30]. J. GOYON, F. BERTRAND, O. PITOIS AND G. OVARLEZ, *Shear induced drainage in foamy yield-stress fluids*. Phys Rev Lett, 2010, **104**(12), p. 128301.
- [31]. B. P. BINKS, *Particles as surfactants—similarities and differences*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, **7**(1–2), p. 21-41.
- [32]. B. P. BINKS AND T. S. HOROZOV, *Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles*. Angew Chem Int Ed Engl, 2005, **44**(24), p. 3722-5.
- [33]. M. B. MEINDERS AND T. VAN VLIET, *The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions*. Adv Colloid Interface Sci, 2004, **108-109**, p. 119-26.
- [34]. D. GEORGIEVA, A. CAGNA AND D. LANGEVIN, *Link between surface elasticity and foam stability*. Soft Matter, 2009, **5**(10), p. 2063-2071.
- [35]. D. GEORGIEVA, V. SCHMITT, F. LEAL-CALDERON AND D. LANGEVIN, *On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability*. Langmuir, 2009, **25**(10), p. 5565-5573.
- [36]. J. W. GIBBS, *The collected works of J. Willard Gibbs*. 1928, New York: Longmans, Green, 2 v.
- [37]. A. STOCCO, W. DRENCKHAN, E. RIO, D. LANGEVIN AND B. P. BINKS, *Particle-stabilised foams: an interfacial study*. Soft Matter, 2009, **5**(11), p. 2215-2222.
- [38]. A. CERVANTES MARTINEZ, E. RIO, G. DELON, A. SAINT-JALMES, D. LANGEVIN AND B. P. BINKS, *On the origin of the remarkable stability of aqueous foams stabilised by nanoparticles: link with microscopic surface properties*. Soft Matter, 2008, **4**(7), p. 1531-1535.
- [39]. A. STOCCO, F. GARCIA-MORENO, I. MANKE, J. BANHART AND D. LANGEVIN, *Particle-stabilised foams: structure and aging*. Soft Matter, 2011, **7**(2), p. 631-637.
- [40]. A. STOCCO, E. RIO, B. P. BINKS AND D. LANGEVIN, *Aqueous foams stabilized solely by particles*. Soft Matter, 2011, **7**(4), p. 1260-1267.
- [41]. U. T. GONZENBACH, A. R. STUDART, E. TERVOORT AND L. J. GAUCKLER, *Ultrastable particle-stabilized foams*. Angew Chem Int Ed Engl, 2006, **45**(21), p. 3526-30.
- [42]. B. P. BINKS, M. KIRKLAND AND J. A. RODRIGUES, *Origin of stabilisation of aqueous foams in nanoparticle-surfactant mixtures*. Soft Matter, 2008, **4**(12), p. 2373-2382.
- [43]. F. CARN, A. COLIN, O. PITOIS, M. VIGNES-ADLER AND R. BACKOV, *Foam drainage in the presence of nanoparticle-surfactant mixtures*. Langmuir, 2009, **25**(14), p. 7847-7856.
- [44]. F. CARN, A. COLIN, O. PITOIS AND R. BACKOV, *Foam drainage study during plateau border mineralisation*. Soft Matter, 2012, **8**, p. 61.
- [45]. S. GUIGNOT, S. FAURE, P., M. VIGNES-ADLER AND O. PITOIS, *Liquid and particles retention in foamed suspensions*. Chemical Engineering Science, 2010, **65**, p. 2579–2585.

- [46]. B. HAFFNER, Y. KHIDAS AND O. PITOIS, *Flow and Jamming of Granular Suspensions in Foams*. *Soft Matter*, 2014, **10**, p. C4SM00049H.
- [47]. L. J. GIBSON AND M. F. ASHBY, *Cellular solids: Structure & properties*, ed. O.P. Press. 1999, 532.
- [48]. F. CARN, A. COLIN, M. F. ACHARD, H. DELEUZE, C. SANCHEZ AND R. BACKOV, *Anatase and Rutile TiO₂ Macrocellular Foams: Air-Liquid Foaming Sol-Gel Process Towards Controlling Cell Sizes, Morphologies, and Topologies*. *Advanced Materials*, 2005, **17**(1), p. 62-66.
- [49]. F. CARN, M. F. ACHARD, O. BABOT, H. DELEUZE, S. RECLUS AND R. BACKOV, *Syntheses and characterization of highly mesoporous crystalline TiO₂ macrocellular foams*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**(35-36), p. 3887-3895.
- [50]. F. CARN, H. SAADAoui, P. MASSÉ, S. RAVAINÉ, B. JULIAN-LOPEZ, C. SANCHEZ, H. DELEUZE, D. R. TALHAM AND R. BACKOV, *Three-dimensional opal-like silica foams*. *Langmuir*, 2006, **22**(12), p. 5469-5475.
- [51]. F. CARN, A. COLIN, M. F. ACHARD, H. DELEUZE, Z. SAADI AND R. BACKOV, *Rational design of macrocellular silica scaffolds obtained by a tunable sol-gel foaming process*. *Advanced Materials*, 2004, **16**(2), p. 140-144.
- [52]. M. DESTRIbATS, B. FAURE, M. BIROT, O. BABOT, V. SCHMITT AND R. BACKOV, *Tailored Silica Macrocellular Foams: Combining Limited Coalescence-Based Pickering Emulsion and Sol-Gel Process*. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**, p. pp. 2642-2654.
- [53]. N. BRUN, S. R. S. PRABAHARAN, C. SURCIN, M. MORCETTE, H. DELEUZE, M. BIROT, O. BABOT, M.-F. ACHARD AND R. BACKOV, *Design of Hierarchical Porous Carbonaceous Foams from a Dual-Template Approach and Their Use as Electrochemical Capacitor and Li Ion Battery Negative Electrodes*. Vol. 116. 2012, Columbus, OH, ETATS-UNIS: American Chemical Society, 14.
- [54]. F. CARN, A. COLIN, M. F. ACHARD, H. DELEUZE, E. SELLIER, M. BIROT AND R. BACKOV, *Inorganic monoliths hierarchically textured via concentrated direct emulsion and micellar templates*. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**(9), p. 1370-1376.
- [55]. F. CARN, N. STEUNOU, J. LIVAGE, A. COLIN AND R. BACKOV, *Tailor-made macroporous vanadium oxide foams*. *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(3), p. 644-649.
- [56]. N. BRUN, S. UNGUREANU, H. DELEUZE AND R. BACKOV, *Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications*. *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**(2), p. 771-788.
- [57]. J. BANHART, *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*. *Progress in Materials Science*, 2001, **46**(6), p. 559-632.
- [58]. S. MANN, S. L. BURKETT, S. A. DAVIS, C. E. FOWLER, N. H. MENDELSON, S. D. SIMS, D. WALSH AND N. T. WHILTON, *Sol-Gel Synthesis of Organized Matter*. *Chemistry of Materials*, 1997, **9**(11), p. 2300-2310.

- [59]. K. NAKANISHI, *Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation*. Journal of Porous Materials, 1997, **4**(2), p. 67-112.
- [60]. A. IMHOF AND D. J. PINE, *Ordered macroporous materials by emulsion templating*. Nature, 1997, **389**(6654), p. 948-951.
- [61]. F. CARN, A. DERRE, W. NERI, O. BABOT, H. DELEUZE AND R. BACKOV, *Shaping zirconium phosphate [small alpha]-Zr(HPO₄)₂·H₂O: from exfoliation to first [small alpha]-ZrP 3D open-cell macrocellular foams*. New Journal of Chemistry, 2005, **29**(10), p. 1346-1350.
- [62]. S. A. BAGSHAW, *Morphosynthesis of macrocellular mesoporous silicate foams*. Chemical Communications, 1999(9), p. 767-768.
- [63]. G. T. CHANDRAPPA, N. STEUNOU AND J. LIVAGE, *Materials chemistry: Macroporous crystalline vanadium oxide foam*. Nature, 2002, **416**(6882), p. 702-702.
- [64]. E. HOFMANN, *Verfahren zur herstellung poröser steine als isolir- und wärmeschutzmittel*, 1889.
- [65]. J. W. AYLSWORTH AND F. L. DYER, *Porous artificial stone and its production*, 1914.
- [66]. C. O. S. FOAMS, *Structural foams*, ed. N.R.C.U.S.P. 892. 1961, Washington, D.C.
- [67]. RUDOLPH C. VALORE, JR., *Cellular Concretes Part 1 Composition and Methods of Preparation*. Journal Proceedings, 1954, **50**(5).
- [68]. RUDOLPH C. VALORE, JR., *Cellular Concretes Part 2 Physical Properties*. Journal Proceedings, 1954, **50**(6).
- [69]. G. RUDNAI, *Lightweight concretes*. 1963, Budapest: Akadémiai Kiadó.
- [70]. A. SHORT AND W. KINNIBURGH, *Lightweight concrete : by Andrew Short and William Kinniburgh : C.R. Books*. 1963.
- [71]. K. RAMAMURTHY, E. K. KUNHANANDAN NAMBIAR AND G. INDU SIVA RANJANI, *A classification of studies on properties of foam concrete*. Cement and Concrete Composites, 2009, **31**(6), p. 388-396.
- [72]. N. NARAYANAN AND K. RAMAMURTHY, *Structure and properties of aerated concrete: a review*. Cement and Concrete Composites, 2000, **22**(5), p. 321-329.
- [73]. Z. PAN, H. LI AND W. LIU, *Preparation and characterization of super low density foamed concrete from Portland cement and admixtures*. Construction and Building Materials, 2014, **72**, p. 256-261.
- [74]. J. JIANG, Z. LU, Y. NIU, J. LI AND Y. ZHANG, *Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement–metakaolin–silica fume blends*. Construction and Building Materials, 2016, **107**, p. 181-190.

- [75]. E. K. K. NAMBIAR AND K. RAMAMURTHY, *Influence of filler type on the properties of foam concrete*. Cement and Concrete Composites, 2006, **28**(5), p. 475-480.
- [76]. S. WEI, C. YIQIANG, Z. YUNSHENG AND M. R. JONES, *Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete*. Construction and Building Materials, 2013, **47**, p. 1278-1291.
- [77]. J. JIANG, Z. LU, Y. NIU, J. LI AND Y. ZHANG, *Study on the preparation and properties of high-porosity foamed concretes based on ordinary Portland cement*. Materials & Design, 2016, **92**, p. 949-959.
- [78]. D. K. PANESAR, *Cellular concrete properties and the effect of synthetic and protein foaming agents*. Construction and Building Materials, 2013, **44**, p. 575-584.
- [79]. E. K. K. NAMBIAR AND K. RAMAMURTHY, *Air - void characterisation of foam concrete*. Cement and Concrete Research, 2007, **37**(2), p. 221-230.
- [80]. X. CHEN, Y. YAN, Y. LIU AND Z. HU, *Utilization of circulating fluidized bed fly ash for the preparation of foam concrete*. Construction and Building Materials, 2014, **54**, p. 137-146.
- [81]. C. KRÄMER, M. SCHAUERTE, T. L. KOWALD AND R. H. F. TRETTIN, *Three-phase-foams for foam concrete application*. Materials Characterization, 2015, **102**, p. 173-179.
- [82]. C. KRÄMER, T. L. KOWALD AND R. H. F. TRETTIN, *Pozzolanic hardened three-phase-foams*. Cement and Concrete Composites, 2015, **62**, p. 44-51.
- [83]. K.-H. YANG AND K.-H. LEE, *Tests on high-performance aerated concrete with a lower density*. Construction and Building Materials, 2015, **74**, p. 109-117.
- [84]. J. SATHYA NARAYANAN AND K. RAMAMURTHY, *Identification of set-accelerator for enhancing the productivity of foam concrete block manufacture*. Construction and Building Materials, 2012, **37**, p. 144-152.
- [85]. V. LAKSHMI, V. G. RESMI, A. RAJU, J. P. DEEPA, T. P. D. RAJAN, C. PAVITHRAN AND B. C. PAI, *Concentration dependent pore morphological tuning of kaolin clay foams using sodium dodecyl sulfate as foaming agent*. Ceramics International, 2015.
- [86]. G. SANG, Y. ZHU, G. YANG AND H. ZHANG, *Preparation and characterization of high porosity cement-based foam material*. Construction and Building Materials, 2015, **91**, p. 133-137.
- [87]. F. K. AKTHAR AND J. R. G. EVANS, *High porosity (> 90%) cementitious foams*. Cement and Concrete Research, 2010, **40**(2), p. 352-358.
- [88]. E. P. KEARSLEY, ed. *The use of foamcrete for affordable development in third world countries: Appropriate concrete technology*. International Conference on Concrete in the Service of Mankind, ed. R.K. Dhir and M.J. McCarthy. 1996: London (UK). 233-243.

- [89]. M. R. JONES AND A. MCCARTHY. *Behaviour and assessment of foamed concrete for construction applications*. in *2005 International Congress - Global Construction: Ultimate Concrete Opportunities*. 2005. Dundee, Scotland.
- [90]. F. KRAUSS JUILLERAT, U. T. GONZENBACH, P. ELSE, A. R. STUDART AND L. J. GAUCKLER, *Microstructural control of self-setting particle-stabilized ceramic foams*. Journal of the American Ceramic Society, 2011, **94**(1), p. 77-83.
- [91]. A. R. STUDART, U. T. GONZENBACH, E. TERVOORT AND L. J. GAUCKLER, *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review*. Journal of the American Ceramic Society, 2006, **89**(6), p. 1771-1789.
- [92]. INFOCUMENTS, *Réduction des émissions de CO₂ : la contribution de l'industrie cimentière*, in *Collection Comprendre le ciment*, SFIC, Editor 2008.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

TABLE DES MATIERES

1. DEFINITION DU SYSTEME	67
1.1. <i>Ciment</i>	67
1.2. <i>Agent moussant</i>	68
2. ETUDE DES COULIS	70
2.1. <i>Formulation</i>	70
2.2. <i>Prise cimentaire et caractère liant</i>	71
2.3. <i>Répartition du tensioactif dans un coulis</i>	73
3. ETUDE DES MOUSSES CIMENTAIRES	74
3.1. <i>Formulation</i>	74
3.2. <i>Caractérisation</i>	75
4. ETUDE DES FILMS	76
5. AUTRES TECHNIQUES DE CARACTERISATION UTILISEES	79
5.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	79
5.2. <i>Diffusion dynamique de la lumière (DLS)</i>	80
5.3. <i>Diffractométrie de rayons X (DRX)</i>	81
5.4. <i>Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)</i>	82

Comme décrit dans le CHAPITRE 1, les mousses minérales cimentaires sont des matériaux complexes et réactifs. Leur stabilité est un paramètre clé, qu'il est nécessaire d'étudier afin d'en comprendre les mécanismes. Pour ce faire, notre démarche a été de considérer les interactions entre les éléments issus de la partie minérale et les molécules organiques ajoutées (tensioactif) et d'étudier l'influence de ces interactions sur la stabilité des mousses cimentaires. Afin de mettre en évidence les mécanismes essentiels mis en jeu dans la stabilisation des mousses cimentaires et de découpler la contribution des différents composés, nous avons décidé d'étudier un système réactif en partie simplifié, mais représentatif des matériaux réels, à trois échelles : le coulis, la mousse et le film. Les composés utilisés lors de notre étude seront décrits dans la première partie de ce chapitre. Ensuite, nous développerons les procédés de formulations utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisation spécifiques aux trois échelles étudiées.

1. Définition du système

1.1. Ciment

Afin d'étudier un système simplifié, mais représentatif des matériaux à base de ciment utilisés pour l'isolation thermique des bâtiments, nous avons choisi pour la partie minérale un ciment Portland ordinaire. Ce ciment, dit « du Havre » par rapport à sa provenance et dont la notation en classification normalisée des ciments est CEM I 52.5 N CE CP2 NF, est donc :

- CEM I : un ciment Portland, comprenant au moins 95 % de clinker
- 52.5 N : de résistance à la compression à 2 jours ≥ 20 MPa, à 28 jours $\geq 52,5$ MPa
- CE : conforme aux réglementations européennes en matière de santé, de sécurité et de respect de l'environnement
- CP2 : à teneur en sulfure limitée
- NF : et de composition et performances conformes à la norme française.

Le ciment sélectionné contient donc moins de 5% de constituants secondaires, ce qui permet de former une mousse minérale dont la partie solide est la plus simple et la mieux définie possible, tout en étant réactive et donc proche du matériau réel. L'analyse granulométrique du ciment utilisé est présentée à la Figure 2-1.

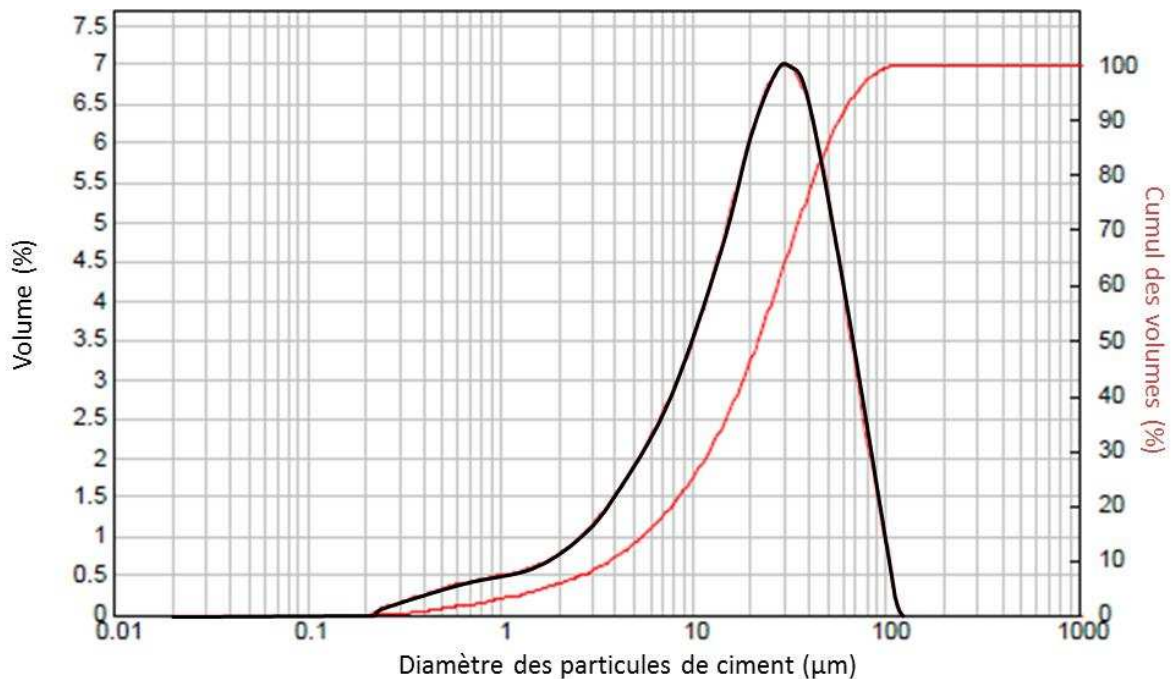


Figure 2-1 : Analyse granulométrique du ciment. Mesure effectuée en granulométrie laser.

1.2. Agent moussant

Comme décrit dans le CHAPITRE I, les agents moussants permettent de former et de stabiliser des bulles d'air à l'intérieur d'un coulis cimentaire. Cependant, les molécules utilisées pour stabiliser la mousse sont susceptibles d'interagir avec la partie minérale du système et de perturber différentes propriétés du coulis et de la mousse cimentaire, telles que la prise, la rhéologie ou la stabilité. Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser comme stabilisant un tensioactif organique anionique, car il s'agit d'une catégorie d'agent moussant utilisé par l'entreprise LafargeHolcim pour formuler des mousses cimentaires, mais avec laquelle certaines formulations rencontrent des problèmes de stabilité. Cependant, l'agent moussant principal utilisé par LafargeHolcim est formulé à partir d'un mélange assez mal défini d'alkyl éther sulfate (AES) – majoritairement en C10 et C12 – d'un nombre de motifs éthoxy ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$) variable – en moyenne entre 6 et 7 – et d'impuretés/additifs – entre 10 et 20 % massique. Dans un souci de simplification, nous avons décidé d'utiliser un tensioactif anionique dont la structure est assez proche de l'agent moussant utilisé par LafargeHolcim, mais qui est mieux définie que celle du mélange d'AES et qui permet un dosage facile du tensioactif. En effet, de manière à étudier spécifiquement les interactions entre l'agent moussant et les éléments issus de la partie minérale, nous avons choisi un tensioactif pouvant être dosé par spectroscopie UV-visible : le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) (Figure 2-2) provenant de SIGMA-ALDRICH. Il s'agit d'un tensioactif anionique, monocaténaire et présentant un cycle aromatique qui confère à la molécule la propriété d'absorber dans l'UV.

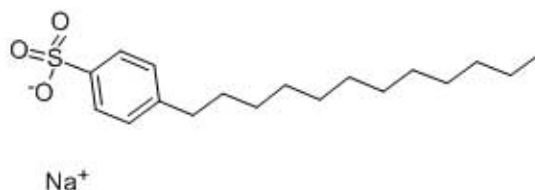


Figure 2-2 : Représentation de la molécule de SDBS, dissociée dans l'eau.

Le spectre UV-visible du SDBS, représenté à la Figure 2-3, révèle une forte bande d'absorption vers 225 nm (pointillés) et une bande plus faible vers 260 nm. C'est grâce à l'intensité de la première bande que l'on peut déterminer la concentration en tensioactif dans la solution analysée. Nous décrirons dans les parties suivantes le protocole utilisé pour préparer et analyser les échantillons.

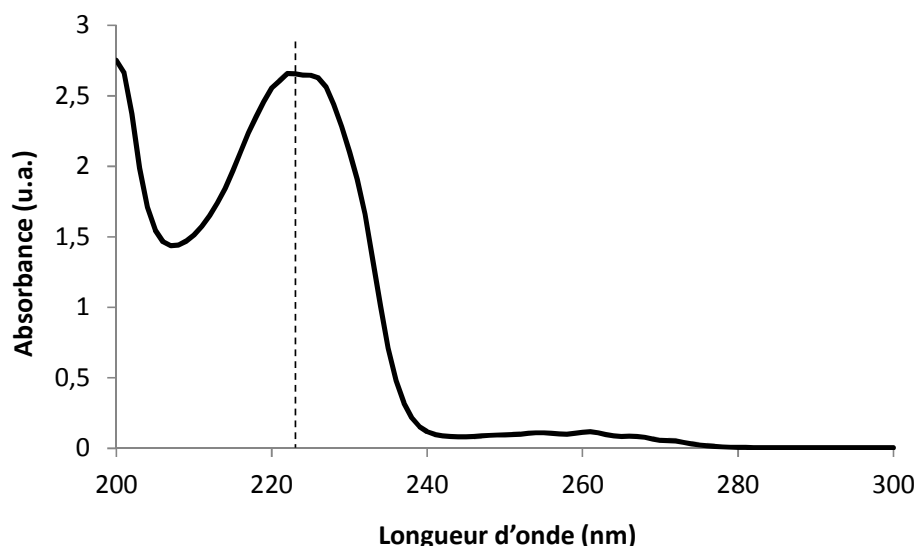


Figure 2-3 : Spectre d'absorption UV-visible du SDBS

Le SDBS a donc été choisi comme tensioactif, dans un premier temps pour sa ressemblance structurale avec le produit utilisé à LafargeHolcim et pour lequel certaines formulations présentent des problèmes de stabilité. Il est, tout comme l'AES : anionique, monocaténaire, de chaîne hydrocarbonée en C12 et sa tête polaire présente une fonction contenant un groupe SO_3^- . Dans un second temps, nous avons sélectionné le SDBS pour avoir accès facilement à la quantité de tensioactif libre dans le milieu et donc, par comparaison avec ce qui a été introduit initialement, à la quantité de molécules ayant réagi/interagi avec la partie minérale. Il n'a donc pas été choisi pour ses propriétés d'agent moussant, mais pour établir un modèle pour la compréhension du phénomène de déstabilisation des mousses minérales formulées par LafargeHolcim.

Nous allons désormais détailler les protocoles de formulation et les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

2. Etude des coulis

Afin d'étudier les interactions spécifiques entre la partie minérale et la partie organique dans une mousse cimentaire, nous avons étudié l'effet du tensioactif sur les propriétés physico-chimiques des coulis.

2.1. Formulation

Les coulis cimentaires sont constitués de ciment, d'eau et de tensioactif. Pour les formuler, nous fixons d'abord le pourcentage massique en ciment ($\%m(ciment)$), défini par l'équation 2-1 :

$$\%m(ciment) = \frac{m(ciment)}{m(coulis)} \quad 2-1$$

avec $m(ciment)$ la masse de ciment et $m(coulis)$ la masse totale d'échantillon, définie par l'équation 2-2 :

$$\begin{aligned} m(coulis) &= m(ciment) + m(eau) + m(solution\ SDBS) \\ &= m(ciment) + m(phase\ aqueuse) \end{aligned} \quad 2-2$$

où $m(eau)$ est la masse d'eau et $m(solution\ SDBS)$ la masse de solution de SDBS ajoutée à l'eau pour obtenir une phase aqueuse de masse $m(phase\ aqueuse)$ et de concentration en SDBS ($[SDBS]_i$). La quantité de SDBS introduite peut donc être exprimée à travers la concentration en SDBS dans la phase aqueuse ($[SDBS]_i$) ou par le nombre de moles de SDBS introduite par masse de ciment ($n(SDBS)_i/m(ciment)$), défini par l'équation 2-3 :

$$n(SDBS)_i/m(ciment) = \frac{[SDBS]_i \times V(phase\ aqueuse)}{m(ciment)} \quad 2-3$$

avec $V(phase\ aqueuse)$ le volume de phase aqueuse ajoutée au ciment. Une fois le pourcentage massique en ciment et la concentration en SDBS déterminés, le coulis est formulé en ajoutant d'abord le ciment, puis l'eau et enfin la solution de SDBS. Le tout est d'abord mélangé à la spatule de manière à obtenir une suspension macroscopiquement homogène, puis au mélangeur de laboratoire Rayneri Turbotest de chez VMI avec une pale défloculante (Figure 2-4) à 700 tours par minute pendant 10 minutes, afin de défloculer les grains de ciment.



Figure 2-4 : Pâle défloculante utilisée pour malaxer les coulis cimentaires.

Ensuite, selon les caractérisations effectuées, le coulis est conservé et traité de différentes manières, que nous décrirons en partie dans les paragraphes suivants.

2.2. Prise cimentaire et caractère liant

Nous avons étudié, pour différents pourcentages massiques en ciment, l'influence de la quantité de SDBS introduite sur la cinétique de prise du ciment et sur l'état de durcissement du coulis après différents temps d'hydratation. Nous allons décrire les protocoles utilisés pour effectuer ces caractérisations.

2.2.1. Cinétique de la réaction d'hydratation

Dans la PARTIE 1.3 du CHAPITRE 1, nous avons évoqué le caractère exothermique de la réaction d'hydratation du ciment. Il est donc possible, grâce au suivi temporel de la chaleur dégagée par un coulis, d'étudier la cinétique d'hydratation. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un thermocouple de type K. Le thermocouple est plongé dans le coulis, en prenant soin de protéger les soudures grâce à une vis percée en métal. Le coulis est placé dans une boîte en polystyrène, afin d'isoler l'échantillon du milieu extérieur. La boîte est percée de manière à faire passer le fil qui relie le thermocouple au multimètre de type Keithley2000 qui se trouve à l'extérieur de la boîte. Le multimètre, qui converti la tension mesurée par le thermocouple en température, est branché à un ordinateur permettant d'enregistrer l'évolution de la température au sein du coulis en fonction du temps grâce à un programme développé sous LabWindows. Le montage est schématisé à la Figure 2-5.a et le type de courbe obtenu est représenté à la Figure 2-5.b. Grâce à l'évolution temporelle de la température au sein du coulis, il est possible de déterminer le temps de début de prise ($t_{début\ prise}$), qui est défini par l'intersection

entre la tangente de la première décroissance de la température et celle de la phase ascendante du pic d'hydratation.

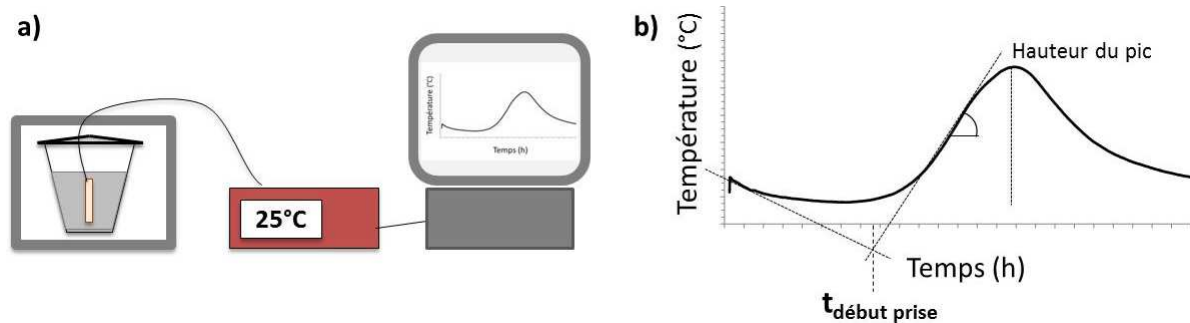


Figure 2-5 : a) Montage b) Allure de l'évolution de la température au sein d'un coulis cimentaire et détermination du temps de début d'hydratation.

Par ailleurs, la hauteur et la pente du pic d'hydratation donne une information sur le durcissement du coulis. En effet, si le dégagement de chaleur est faible, alors la réaction d'hydratation est en partie inhibée : les constituants responsables de la prise ne se sont pas formés en quantité suffisante, donc le coulis perd de son caractère liant. La technique que nous avons utilisée pour définir le caractère liant d'un coulis est décrite dans le paragraphe suivant.

2.2.1. Caractère liant du ciment

Afin d'apporter des informations sur l'influence du tensioactif sur le caractère liant d'un coulis cimentaire, nous avons caractérisé l'état macroscopique du coulis après différents temps d'hydratation. Pour ce faire, nous stoppons l'hydratation des coulis par congélation à -80°C pendant une nuit, après différents temps de contact entre le ciment et l'eau. Ensuite, l'eau n'ayant pas réagi avec le ciment est retirée de l'échantillon par lyophilisation, c'est-à-dire dessiccation par sublimation. Le coulis, préalablement congelé est donc maintenu à une température de -80°C à l'aide d'un condenseur et maintenu à basse pression (environ 0,002 mbar) à l'aide d'une pompe pendant 24 h, dans la chambre de dessiccation d'un lyophilisateur Alpha 2-4 LDplus de chez Christ. A la suite de ce procédé, nous obtenons soit :

- une poudre
- un bloc durci et de la poudre
- un matériau en un seul bloc (monolithe)

Nous considérons que, si le matériau est en un seul bloc, alors la réaction d'hydratation a permis la prise du ciment. Si l'échantillon est un mélange de poudre et d'un bloc durci, alors la prise du ciment a débuté, mais le temps d'hydratation n'a pas été suffisant pour obtenir un monolithe. Enfin, si le coulis est sous forme de poudre après un temps

d'hydratation $t_{hydratation}$, alors soit la réaction d'hydratation n'a pas encore eu lieu, soit elle n'a pas été suffisamment avancée pour conférer au ciment son caractère liant. C'est en combinant les résultats sur l'évolution temporelle de la température au sein d'un coulis et son aspect après différents temps d'hydratation que nous pouvons déterminer si nous sommes dans le premier cas, ou dans le second.

2.3. Répartition du tensioactif dans un coulis

Afin de quantifier l'interaction entre le tensioactif et la partie minérale dans les coulis, nous avons étudié l'évolution de la quantité de SDBS qui n'est plus disponible dans la solution interstitielle en fonction de la quantité qui a été introduite.

Pour ce faire, nous formulons un coulis de 200 g selon le protocole décrit dans la PARTIE 2.1. Ensuite, transférons le coulis dans quatre tubes à fond coniques de 50 mL. Après 30 minutes de contact entre le tensioactif et le ciment, les tubes sont centrifugés à 10000 tours par minute pendant 5 minutes à l'aide d'une centrifugeuse Sorvall RC6+ de chez Thermo scientific. Ensuite, les surnageants sont récupérés à l'aide d'une seringue, puis centrifugés une deuxième fois à la même vitesse pendant 30 minutes, afin de retirer les derniers grains de ciment en suspension dans le liquide. Le surnageant des quatre tubes est récupéré et conservé dans un même pilulier. Enfin, l'absorbance de l'échantillon est mesurée entre 190 et 300 nm dans une cuve en quartz, à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 950 UV/Vis/NIR de chez Perkin Elmer. Le SDBS en solution est dosé en convertissant l'absorbance de la bande caractéristique du SDBS située à 223 nm (Figure 2-3) en concentration $[SDBS]_{dosé}$ (exprimée en mol/L) grâce à la loi de Beer-Lambert et à la droite d'étalonnage en Figure 2-6. Le schéma du protocole est présenté à la Figure 2-7.

Notons que, lorsque la solution est trop concentrée en tensioactif pour les limites de détection de l'appareil (au-delà de 2.10^{-4} mol/L), la solution de SDBS est diluée avant d'être analysée. Le facteur de dilution utilisé permet de retrouver la concentration en SDBS de la solution avant dilution. Par ailleurs, cette méthode de dosage a été utilisée pour d'autres systèmes que des coulis cimentaires contenant du SDBS. Le protocole d'analyse est le même, seul le mode de préparation varie, et sera décrit, le cas échéant, dans la partie résultat concernée.

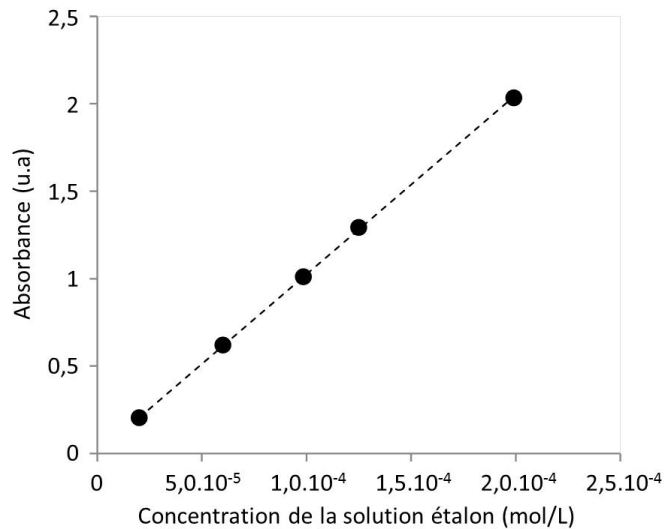


Figure 2-6 : Droite d'étalonnage pour le dosage du SDBS.

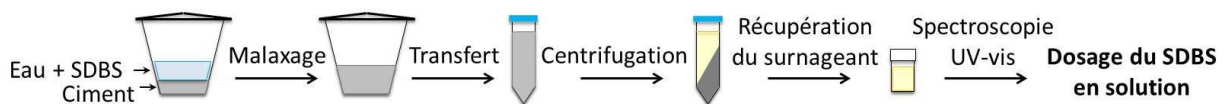


Figure 2-7 : Représentation schématique du protocole de préparation des SDBS/coulis cimentaire pour le dosage du SDBS en solution (sans la 2^{ème} centrifugation).

3. Etude des mousses cimentaires

3.1. Formulation

Les mousses cimentaires sont formulées par incorporation mécanique d'air en mélangeant une mousse aqueuse de SDBS au coulis, de manière à employer un procédé proche de celui qui est utilisé en laboratoire et à l'échelle pilote par LafargeHolcim. Afin d'utiliser un procédé facile à mettre en œuvre, le coulis est formulé selon le protocole décrit à la PARTIE 2.1, la mousse aqueuse est obtenue en foisonnant une solution de SDBS avec un batteur de cuisine SEB Powermix à la puissance 5 et les deux sont mélangés à la spatule. Pour toutes les mousses cimentaires formulées, le pourcentage massique en ciment ($\%m(ciment)$) du coulis est fixé à 76 %, de manière à pouvoir incorporer une grande quantité de mousse aqueuse tout en obtenant une mousse cimentaire suffisamment concentrée en particules de ciment. Le pourcentage massique en ciment de la mousse cimentaire est lui aussi fixé et égal à 45 % afin de ne faire varier que la quantité de SDBS introduite. La mousse aqueuse est obtenue à partir d'une solution de SDBS d'une concentration constante, de manière à ce que la masse volumique et la taille de bulle de la mousse aqueuse incorporée au coulis ne varie pas. La concentration de la

solution moussante est égale à la CMC, car cette concentration permet d'obtenir une mousse aqueuse, tout en introduisant peu de tensioactif. La concentration en SDBS de la mousse cimentaire est donc ajustée en ajoutant quelques gouttes d'une solution concentrée de SDBS. Ce protocole est appelé « protocole CRPP » et est représenté schématiquement à la Figure 2-8.

Notons que, ponctuellement, d'autres protocoles de préparation ont été utilisés. Ils seront alors spécifiquement détaillés dans la partie résultat concernée.

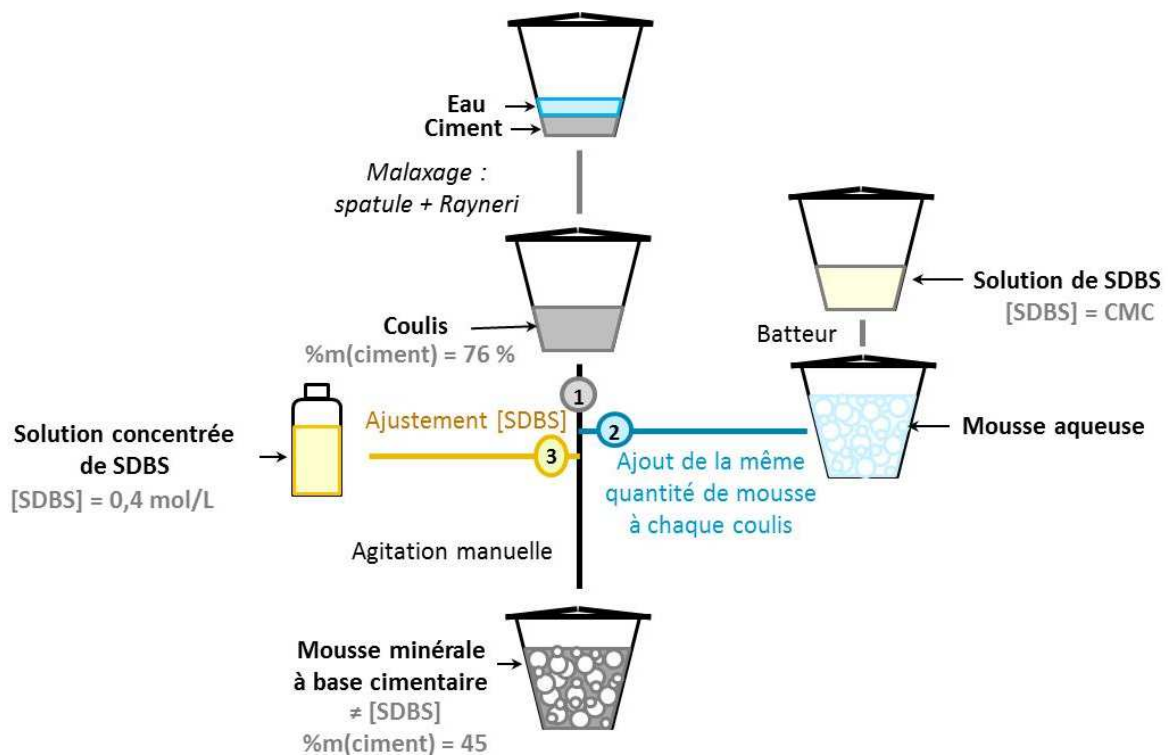


Figure 2-8 : Représentation schématique du protocole de formulation des mousses cimentaires : protocole CRPP.

3.2. Caractérisation

3.2.1. Masse volumique et taux de foisonnement

La masse volumique apparente de la mousse cimentaire ρ_{MC} est définie par la relation suivante :

$$\rho_{MC} = \frac{m_{MC}}{V_{MC}} \quad 2-4$$

avec m_{MC} la masse totale de l'échantillon et V_{MC} son volume. Elle est déterminée en pesant un volume donné (130 mL) de mousse cimentaire dans un bécher. La fraction en air de la mousse est définie par :

$$\phi_{air} = 1 - \frac{1}{\tau} \quad 2-5$$

avec τ le taux de foisonnement de la mousse, lui-même défini par :

$$\tau = \frac{V_{MC}}{V(coulis)_{\%C=45}} \quad 2-6$$

avec $V(coulis)_{\%C=45}$ le volume d'un coulis à 45 % massique en ciment contenant la même quantité de SDBS que la mousse cimentaire de volume V_{MC} . Le taux de foisonnement est déterminé en mesurant le volume de mousse cimentaire produite.

3.2.2. Diamètre et aspect des bulles

Afin de déterminer la taille des bulles et de qualifier leur aspect, nous observons la surface des mousses cimentaires par stéréomicroscopie, avec une loupe binoculaire Olympus SZC12. Les clichés sont pris à l'aide un appareil photo Canon. La taille des bulles été obtenue par traitement d'images avec le logiciel ImageJ. Le diamètre d'au moins une cinquantaine de bulles est mesuré afin de déterminer le diamètre moyen en volume, noté D_{MC} et défini par :

$$D_{MC} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad 2-7$$

avec n_i le nombre de bulles de diamètre d_i . De plus, l'observation des bulles permet de qualifier leur aspect selon un critère : la présence ou non de grains de ciment. Si les films sont transparents, alors les bulles sont dites « dépourvues de grains de ciment », si les films sont opaques, alors les bulles sont dites « recouvertes de grains de ciment ».

4. Etude des films

L'étude de films tirés à partir de coulis cimentaires contenant du SDBS permet de déterminer l'influence du tensioactif sur la stabilité des interfaces eau/air dans les mousses cimentaires à l'échelle d'un film. De plus, cela permet de se dispenser de l'influence de la prise cimentaire (PARTIE 1.3 du CHAPITRE 1). Nous allons présenter dans cette partie le montage et le protocole de tirage de films.

Un cadre carré en résine acrylique de dimensions intérieures 15*15 mm, à l'extrémité basse ouverte (Figure 2-9.a), est suspendu au-dessus d'un récipient contenant un coulis cimentaire préalablement formulé, aussi appelé « réservoir » (Figure 2-9.b). Ce récipient est déposé sur une platine motorisée verticale (Figure 2-9.c) dotée d'un moteur pas-à-pas, dont la position et la vitesse de déplacement sont contrôlés *via* un logiciel. D'un côté du cadre est placée une caméra (Figure 2-9.d), de l'autre une source de lumière LED (Figure 2-9.e). On contrôle donc la hauteur du récipient contenant le coulis. Pour réaliser les tirages de film, nous préparons d'abord le coulis, qui est ensuite placé sur la platine de manière à ce que le cadre ne touche pas les bords du récipient lorsque celui-ci remontera. La position initiale de la platine est assez basse pour que le haut du réservoir soit à quelques centimètres en dessous du cadre (Figure 2-10.a), puis elle est déplacée verticalement jusqu'à ce que le cadre plonge entièrement dans le coulis (Figure 2-10.b). Ensuite, la platine est descendue avec une vitesse v_{tirage} (Figure 2-10.c) jusqu'à la limite basse du cadre, en veillant à ce que le film soit relié au réservoir (Figure 2-10.d). Cette étape se fait moins de dix secondes après avoir fait remonter le réservoir jusqu'en haut du cadre, afin de limiter la sédimentation des grains de ciment dans le coulis avant la mise en forme du film. Les tirages sont observés par transmission grâce à une caméra IDS UI équipée d'un objectif avec une bague allonge et enregistrés grâce au logiciel μ Eye, puis traités avec ImageJ. Au moins 10 films sont tirés pour chaque formulation. Les coulis sont agités à la spatule entre chaque tirage, afin d'homogénéiser la suspension et de garantir la reproductibilité des résultats.

Un des paramètres essentiels que nous avons étudié est le temps de vie des films (t_{vie}). Ce temps est défini par la durée pendant laquelle le film est stable (*i.e* qu'il ne casse pas), à partir du moment où le haut du réservoir atteint le bas du cadre.

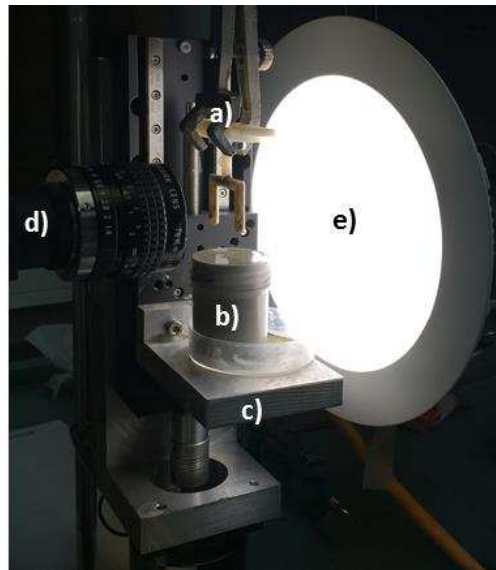


Figure 2-9 : Photographie du montage de tirage de film (ILM) : a) cadre, b) réservoir de coulis, c) platine, d) caméra et e) source de lumière.

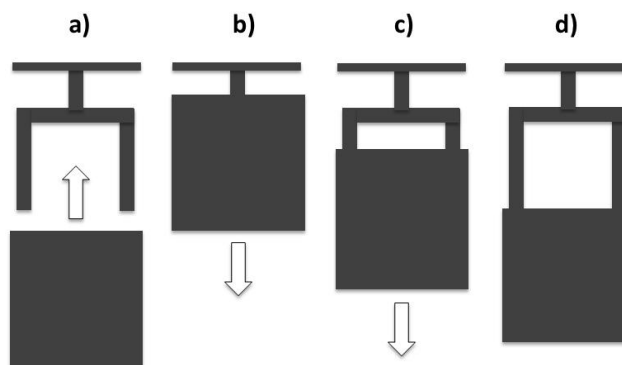


Figure 2-10 : Schéma de l'expérience : a) Le récipient contenant le coulis monte vers le cadre b) jusqu'à être complètement immergé, puis c) la platine descend à une vitesse v_{tirage} d) jusqu'en bas du cadre qui reste en contact avec le coulis.

Nous avons tout d'abord déterminé le protocole de formulation des coulis cimentaires et la vitesse de tirage du film (v_{tirage}) en étudiant l'influence du moment où le tensioactif est ajouté au coulis et de la vitesse de tirage sur le temps de vie des films (t_{vie}). Pour ce faire, nous avons, pour une formulation donnée ($\%m(ciment) = 45\%$ et $[SDBS]_i = CMC$), ajouté le SDBS directement après la mise en contact de l'eau et du ciment – comme lors du dosage SDBS dans les coulis cimentaires – ou 30 minutes après la mise en contact de l'eau et du ciment – comme lors de la formulation des mousses cimentaires. Nous avons ensuite tiré des films à partir de ces deux formulations à différentes vitesses de tirage. Les résultats sont présentés à la Figure 2-11.

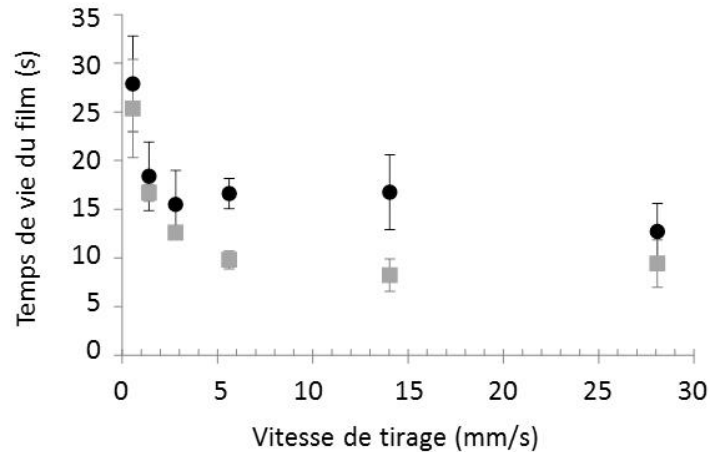


Figure 2-11 : Temps de vie du film en fonction de la vitesse de tirage pour un coulis de $\%m(\text{ciment}) = 45$ et $[SDBS]_i = \text{CMC}$, où le tensioactif a été ajouté juste après la mise en contact du ciment et de l'eau (ronds noirs) et après 30 minutes (carrés gris).

Tout d'abord, nous remarquons que le temps de vie des films diminue avec la vitesse de tirage, jusqu'à environ 10 mm/s. La stabilité des films n'est donc plus influencée par v_{tirage} lorsque celle-ci est très rapide (formation du film en 1 seconde ou moins). Par ailleurs, les temps de vie des films tirés à partir de coulis où le tensioactif a été ajouté juste après la mise en contact du ciment et de l'eau sont globalement supérieurs, même s'il y a peu de différence pour les vitesses de tirage très faibles et très rapides. Nous avons donc choisi de formuler les coulis en ajoutant le SDBS directement après la mise en contact de l'eau et du ciment, c'est-à-dire de la même manière que lors de l'étude des coulis (2.1).

Notons que, des films ont également été tirés à partir d'autres systèmes que des coulis contenant du SDBS. Le montage est exactement le même, seul le mode de préparation varie et sera, le cas échéant, décrit dans la partie résultat concernée.

5. Autres techniques de caractérisation utilisées

5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation basée sur l'interaction entre la matière et les électrons. Un faisceau d'électrons, appelés électrons primaires, est projeté sur l'échantillon à analyser. Au contact de la matière, les électrons subissent soit une collision inélastique menant à l'éjection d'électrons de conduction appelés « électrons secondaires », d'électrons Auger, de photons X, de photons visibles et à l'absorption d'une partie des électrons incidents par la matière ; soit

une collision élastique (électrons rétrodiffusés). La collecte par le détecteur des électrons rétrodiffusés permet d'établir un contraste atomique (plus un atome est lourd, plus il renvoie d'électrons rétrodiffusés) et celle des électrons secondaires permet d'établir la topographie de l'échantillon, pour enfin obtenir une image de la surface de l'échantillon observé.

Avant l'observation, les échantillons sont tout d'abord séchés à l'air ou lyophilisés, puis la surface est métallisée avec un mélange or/palladium afin de rendre l'échantillon conducteur et permettre ainsi la circulation des électrons. Ensuite, l'échantillon est collé sur un adhésif double-face en graphite, lui-même collé sur un porte échantillon métallique. La hauteur maximale de l'échantillon est contrôlée afin que le détecteur soit assez près de l'échantillon, sans le coller ($0,5 < d < 2\text{mm}$), puis le porte échantillon est placé dans la machine (TM-1000 Hitachi), en s'assurant qu'il soit bien centré par rapport au faisceau d'électrons. Le sas est fermé et le microscope mis sous vide. Une fois le vide fait, l'observation peut commencer.

5.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La diffusion dynamique de la lumière s'appuie sur la mobilité Brownienne des particules dispersées dans un solvant de viscosité connue pour calculer leur rayon hydrodynamique R_h . Considérons une suspension de particules sphériques, sans interactions, dont la taille est suffisamment petite pour qu'elles soient soumises au mouvement Brownien. Les particules se déplacent au cours du temps dans la phase dispersante, entraînant des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée I_{diff} mesurée par un photo-détecteur à angle θ_{diff} au cours du temps. Il est possible de relier l'intensité de la lumière diffusée par les particules à un instant t et à un instant $t + \tau$ grâce à une fonction d'autocorrélation $C(\tau)$. Cette fonction décroît exponentiellement et est définie, pour un système monodisperse, par :

$$C(\tau) = e^{-2Dq^2\tau} \quad 2-8$$

avec D le coefficient de diffusion des particules et q le vecteur de diffusion, lui-même défini par :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta_{diff}}{2} \quad 2-9$$

avec n l'indice de réfraction de milieu et λ la longueur d'onde dans le vide du rayon incident. D'après l'équation 2-11 de la fonction d'autocorrélation, celle-ci décroît selon

une constante τ_c qui est le temps caractéristique (ou « temps de relaxation ») de la particule, défini par :

$$\tau_c = \frac{1}{2Dq^2} \quad 2-10$$

Ce temps est plus ou moins grand selon la taille de la particule R_h , la viscosité du solvant η et la température T (puisque c'est l'agitation thermique qui est responsable du mouvement Brownien). Nous pouvons donc relier le coefficient de diffusion D de la particule, mesuré à l'aide de la fonction d'autocorrelation, à sa taille, grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R_h} \quad 2-11$$

avec k_b la constante de Boltzmann. Dans cette étude, les mesures de taille par diffusion dynamique de la lumière ont été effectuées avec un granulomètre laser de la gamme VASCO de chez Cordouan. Les tailles exprimées sont les diamètres moyens en volume obtenus grâce à « l'algorithme des cumulants » dans le logiciel NanoQ, qui correspond à la fonction de corrélation pour les systèmes monodisperses (équation 2-11). Les mesures ont été faites après avoir laissé les systèmes s'équilibrer au moins 6 h. Ainsi, lorsque les échantillons sédimentent, les différentes phases sont analysées séparément.

5.3. Diffraction de rayons X (DRX)

La DRX est une technique reposant sur l'interaction entre le rayonnement X et les nuages électroniques des atomes qui constituent la matière qu'il traverse. Les électrons des atomes frappés par le rayonnement passent dans un état d'énergie excité, puis reviennent à leur état fondamental en libérant de l'énergie sous forme de rayonnement. Le rayonnement produit par ce phénomène, appelé diffusion, a un module identique au rayonnement incident dans le cas d'une diffusion élastique, c'est-à-dire sans transfert d'énergie. Cependant, le rayonnement diffusé n'a pas la même direction que le rayonnement incident. Il est donc diffusé avec un angle θ_{diff} , qui est relié par l'équation 2-12 à la longueur d'onde du rayon incident λ et au vecteur d'onde de diffusion q , qui est la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé (notons que $\theta_{diff} = 2\theta$).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad 2-12$$

Les mesures de DRX ont été réalisées sur le montage RX conçu au CRPP. Le faisceau de longueur d'onde λ égale à 1,5418 Å, soit d'énergie 8 keV, est délivré par un

générateur RIGAKU MicroMax 007HF à anode rotative en cuivre, couplé à un miroir confocal Osmic Max-Flux. Une ligne de collimation permet de définir la taille et la qualité du faisceau incident envoyé sur l'échantillon. La figure de diffraction est recueillie par un détecteur Mar345 de MARRESEARCH placé à une distance D de l'échantillon, comprise entre 149 et 181 mm lors de nos expérimentations. Son diamètre (345 mm) permet d'atteindre une gamme de vecteur d'onde q allant de $0,6 \text{ nm}^{-1}$ à 30 nm^{-1} (soit un angle 2θ allant de $0,8^\circ$ à 49°). L'image est traitée par Fit2D, un logiciel de l'ESRF, pour obtenir l'intensité diffusée $I(q)$, en unités arbitraires, en fonction du module du vecteur d'onde de diffusion q ou de 2θ . Pour chaque échantillon, le spectre d'un capillaire vide (pour un échantillon liquide ou une poudre qui diffracte peu) ou d'un scotch vierge (pour un coulis cimentaire broyé après la prise) est utilisé pour déduire le bruit de fond, dû à la diffusion parasite du support.

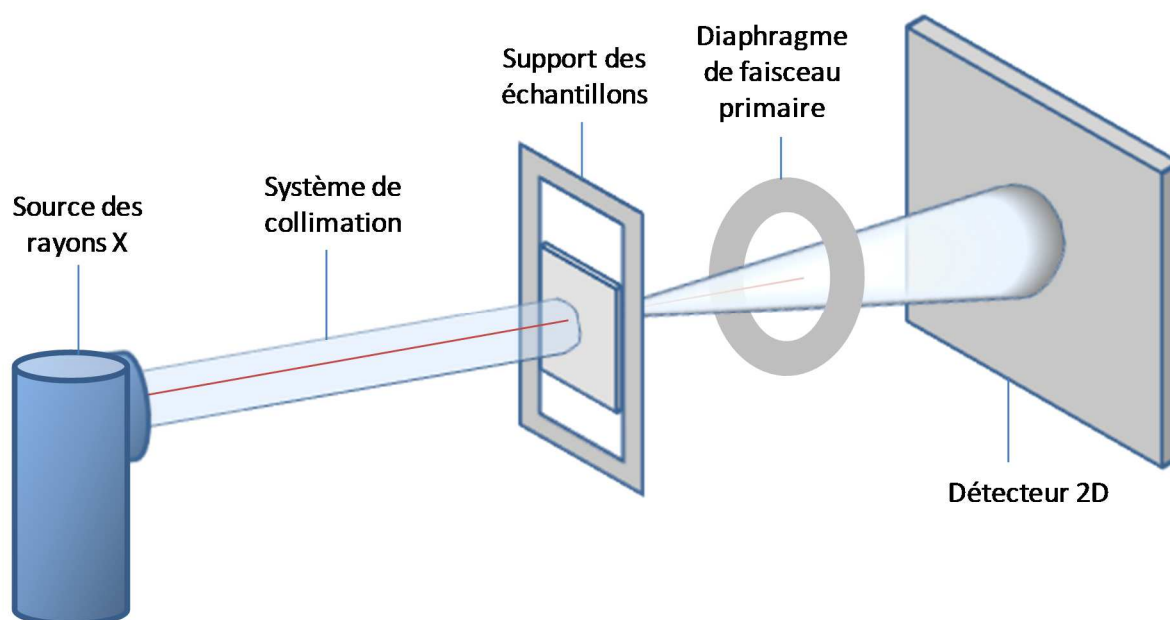


Figure 2-12 : Schéma du montage de diffraction des rayons X.

5.4. Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Les coulis dont les surnageants ont été analysés par ICP ont été préparés selon le protocole décrit dans la PARTIE 2.3 de ce chapitre, en réduisant cependant le temps de malaxage à 5 minutes et en faisant varier le temps de contact entre le ciment et le tensioactif (10 minutes ou 1 heure). Ensuite, les solutions ont été envoyées à LCR pour analyse. Les mesures des concentrations élémentaires en calcium et sodium étudiées dans le CHAPITRE 5 ont été faites à l'aide d'un spectromètre ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) VISTA-PRO de Varian. Avant d'être analysés, les

échantillons sont dilués et acidifiés à hauteur de 4 % en volume avec de l'acide chlorhydrique de qualité analytique. Ce traitement a pour but d'éviter la réaction des ions calcium avec les ions carbonate issus de la dissolution de gaz carbonique lors du stockage des échantillons à l'air libre. Les calibrations sont effectuées par reconstitution de matrices des échantillons dilués à partir de solutions commerciales. L'échantillon est ensuite nébulisé, c'est-à-dire transformé en aérosol, avant d'être filtré pour ne garder que les gouttes les plus fines. Ensuite, l'échantillon, sous forme de fines gouttelettes, est introduit dans une chambre dans laquelle se trouve une torche à plasma. Une fois dans le plasma, l'échantillon subit différents processus :

- désolvatation
- vaporisation
- dissociation et atomisation
- ionisation et excitation.

Ensuite, les éléments ionisés sont désexcités, provoquant ainsi l'émission des photons avec une énergie caractéristique des éléments présents dans l'échantillon. Enfin, l'aire du pic d'émission pour la raie caractéristique de l'élément d'intérêt (dans notre cas, Ca et Na) est mesurée et comparée à la courbe de calibration de concentration élémentaire connue, afin de déduire la concentration de l'élément considéré dans l'échantillon.

Chapitre 3

Mise en évidence du rôle du tensioactif sur la stabilité macroscopique de la mousse cimentaire

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	87
2. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SDBS INTRODUITE SUR LA STABILITE DE LA MOUSSE CIMENTAIRE	87
3. INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SDBS INTRODUITE SUR LA COUVERTURE DES BULLES DANS UNE MOUSSE CIMENTAIRE.....	89
4. INFLUENCE DU PROCEDE SUR LES PHENOMENES OBSERVES	90
5. CONCLUSION.....	92

1. Introduction

Nous avons vu précédemment l'importance de l'étude de la stabilité des mousses cimentaires et avons sélectionné, pour en comprendre les mécanismes, un système réactif modèle en utilisant un tensioactif anionique dosable par spectroscopie UV-visible à la place d'un mélange complexe de tensioactifs. Avant de commencer l'étude approfondie des interactions ayant lieu dans le système hybride organo-minéral SDBS/eau/ciment, nous avons observé macroscopiquement l'effet de la quantité de tensioactif sur la stabilité et l'aspect des mousses cimentaires. Nous avons tout d'abord formulé les mousses cimentaires en utilisant le protocole de fabrication à l'échelle du laboratoire décrit dans la PARTIE 3 du CHAPITRE 2, puis en variant la technique de mélange du coulis et de la mousse aqueuse et enfin en utilisant le protocole de fabrication à l'échelle pilote. Dans la suite de ce chapitre, nous exprimerons la quantité de tensioactif introduite dans les mousses cimentaires par le rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$, avec $n(SDBS)_i$ le nombre de moles de SDBS introduit au total et $m(ciment)$ la masse de ciment dans l'échantillon. Le pourcentage massique de toutes les mousses cimentaires, noté $\%m(ciment)$, étant fixé à 45 %, seule la quantité de tensioactif introduite est modifiée lorsque le rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ varie.

2. Influence de la quantité de SDBS introduite sur la stabilité de la mousse cimentaire

Afin de déterminer l'aspect des mousses cimentaires en fonction du rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$, des mousses cimentaires de $\%m(ciment)$ égal à 45 % ont été formulées en suivant le protocole décrit dans le chapitre précédent (« procédé CRPP »). Un coulis de $\%m(ciment)$ égal à 76 % est donc mélangé à une mousse aqueuse de SDBS préparée par battage (de concentration égale à la CMC et de masse volumique égale à 90 kg/m³) et à quelques gouttes de solution concentrée de SDBS (0,4 M), permettant d'ajuster la quantité totale de tensioactif introduite. Les résultats sont présentés à la Figure 3-1. Pour les échantillons à $n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $2,3 \cdot 10^{-6}$ et $9,2 \cdot 10^{-6}$ mol/g, la mousse cimentaire reste stable suffisamment longtemps pour obtenir un matériau cellulaire ne présentant aucun signe d'affaissement. Lorsque la quantité de SDBS introduite par masse de ciment augmente et atteint $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g, nous observons un début d'effondrement à la surface de l'échantillon (Figure 3-2.a). Puis, pour une quantité de tensioactif encore plus importante, nous observons un début d'affaissement quelques instants après avoir formulé la mousse, puis un effondrement total au bout de quelques heures (Figure 3-2.b).

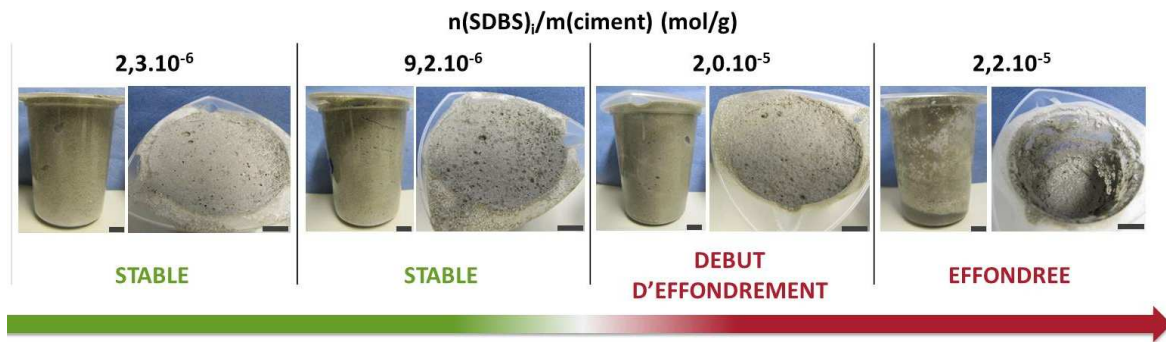


Figure 3-1 : Diagramme de stabilité des mousses cimentaires en fonction du rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$. Barre d'échelle : 1 cm.

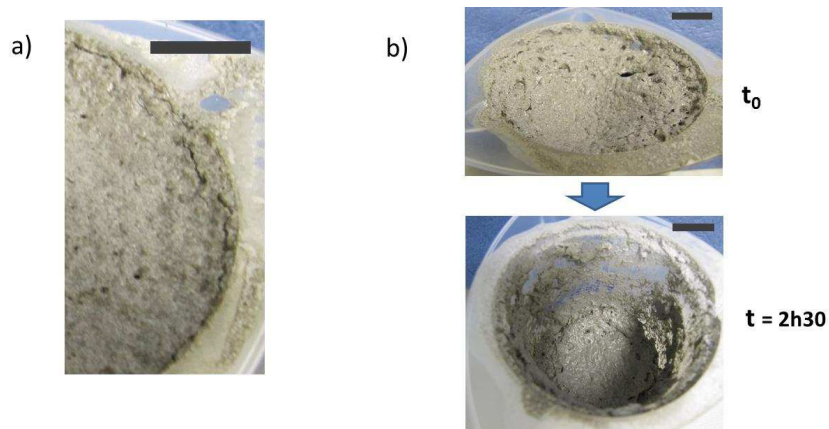


Figure 3-2 : Observation macroscopique de l'effondrement des mousses de ciment : a) Zoom sur la surface de l'échantillon à $n(SDBS)_i/m(ciment) = 2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g ; b) Evolution de l'échantillon à $n(SDBS)_i/m(ciment) = 2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/g. Barre d'échelle : 1 cm.

Nous observons donc une déstabilisation systématique de la mousse cimentaire à l'échelle macroscopique lorsque la quantité de SDBS introduite par masse de ciment augmente : le rôle du tensioactif devient donc délétère pour la mousse cimentaire. Cette observation est contre intuitive, car le tensioactif est indispensable à la formation et à la stabilisation de la mousse aqueuse et l'augmentation de la quantité de molécules tensioactives devrait au contraire permettre une meilleure stabilité de la mousse cimentaire et non pas induire son effondrement. Il est important de noter ici que le pourcentage massique en ciment est constant et que c'est réellement la quantité de tensioactif introduite qui est le paramètre pertinent. Ce résultat est primordial pour la suite de l'étude, car il nous montre l'effet déstabilisant du tensioactif au-delà d'une certaine quantité et suggère donc l'interaction forte entre la partie organique et la partie minérale du système. De manière à affiner ce résultat de l'influence du tensioactif sur la stabilité macroscopique des mousses cimentaires, nous avons observé l'aspect des bulles situées à la surface des échantillons.

3. Influence de la quantité de SDBS introduite sur la couverture des bulles dans une mousse cimentaire

Nous avons défini dans le chapitre précédent la notion de « couverture des bulles » : nous qualifions les bulles de « couvertes » lorsque l'on observe des particules de ciment dans les films et de « découvertes » lorsque les films en sont dépourvus. Des mousses identiques à celles précédemment décrites ont été observées par stéréomicroscopie. Les résultats sont présentés à la Figure 3-3.

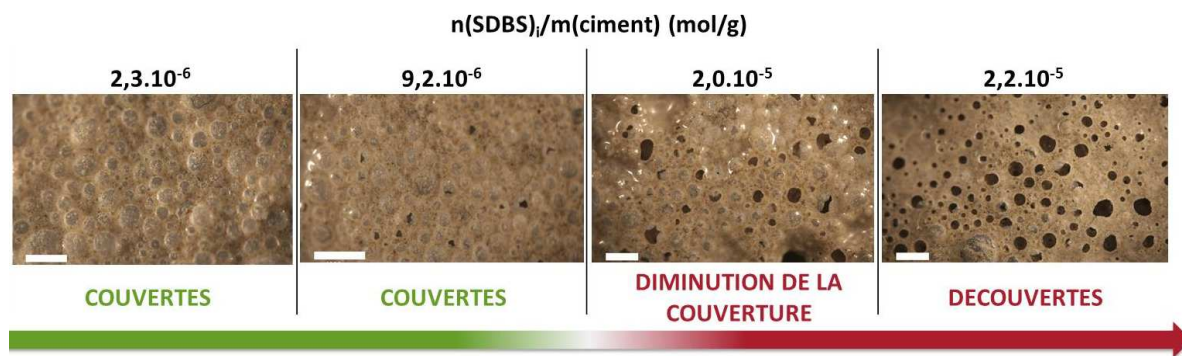


Figure 3-3 : Diagramme de comportement des bulles à la surface des mousses cimentaires en fonction du rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$. Clichés pris à $t = 1$ minute. Barre d'échelle : 1 mm.

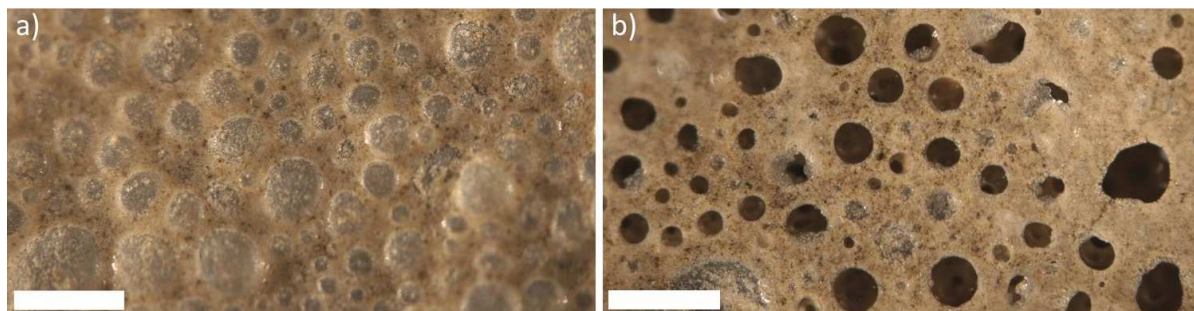


Figure 3-4 : Agrandissement des photographies de stéréomicroscopie pour les échantillons (barre d'échelle : 1 mm). a) $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 2,3.10^{-6}$ mol/g : bulles couvertes, mousse cimentaire stable. b) $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 2,2.10^{-5}$ mol/g : bulles découvertes, mousse cimentaire instable. Clichés pris à $t = 1$ minute.

Nous observons que, pour les échantillons correspondant aux mousses stables, les bulles sont couvertes, tandis que pour les échantillons qui correspondent aux mousses instables, les bulles sont découvertes (Figure 3-4). Cette corrélation nous fait supposer que la couverture des bulles a une influence sur la stabilité de la mousse cimentaire. En effet, les particules de ciment et les hydrates qui précipitent peuvent permettre de gélifier soit l'interface eau/air soit les films et bords de Plateau et donc de stabiliser les bulles, tandis qu'une bulle dépourvue de particule de ciment est

uniquement stabilisée par le SDBS. Dans ce cas, le film est donc sujet aux déstabilisations classiques des films de savon comme la diminution de l'épaisseur suite au drainage. L'étude du système à l'échelle d'un film sera détaillée dans le CHAPITRE 6. Afin de confirmer l'influence de la quantité de tensioactif sur la stabilité des mousses cimentaires, nous avons modifié le procédé de formulation.

4. Influence du procédé sur les phénomènes observés

Tout d'abord, nous avons modifié le protocole de fabrication des mousses cimentaires en changeant le procédé de mélange du coulis cimentaire et de la mousse aqueuse : au lieu de mélanger le coulis et la mousse aqueuse à la main, nous obtenons la mousse cimentaire en foisonnant le tout avec le batteur de cuisine utilisé pour former la mousse aqueuse. Le diagramme de stabilité des mousses obtenues est présenté à la Figure 3-5.

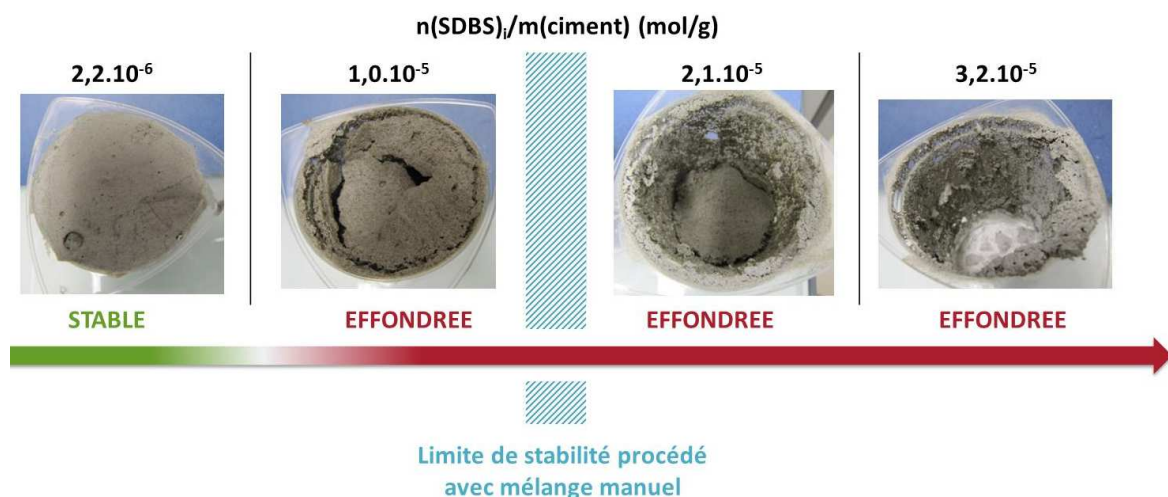


Figure 3-5 : Diagramme de stabilité des mousses cimentaires produites en mélangeant le coulis et la mousse aqueuse au batteur de cuisine, en fonction du rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$, et comparaison avec la limite de stabilité des mousses produites en mélangeant le coulis et la mousse aqueuse à la main.

Avec ce second procédé, nous observons également un effondrement de la mousse cimentaire lorsque la quantité de SDBS augmente, avec un décalage de la limite de stabilité vers les plus faibles rapports $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$. Globalement, l'influence de la quantité de tensioactif sur la stabilité des mousses est répétable d'un procédé de mélange coulis/mousse aqueuse à l'autre.

Dans un troisième procédé et de manière à se rapprocher du procédé utilisé au sein du laboratoire de recherche LafargeHolcim, la mousse aqueuse est produite à l'aide d'un mousser turbulent à lit de billes de verre (Figure 3-6). La solution moussante de SDBS à concentration fixée (égale à la CMC) est pompée à un débit donné (entre 1,1 et 1,2 L/mn selon les essais) et de l'air sous pression est introduit de manière à produire une mousse aqueuse de masse volumique identique au procédé avec batteur de cuisine (90 kg/m^3). La suite du procédé est identique à celui utilisé au CRPP : le coulis cimentaire de $\%m(\text{ciment})$ égal à 76 % est préparé au malaxeur de type Rayneri, puis mélangé à la mousse aqueuse et la solution concentrée de SDBS à la spatule, de manière à obtenir une mousse cimentaire de $\%m(\text{ciment})$ égal à 45 %. Nous appellerons ce troisième procédé le « procédé LCR ».

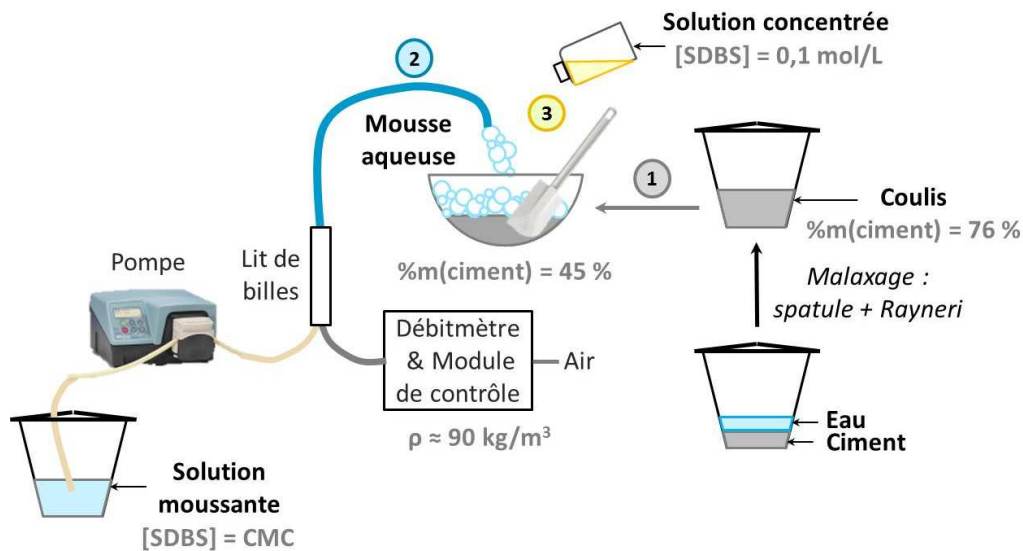


Figure 3-6 : Représentation schématique du procédé de moussage utilisé au LCR :

- 1) Formulation du coulis à 76 % massique en ciment et ajout d'une masse m_{coulis} dans un récipient.
- 2) Production de la mousse aqueuse à partir d'une solution de SDBS de concentration égale à la CMC, par un procédé de moussage turbulent.
- 3) Ajout de la solution concentrée de SDBS de concentration égale à 0,1 M et mélange à la spatule du coulis avec la mousse aqueuse et la solution concentrée de SDBS.

Le résultat principal de l'influence de la quantité de tensioactif sur la stabilité de la mousse cimentaire produite avec le procédé utilisé au LCR est présenté à la Figure 3-7. On observe sur la Figure 3-7.a une nouvelle fois l'effondrement de la mousse cimentaire lorsque la quantité de SDBS augmente. Si l'on compare l'aspect des mousses cimentaires à $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ égal à $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ produites avec le procédé LCR (Figure 3-7.a) et avec le procédé CRPP (Figure 3-7.b), on remarque que la mousse produite avec le premier procédé est totalement effondrée, alors que celle produite avec le second ne présente qu'un léger affaissement à la surface de l'échantillon. On peut donc supposer

que la limite de stabilité est légèrement décalée vers les plus faibles concentrations en tensioactif pour les mousses cimentaires produites avec le procédé LCR.

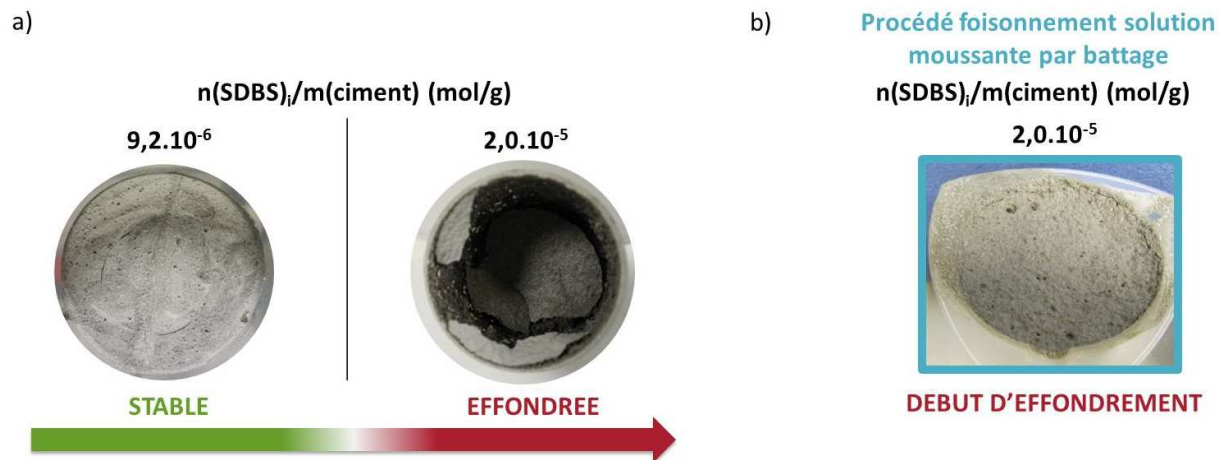


Figure 3-7 : a) Limite de stabilité des mousses cimentaires produites avec le procédé LCR en fonction du rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$. b) Comparaison avec la mousse cimentaire à $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ égal à $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/g, produite en préparant la mousse aqueuse par battage (procédé CRPP).

5. Conclusion

Nous avons démontré que l'effondrement des mousses cimentaires n'est pas un phénomène aléatoire, mais qu'il se produisait systématiquement en fonction d'un critère simple de composition : la concentration en tensioactif. En effet, nous avons mis en évidence l'effet déstabilisant du tensioactif au sein des mousses cimentaires lorsque l'on augmente la quantité introduite sans faire varier les caractéristiques de la mousse aqueuse de départ et ce quel que soit le procédé utilisé. Nous avons également observé une possible corrélation entre la présence de particules de ciment dans les films et la stabilité des mousses cimentaires.

Cette étude phénoménologique nous a permis de souligner l'importance des interactions entre composés organiques et inorganiques dans la stabilité des mousses cimentaires. Nous allons tâcher, dans la suite de ce manuscrit, d'identifier et de comprendre ces interactions spécifiques, en commençant par l'étude de l'influence du tensioactif sur quelques propriétés physico-chimiques du coulis cimentaire.

Chapitre 4

Influence du SDBS sur quelques propriétés d'un coulis cimentaire et lien avec la stabilité des mousses cimentaires

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	95
2. COMPORTEMENT DU COULIS A L'ETAT FRAIS.....	95
2.1. <i>Aspect et comportement rhéologique</i>	95
2.2. <i>Sédimentation</i>	99
3. PRISE CIMENTAIRE	103
3.1. <i>Retard de la réaction d'hydratation</i>	104
3.2. <i>Caractère liant</i>	106
4. STRUCTURE DU COULIS	109
4.1. <i>Taille des grains/agrégats</i>	109
4.2. <i>Morphologie des grains</i>	110
4.3. <i>Mésosstructuration</i>	113
4.4. <i>Cristallographie</i>	116
5. CONCLUSION.....	119
BIBLIOGRAPHIE	121

1. Introduction

Nous avons mis en évidence dans la partie précédente que, quel que soit le protocole utilisé pour formuler la mousse cimentaire, le tensioactif a un effet déstabilisant lorsque la quantité introduite dépasse une certaine limite, qui, elle, dépend peu du procédé de fabrication utilisé. Cette observation a confirmé l'importance des interactions entre les particules minérales réactives et les molécules tensioactives. Afin d'identifier et de comprendre ces interactions, nous avons choisi d'étudier un système non moussé, c'est-à-dire des suspensions cimentaires en présence de SDBS sans y incorporer d'air.

Dans un premier temps, nous allons caractériser l'effet du tensioactif sur le comportement macroscopique et rhéologique à l'état frais de ces suspensions, ce qui nous permet de relier les phénomènes ayant lieu lors de la formulation et dans les premiers âges de la mousse cimentaire (moussabilité, écoulement dans les films et bords de Plateau...) avec des propriétés du volume (incorporation de bulles dans le coulis lors du malaxage, rhéologie du coulis...). Par la suite, nous avons étudié l'influence de la quantité de tensioactif sur la réactivité du coulis cimentaire, afin de corréliser le durcissement de la matrice et la stabilité des mousses cimentaires après quelques heures. Enfin, nous avons étudié les caractéristiques structurales du coulis afin de mettre en évidence l'influence de la quantité de SDBS sur les grains de ciment aux très petites échelles.

2. Comportement du coulis à l'état frais

2.1. Aspect et comportement rhéologique

Comme décrit dans le CHAPITRE 1, le comportement rhéologique des suspensions est influencé par la fraction en particules solides. La fraction en ciment dans un coulis va donc être un paramètre déterminant pour en ajuster la viscosité. Nous avons également vu dans le CHAPITRE 1 qu'il était possible d'ajouter des polymères (superplastifiants) afin d'ajuster la rhéologie des coulis sans modifier la fraction en ciment. Cependant, les polymères ne sont pas les seuls à influencer la rhéologie des pâtes cimentaires. En effet, l'ajout de tensioactifs a également une incidence sur la rhéologie des suspensions, comme décrit par Sjöberg [1] et Luckham [2] au sujet de suspensions de particules argileuses. Nous avons donc en premier lieu caractérisé l'influence de la quantité de tensioactif et du pourcentage massique en ciment sur l'aspect du coulis, afin d'appréhender sa rhéologie et sa moussabilité.

Pour ce faire, nous avons préparé des coulis cimentaires en faisant varier la fraction massique en ciment ($\%m(\text{ciment})$) et la concentration en SDBS ($[SDBS]$). Après avoir ajouté le ciment, l'eau puis la solution de tensioactif, le tout est mélangé à la spatule puis au Rayneri de manière à homogénéiser l'échantillon. Nous avons ensuite établi un diagramme de comportement du coulis que nous avons divisé en quatre domaines : le domaine « pâte sèche » (Figure 4-1.a), le domaine « pâte humide » (Figure 4-1.b), le domaine « pâte liquide » (Figure 4-1.c) et le domaine « mousse » (Figure 4-1.d) que nous définirons dans le paragraphe suivant. Le diagramme de comportement réunissant ces quatre domaines est présenté sur la Figure 4-2.

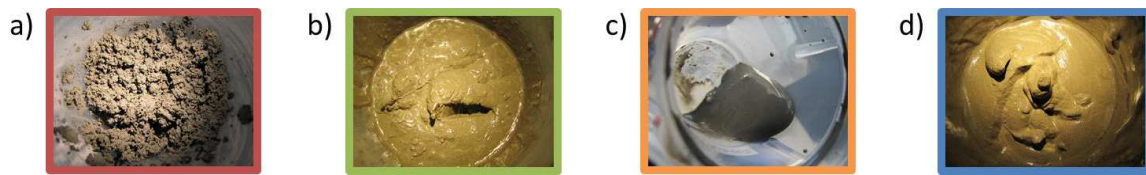


Figure 4-1 : Photographies des quatre différents aspects de pâtes obtenus en faisant varier le pourcentage massique en ciment et la concentration en SDBS du coulis. Composition des échantillons représentés ($\%m(\text{ciment}) - [SDBS]$ en mol/L) : a) Pâte sèche : $78 - 4.10^{-3}$; b) Pâte humide : $76 - 2.10^{-3}$; c) Pâte liquide : $50 - \text{sans SDBS}$; d) Mousse : $65 - 6.10^{-3}$

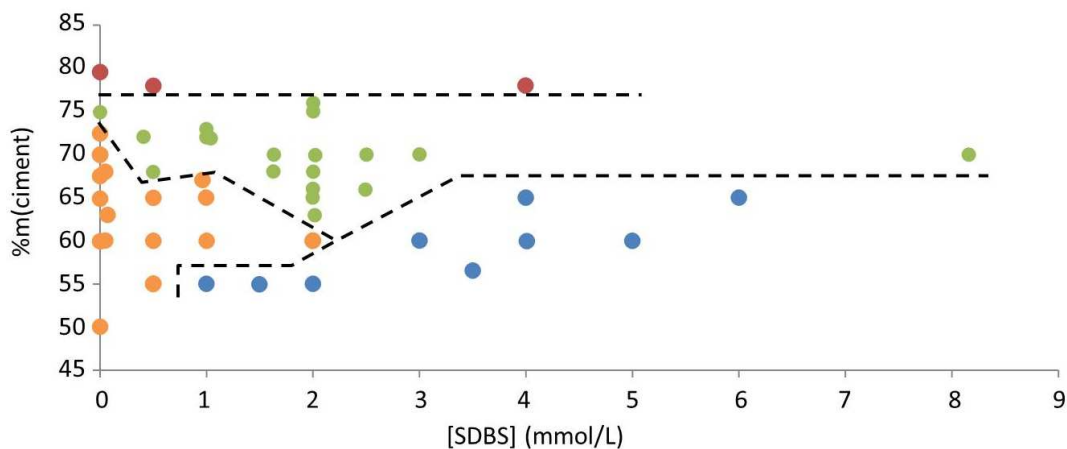


Figure 4-2 : Diagramme d'aspect du coulis en fonction du pourcentage massique en ciment et de la concentration en SDBS. Les points rouges correspondent à un aspect de « pâte sèche », les points verts de « pâte humide », les points oranges de « pâte liquide » et les points bleus de « mousse ». Les traits en pointillés sont des guides visuels.

Pour les pourcentages massiques en ciment les plus importants (au-delà de 77 %), le mélange ciment/eau (et éventuellement tensioactif) obtenu n'est pas assez humidifié pour former une suspension. Nous obtenons un mélange inhomogène granuleux que nous qualifions de « pâte sèche » (Figure 4-1.a). Ce domaine (en rouge sur la Figure 4-2) ne présente donc pas d'intérêt pour la formulation de mousses cimentaires. Cependant, pour des pourcentages massiques en ciment plus faibles, nous obtenons différents

aspects de pâtes selon la concentration en SDBS et la fraction de ciment. Considérons les formulations sans tensioactif. Nous obtenons, pour un pourcentage massique en ciment de 75 %, une pâte ne présentant pas l'aspect granuleux comme précédemment, qui ne s'écoule pas et dont la surface, assez lisse, ne cicatrise pas rapidement si un trou est formé (Figure 4-1.b). Nous qualifions ce type de pâte « pâte humide » (en vert sur la Figure 4-2). Pour les suspensions plus diluées ($\%m(\text{ciment}) \leq 72,5 \%$), nous obtenons une pâte qui s'écoule, dont la surface, lisse et horizontale, cicatrise immédiatement si un trou est formé. Les pâtes correspondant à cette description sont qualifiées de « pâte liquide » (en orange sur la Figure 4-2). Si l'on considère les formulations avec tensioactif, nous observons sur la Figure 4-2 que lorsque la quantité de SDBS introduite augmente, le domaine « pâte humide » s'étend jusqu'aux suspensions plus diluées en ciment. Par exemple, pour une fraction en ciment égale à 65 % massiques, le coulis formulé sans SDBS se situe dans le domaine « pâte liquide » tandis que celui dont la concentration en SDBS est égale à 2 mmol/L se situe dans le domaine « pâte humide ». Nous observons également, avec l'ajout de tensioactif, l'apparition d'un domaine « mousse » pour les plus faibles pourcentages massiques en ciment. Ce domaine correspond aux formulations où de l'air a été incorporé de manière non contrôlée dans le coulis lors du malaxage au Rayneri. Il apparaît évident que l'incorporation d'air est favorisée pour les suspensions les plus diluées, qui ont donc une moussabilité importante. Lorsque la concentration en SDBS augmente, la pente de la limite entre les domaines « pâte liquide » et « mousse » augmente également. Le domaine « mousse » s'étend donc aux suspensions plus concentrées en ciment lorsque la quantité de SDBS augmente.

Afin de relier l'obtention de ces différents domaines avec une grandeur rhéologique caractéristiques des coulis cimentaires, nous avons mesuré la contrainte seuil des coulis en fonction de la fraction en ciment et de la concentration en SDBS. Pour ce faire, nous avons utilisé un rhéomètre MCR de Anton Paar avec l'agitateur hélicoïdal également commercialisé par Anton Paar GmbH sous la référence ST 24-2HR-37/120 pour éviter la sédimentation des particules dans le coulis. Le coulis est formulé préalablement en ajoutant au ciment de l'eau puis une solution de SDBS, en mélangeant le tout à la spatule puis au Rayneri pendant 5 minutes. Ensuite, le coulis est versé dans une cellule (appelée « cellule pour matériaux de construction », commercialisée par Anton Paar GmbH) permettant de mesurer le comportement en écoulement de suspensions, dans laquelle l'agitateur, branché au rhéomètre, est plongé. Les mesures, démarrées 7 minutes après la mise en contact du ciment et de l'eau contenant éventuellement le SDBS, se font à vitesse de cisaillement imposée croissante de 0,1 à 100 s⁻¹ avec 100 mesures de 0,5 s, puis décroissante de 100 à 0,01 s⁻¹ avec 150 mesures de 0,5 s (exemple de données brutes présentées en Annexe II). Nous avons ensuite

extrait de ces mesures les contraintes seuils des coulis et les avons représentées en fonction de la concentration en SDBS dans le coulis (Figure 4-3).

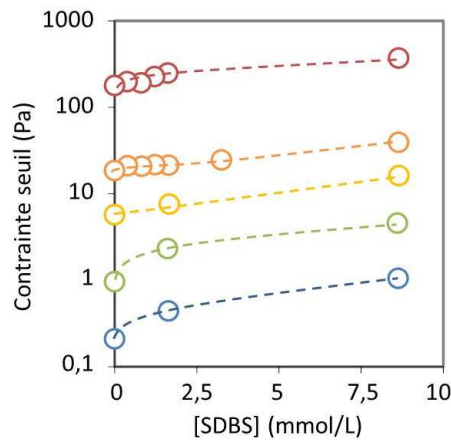


Figure 4-3 : Evolution de la contrainte seuil du coulis cimentaires en fonction de la concentration en SDBS et du pourcentage massique en ciment (76,3 % en rouge, 70 % en orange, 65 % en jaune, 55 % en vert et 45,5 % en bleu).

Nous avons ensuite comparé les contraintes seuils mesurées pour les différentes formulations avec les quatre domaines obtenus dans le diagramme de comportement présenté en Figure 4-2, afin de définir une gamme de contrainte seuil pour chaque domaine, en fonction de la présence ou non de tensioactif dans la formulation (Figure 4-4).

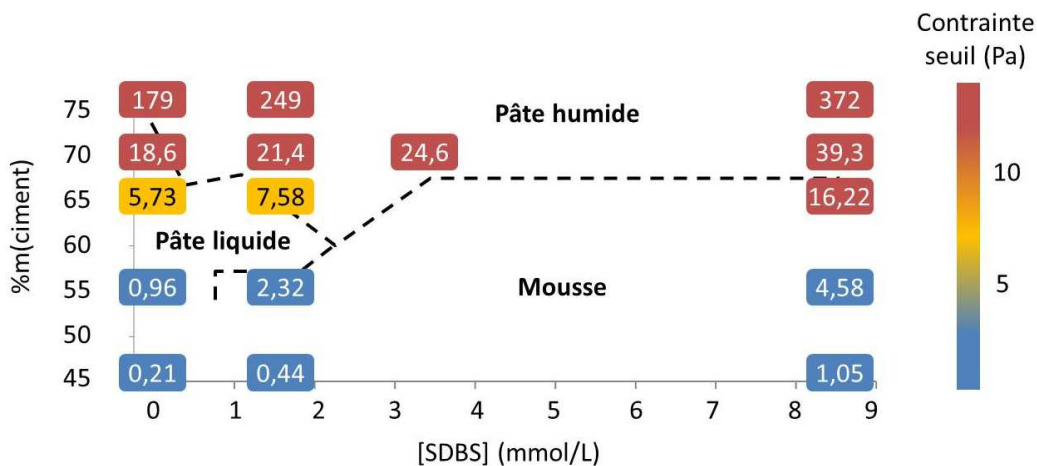


Figure 4-4 : Comparaison de la contrainte seuil du coulis cimentaire et du type de pâte obtenu en fonction du pourcentage massique en ciment et de la concentration en SDBS. Les traits en pointillés sont des guides visuels symbolisant la limite entre les différents domaines.

Lorsque le coulis ne contient pas de tensioactif, les formulations ayant une contrainte seuil inférieure ou égale à quelques dizaines de Pa se situent dans le domaine « pâte liquide », tandis que la formulation ayant une contrainte seuil de l'ordre d'une

centaine de Pa se situe dans le domaine « pâte humide ». Lorsque l'on ajoute du SDBS dans les formulations, les coulis ayant les contraintes seuil les plus faibles (inférieures à 5 Pa) se situent dans le domaine « mousse », ceux ayant des contraintes seuil intermédiaires (entre 5 et 10 Pa) se situent dans le domaine « pâte liquide » et ceux qui ont des contraintes seuil les plus importantes (supérieures à quelques dizaines de Pa) se situent dans le domaine « pâte humide ». Nous pouvons donc conclure que, d'une part, l'augmentation de la concentration en SDBS permet d'accroître la contrainte seuil des pâtes cimentaires, ce qui peut favoriser la stabilité des mousses cimentaires en limitant le drainage dans les bords de Plateau. D'autre part, l'augmentation de la quantité de tensioactif dans le coulis permet d'incorporer de l'air dans des pâtes ayant une fraction en ciment plus élevée, améliorant ainsi la moussabilité du coulis malgré la contrainte seuil plus importante. Cependant, cet effet est limité. En effet, l'augmentation de la contrainte seuil induite par l'ajout de SDBS en grande quantité dans le coulis empêche d'incorporer de l'air dans des pâtes de fraction en ciment supérieure à 68 % massique

Nous avons montré le rôle du tensioactif et du ciment à la fois sur l'aspect des échantillons et sur la contrainte seuil des suspensions. La contrainte seuil variant significativement selon les compositions, nous nous attendons à observer des comportements variés en termes de sédimentation des coulis. Cependant, les mousses cimentaires que nous avons formulées ayant un pourcentage massique en ciment égal à 45 %, les contraintes seuils sont donc toujours faibles. Pour se rapprocher des conditions de formulation des mousses cimentaires, nous avons donc étudié la sédimentation de coulis de pourcentage massique en ciment égal à 45 %.

2.2. Sédimentation

En effet, la stabilité du coulis peut avoir une influence sur la stabilité ultérieure de la mousse cimentaire, car la sédimentation provoque un déphasage liquide/solide. La quantité et la nature du tensioactif servant à stabiliser la mousse aqueuse qui est ajoutée au coulis sont également à prendre en compte lorsque l'on étudie la propension des particules de ciment à sédimenter [3].

Nous avons étudié, par des observations macroscopiques, l'effet de la quantité de SDBS sur la sédimentation des suspensions avec une composition fixée en ciment. Pour ce faire, nous avons préparé des coulis à 45 % massiques en ciment, de manière à se situer dans les conditions des mousses cimentaires. Les coulis ont été formulés en suivant le même protocole que celui décrit précédemment, en ajoutant une étape de dégazage dans un dessiccateur sous vide en fin d'homogénéisation, afin de retirer les

bulles d'air qui auraient pu être incorporées lors du malaxage. Nous avons ensuite versé les coulis dans des éprouvettes graduées de 10 mL et relevé le volume de clarification (volume de solution aqueuse apparaissant à la surface des échantillons après sédimentation des grains de ciment) en fonction du temps. Ce volume de clarification est converti en pourcentage volumique de coulis clarifié à un temps t ($\%v(\text{clarification})$) en le normalisant par le volume initial de coulis versé dans l'éprouvette. L'évolution de ce pourcentage en fonction du temps et de la quantité de SDBS est présentée dans la Figure 4-5.

Nous observons tout d'abord que l'ensemble des courbes présente la même allure, divisible en deux domaines :

- Le domaine I où $\%v(\text{clarification})$ augmente avec le temps, en suivant une vitesse de clarification à peu près constante (traits pointillés – attention, l'axe des abscisses a une échelle logarithmique) entre 1 et 2 % par minute.
- Le domaine II où $\%v(\text{clarification})$ sature après quelques dizaines de minutes.

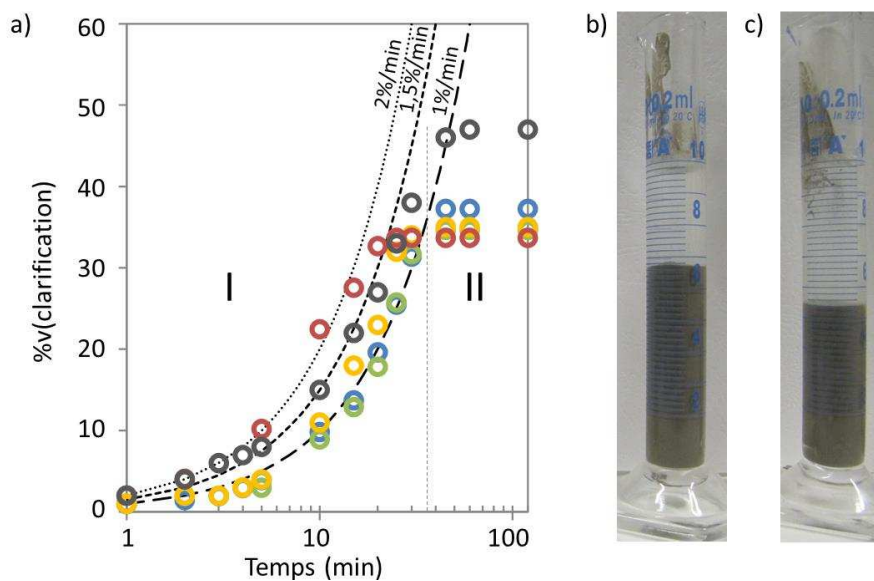


Figure 4-5 : a) Evolution du pourcentage volumique du coulis clarifié en fonction du temps et du nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment (bleu : $3 \cdot 10^{-7}$ – vert : $1,5 \cdot 10^{-6}$ – orange : $3 \cdot 10^{-6}$ – rouge : $1,5 \cdot 10^{-5}$ – noir : $3 \cdot 10^{-5}$) dans un coulis à 45 % massique en ciment. Le trait vertical en pointillé délimite les domaines I et II que nous discuterons dans le paragraphe suivant. Les courbes en pointillés représentent des vitesses de clarification de 1 ; 1,5 et 2 % par minute. La concentration molaire de la solution de SDSBS est obtenue en multipliant le nombre de moles de SDBS par masse de ciment par 818,2 (soit 45, la masse de ciment en grammes, divisé par 0,055, le volume de solution aqueuse en litres). b) Photographie de l'état final du coulis à $1,5 \cdot 10^{-5}$ moles de SDBS par gramme de ciment. c) Photographie de l'état final du coulis à $3 \cdot 10^{-5}$ moles de SDBS par gramme de ciment.

Considérons d'abord le domaine I. Pour les quantités en SDBS les plus faibles (entre 3.10^{-7} et 3.10^{-6} mol/g de ciment), l'évolution du pourcentage volumique de coulis clarifié est identique quel que soit la quantité de SDBS introduite : la vitesse de clarification est proche de 1 %/min. Dans cette gamme de concentration, la vitesse de sédimentation est donc indépendante de la quantité de SDBS introduite. Lorsque le rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ augmente, nous remarquons que la vitesse de clarification est plus importante (2 %/min pour $1,5.10^{-5}$ mol/g et 1,5 %/min pour 3.10^{-5} mol/g), mais son évolution n'est pas linéaire : la sédimentation des grains de ciment est plus rapide dans un coulis à $1,5.10^{-5}$ moles de SDBS par gramme de ciment que dans un coulis où la quantité de SDBS est deux fois plus importante. La vitesse de sédimentation des grains de ciment dans le coulis dépend donc de la quantité de SDBS introduite lorsque celle-ci dépasse une certaine limite, mais cette dépendance n'est pas linéaire.

Considérons maintenant le domaine II de la Figure 4-5, qui représente l'état final de la sédimentation des grains de ciment dans le coulis. Le pourcentage volumique final de coulis clarifié est quasiment constant jusqu'à, $1,5.10^{-5}$ moles de SDBS par gramme de ciment (environ 35 %) puis augmente brutalement entre $1,5.10^{-5}$ et 3.10^{-5} moles de SDBS par gramme de ciment (47 %) (Figure 4-6). Ce changement important de hauteur de sédiment démontre une différence d'état de dispersion selon la composition en tensioactif. Afin de comparer les différents états de dispersion, calculons la compacité des grains de ciment aux deux états finaux ($\%v(clarification) = 35$ et 47 %). Tout d'abord, calculons le pourcentage volumique en ciment noté $\%v(ciment)$ et égal à 100 fois le rapport du volume de ciment (V_{ciment}) au volume total de coulis (V_{coulis}) (équation 4-1). En exprimant le pourcentage volumique en ciment en fonction de son pourcentage massique ($\%m(ciment)$) et de la masse volumique du ciment et de l'eau (respectivement ρ_{ciment} et ρ_{eau}), nous obtenons l'équation 4-1 :

$$\%v(ciment) = 100 \times \frac{V_{ciment}}{V_{total}} = \frac{\%m(ciment)}{\%m(ciment) + \frac{\rho_{ciment}}{\rho_{eau}}(100 - \%m(ciment))} \quad 4-1$$

Pour $\%m(ciment)$ égal à 45 %, ρ_{ciment} égal à 3000 kg/m^3 et ρ_{eau} égal à 1000 kg/m^3 , nous obtenons un pourcentage volumique en ciment de 21 %. En exprimant maintenant la compacité des grains de ciment en fonction de $\%v(ciment)$ et de $\%v(clarification)_{final}$ (4-2), il apparaît qu'à faible concentration en tensioactif ($\%v(clarification)_{final} \approx 35$ %), le sédiment a une compacité d'environ 33 %, tandis que pour des concentrations supérieures en tensioactif ($\%v(clarification)_{final} = 47$ %), le sédiment se densifie et atteint une compacité de 40 %.

$$\text{compacité} = \frac{\%v(\text{ciment})}{(100 - \%v(\text{clarification})_{\text{final}})} \quad 4-2$$

La compacité de sphères dures empilées de manière aléatoire étant de 64 %, ceci montre que le tensioactif modifie les interactions inter-grains. Le tensioactif a donc un effet défloculant, probablement en s'adsorbant en monocouche à la surface des grains de ciment et en induisant des répulsions stériques et électrostatiques. Lorsque la concentration initiale en SDBS augmente, il semblerait que ce caractère défloculant augmente puis diminue brutalement.

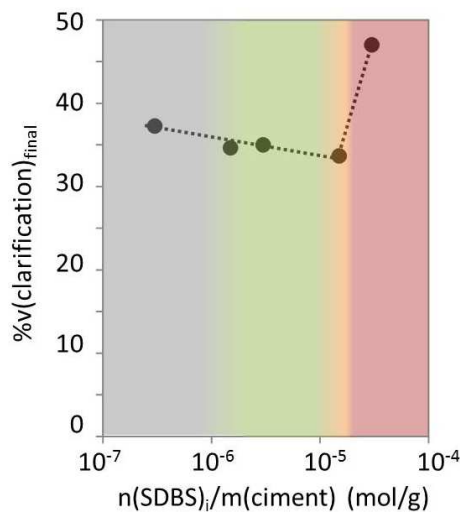


Figure 4-6 : Influence de la quantité de SDBS introduite sur le pourcentage volumique clarifié final et comparaison avec les domaines de stabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP 1 : les mousses stables en vert, la zone de transition en jaune et les mousses instables en rouge. Le trait en pointillés est un guide visuel.

Lorsque l'on représente sur la Figure 4-6 les domaines de stabilité des mousses cimentaires formulées avec le protocole CRPP, nous remarquons tout d'abord que les coulis dont la formulation correspond aux mousses qui ne s'effondrent pas lors de la prise cimentaire (dites « stables », en vert sur la Figure 4-6) ont un pourcentage volumique final de coulis clarifié inférieur à 40 %. Pour le coulis dont la formulation correspond aux mousses qui s'effondrent lors de la prise cimentaire (dites « instables », en rouge sur la Figure 4-6), nous remarquons que le pourcentage volumique final de coulis clarifié est supérieur à celui des autres coulis, ce qui peut en partie expliquer la déstabilisation de la mousse cimentaire associée. En effet, nous pouvons supposer que si l'homogénéité de la suspension diminue avec le temps, la mousse cimentaire peut subir des écoulements ainsi qu'une séparation de phase solide/liquide susceptibles d'entraîner une déstabilisation. Considérons la formulation pour laquelle $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ est égal à $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/g, possédant donc une quantité en SDBS est légèrement inférieure à celle de la mousse cimentaire instable qui subit un début d'effondrement ($n(\text{SDBS})_i/$

$m(\text{ciment}) = 2.10^{-5}$ mol/g, début du domaine rouge sur la Figure 4-6). Nous remarquons qu'il s'agit du coulis qui présente le pourcentage volumique final de coulis clarifié le plus faible. Cette observation laisse penser que la déstabilisation de la mousse cimentaire est probablement liée à la propension du coulis à sédimenter.

L'étude qualitative du comportement rhéologique et de la sédimentation du coulis à l'état frais a permis de mettre en évidence les interactions entre la partie minérale et la partie organique. En faisant le parallèle entre les propriétés du coulis et la stabilité des mousses cimentaires, il apparaît que la déstabilisation des mousses ne peut être entièrement expliquée par l'influence du SDBS sur la rhéologie et la sédimentation du coulis. En effet, nous avons vu que le SDBS permet d'augmenter la contrainte seuil du coulis, ce qui représente un avantage pour la limitation du drainage dans les mousses, mais ne permet pas d'empêcher la déstabilisation à forte concentration en tensioactif. D'autre part, l'ajout de SDBS promeut la sédimentation des grains de ciment dans le coulis, mais nous ne pouvons pas pour l'instant lier directement la stabilité de la mousse cimentaire et la propension du coulis à sédimenter. Il est donc important de ne pas considérer seulement le très jeune âge du coulis cimentaire, mais d'étudier également les phénomènes qui se produisent dans les heures qui suivent la formulation de la mousse cimentaire et notamment celui responsable du durcissement de la matrice et de l'obtention d'un matériau solide : la prise cimentaire.

3. Prise cimentaire

L'ajout de molécules organiques dans les coulis cimentaires modifie la cristallisation des hydrates lors de la prise [4], la vitesse de la réaction d'hydratation ainsi que le caractère liant du ciment. C'est par exemple le cas des superplastifiants [5] dont les molécules s'adsorbant à la surface des grains inhibent la croissance des hydrates, tandis que celles libres en solution inhibent leur nucléation homogène. De plus, des hydrates hybrides (*i.e.* comprenant des molécules de superplastifiant intercalées) précipitent. Il est donc primordial d'étudier l'influence du SDBS sur la prise du coulis constituant la matrice des mousses cimentaires.

Pour ce faire, nous avons étudié les coulis cimentaires non moussés afin de mettre en évidence l'effet du SDBS sur la prise de la matrice elle-même. Nous avons sélectionné trois quantités de tensioactif, deux situées chacune dans un domaine de stabilité défini dans le CHAPITRE 3, quel que soit le protocole de formulation utilisé :

- $n(SDBS)/m(ciment) = 3.10^{-6}$ mol/g : domaine « mousse stable » et appelée « *formulation mousse stable* » ou « MS » dans le reste du chapitre
- $n(SDBS)/m(ciment) = 3.10^{-5}$ mol/g : domaine « mousse instable » et appelée « *formulation mousse instable* » ou « MI » dans le reste du chapitre

Et la troisième quantité de SDBS correspondant au début d'effondrement de la mousse cimentaire formulée selon le protocole CRPP :

- $n(SDBS)/m(ciment) = 2.10^{-5}$ mol/g : début du domaine « mousse instable » et appelée « *formulation début d'effondrement* » ou « MI-de »

Nous avons ensuite mesuré le temps de début de prise définie dans le CHAPITRE 2 et déterminé le caractère liant des coulis pour ces trois rapports $n(SDBS)/m(ciment)$.

3.1. Retard de la réaction d'hydratation

Tout d'abord, nous avons utilisé le caractère exothermique de la réaction d'hydratation pour déterminer l'influence de la quantité de SDBS sur la prise cimentaire, en mesurant l'évolution de la température au sein de coulis cimentaires sur une durée de 24h. La fraction en ciment des coulis a été fixée à 75 % massique, afin de garantir l'homogénéité colloïdale de l'échantillon tout au long de la mesure. Nous avons plus particulièrement étudié le temps de début de prise (temps auquel débute le pic de chaleur) et le durcissement du coulis (hauteur et pente du pic). Nous rappelons que lorsque le temps de début de prise est plus long, la réaction d'hydratation est retardée et lorsque la hauteur et la pente du pic sont plus faibles, le durcissement du coulis est réduit. Les mesures ont été réalisées sur une formulation sans SDBS, utilisée comme témoin, ainsi que sur les trois formulations contenant du SDBS : *formulation mousse stable (MS)*, *formulation début d'effondrement (MI-de)* et *formulation mousse instable (MI)*, comme décrit précédemment. Ces mesures ont été effectuées dans une enceinte adiabatique à l'aide d'un thermocouple plongé au cœur du coulis et relié à un multimètre permettant l'acquisition en temps réel de la température. Pour plus de détail sur le montage, l'appareillage et les conditions de mesure, voir le protocole décrit dans le CHAPITRE 2. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 4-7.

Pour le coulis sans SDBS (courbe noire), avec SDBS *formulation mousse stable* (courbe verte) et *formulation début d'effondrement* (courbe orange), le début de prise est situé environ au même moment (autour de $t = 3$ h sans différence significative) et la partie ascendante du pic d'hydratation a la même pente. La quantité de tensioactif dans le coulis pour les formulations MS et MI-de n'est donc pas suffisante pour retarder l'hydratation ou empêcher le durcissement de la matrice, malgré l'apparition d'un début d'effondrement dans le cas de la courbe orange. Cependant, si l'on augmente la

concentration en tensioactif et que l'on mesure l'évolution de la température pour la *formulation mousse instable* (courbe rouge), le début de prise est retardé d'environ 6 h par rapport aux autres formulations et la partie ascendante du pic d'hydratation a une pente plus faible que les trois autres échantillons, réduisant ainsi le durcissement du coulis.

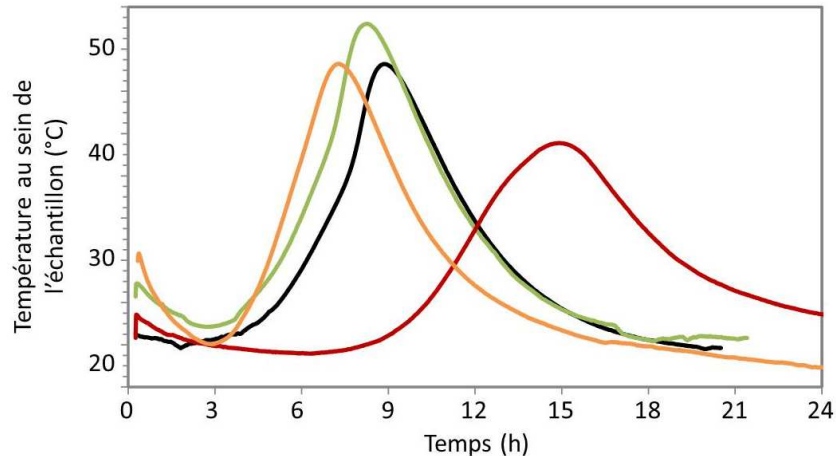


Figure 4-7 : Evolution de la température au sein de coulis cimentaires à 75 % massique en ciment, en fonction du temps et de la quantité de SDBS ($n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ en mol/g) : sans SDBS (0) en noir, formulation mousse stable ($3 \cdot 10^{-6}$) en vert, formulation début d'effondrement ($2 \cdot 10^{-5}$) en orange et formulation mousse instable ($3 \cdot 10^{-5}$) en rouge.

Nous pouvons alors conclure que le tensioactif engendre plusieurs effets : en modifiant la rhéologie du coulis, il a un impact bénéfique sur la stabilisation des mousses cimentaires puisqu'il fait croître la contrainte seuil, en revanche le retard à l'hydratation entraîné par un excès de SDBS retarde le durcissement de la matrice pendant plusieurs heures et a un effet néfaste sur la stabilisation. Cependant, nous avons constaté qu'au début du domaine « mousse instable », où la mousse commence à s'effondrer, la quantité de SDBS introduite n'a aucun effet sur le temps de début de prise, ni sur le durcissement de la matrice. Il semblerait donc que l'effet retard du SDBS ne soit pas le seul paramètre influençant la stabilité des mousses cimentaires. Notons cependant que la mesure de temps de prise ($\%m(\text{ciment}) = 75$) et la stabilité des mousses cimentaires ($\%m(\text{ciment}) = 45$) n'ont pas été menées dans les mêmes conditions de teneur en ciment. Afin de déterminer l'influence de l'ajout de SBDS directement sur le matériau final dans différentes conditions de formulation, nous avons étudié le délai d'obtention de monolithes (matériaux en un seul bloc) denses et solides, en fonction du pourcentage massique de ciment et de la quantité de tensioactif introduite.

3.2. Caractère liant

Pour déterminer l'influence du SDBS sur le caractère liant du coulis cimentaire, nous avons formulé des coulis à différents pourcentages massiques en ciment (45, 55, 60, 70 et 75 %) pour les trois quantités en SDBS étudiées précédemment (MS : 3.10^{-6} ; MI-de : 2.10^{-5} et MI : 3.10^{-5} mol/g de ciment). Nous avons ensuite stoppé l'hydratation de ces échantillons par congélation à différents âges (1, 2, 4, 6, 9 et 12 heures pour tous les échantillons et jusqu'à 24 heures pour les plus concentrés en tensioactif) puis retiré l'eau contenue dans les coulis par lyophilisation (protocole détaillé dans le CHAPITRE 2). Une fois la réaction d'hydratation stoppée et l'eau retirée, selon leur aspect, les échantillons sont répartis en trois domaines représentés sur la Figure 4-8.

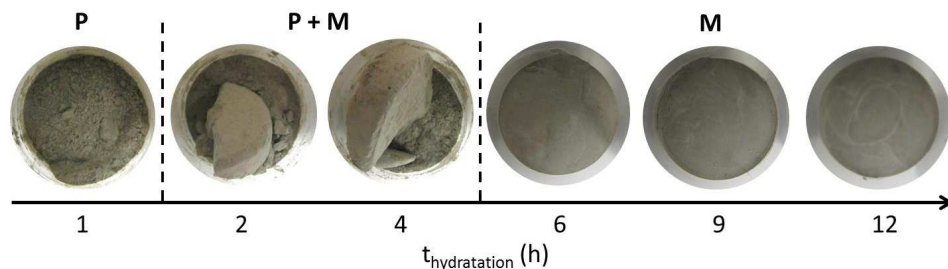


Figure 4-8 : Evolution macroscopique du coulis cimentaire à 70 % massique en ciment pour la formulation mousse stable (3.10^{-5} moles de SDBS par gramme de ciment) après arrêt de l'hydratation à différents temps (notés « $t_{hydratation}$ ») et division en trois domaines : l'échantillon se présente complètement sous la forme d'une poudre (domaine « P »), l'échantillon est composé à la fois d'un morceau macroscopique et de poudre (domaine « P+M ») et obtention d'un monolithe (domaine « M »).

- Domaine « poudre » (P) : L'échantillon obtenu est pulvérulent. On considère alors qu'au moment où la réaction a été stoppée, l'avancement ou la qualité de la prise cimentaire ne permet pas l'obtention d'un coulis à caractère liant.
- Domaine « monolithe » (M) : L'échantillon obtenu est solide et dense. On considère alors que la prise est suffisamment importante et avancée pour permettre l'obtention d'un coulis à caractère liant.
- Le domaine intermédiaire « poudre + monolithe » (P + M) : L'échantillon obtenu est un mélange des deux états limites précédemment décrits. On considère alors qu'au moment où la réaction a été stoppée, la prise cimentaire a débuté, mais n'a pas été suffisamment importante ou avancée pour permettre l'obtention d'un coulis à caractère liant.

Les résultats obtenus pour les trois quantités de tensioactif étudiées ($MS : 3.10^{-6}$; $MI\text{-de} : 2.10^{-5}$ mol/g et $MI : 3.10^{-5}$ mol/g) en fonction du pourcentage massique en ciment sont présentés sur la Figure 4-9.

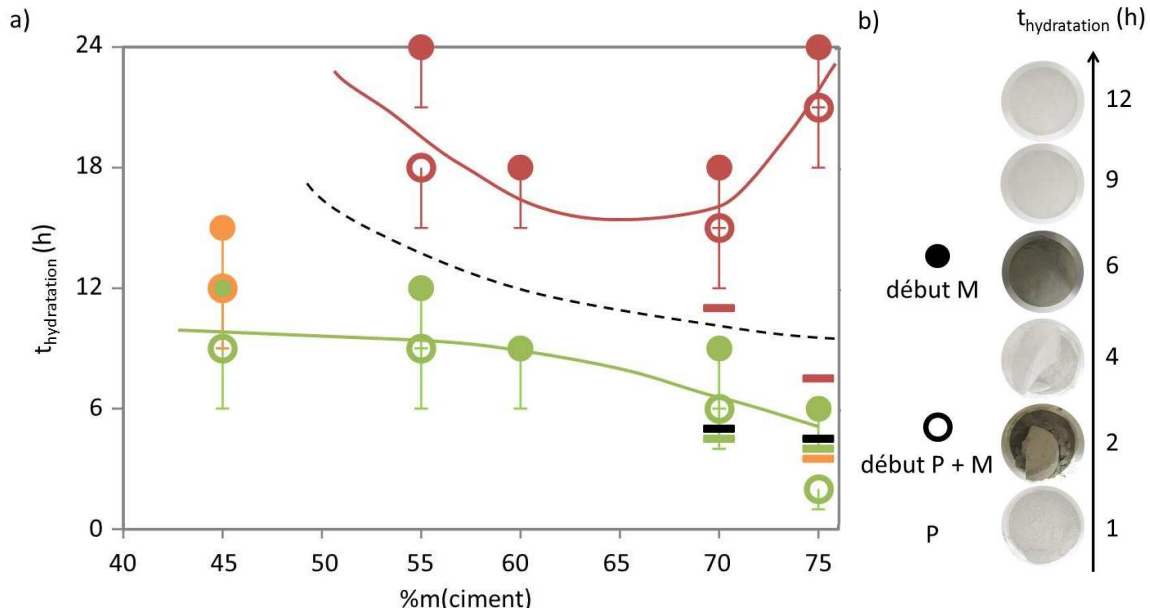


Figure 4-9 : a) Evolution du temps de début d'obtention des différents domaines décrits précédemment en fonction de la quantité de SDBS : formulation mousse stable ($MS : 3.10^{-6}$ mol/g de ciment) en vert, formulation début d'effondrement ($MI\text{-de} : 2.10^{-5}$ mol/g de ciment) en orange et formulation mousse instable ($MI : 3.10^{-6}$ mol/g de ciment) en rouge. Les ronds vides représentent le temps de début d'obtention du domaine « P+M », les ronds pleins celui du domaine « M », les barres verticales représentent les temps de début d'hydratation des coulis, le trait noir en pointillé est un guide visuel séparant les résultats des formulation MS et MI et les traits continus vert et rouge sont des guides visuels représentant l'obtention du domaine « monolithe » respectivement pour les formulations MS et MI. b) Détermination des temps de début d'obtention des différents domaines en fonction de l'évolution macroscopique du coulis cimentaire pour la formulation mousse stable (3.10^{-5} moles de SDBS par gramme de ciment) à 70 % massique en ciment.

Considérons tout d'abord les échantillons correspondant à la quantité de SDBS se situant dans le domaine « mousse stable » ($n(SDBS)/m(ciment) = 3.10^{-6}$ mol/g), en vert sur le diagramme (Figure 4-9). De manière générale, le durcissement du coulis débute après 2 à 9 h d'hydratation et s'achève après 4 à 12 h. Nous observons une augmentation du temps de début de durcissement du coulis (ronds vides) lorsque le pourcentage massique en ciment diminue. Ce phénomène s'explique par l'effet favorable du confinement des grains sur la cinétique d'hydratation. En effet, lorsque la fraction en ciment est plus importante, les grains sont plus proches les uns des autres, il se crée donc plus de contact entre les grains, ce qui favorise la création de la microstructure et donc le durcissement du coulis. De plus, la quantité de solution

interstitielle étant plus faible, la conversion de ce volume liquide en phase d'hydrates est plus rapide que pour les fractions en ciment plus faibles. Considérons maintenant les échantillons correspondant aux *formulations mousse instable* ($n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-5}$ mol/g), en rouge sur le diagramme. Pour les échantillons dont la fraction en ciment est comprise entre 55 et 75 %, le durcissement du coulis débute après 12 à 21 h d'hydratation et s'achève après 15 à 24 h. Si l'on compare ces temps avec ceux obtenus pour les *formulations mousses stables* en vert sur le diagramme, ils sont en moyenne deux fois plus importants. Dans une mousse cimentaire, la matrice prendra donc deux fois plus de temps à durcir pour les formulations dont la quantité de tensioactif incorporée correspond à une *formulation mousse instable*, laissant donc plus de temps à la mousse pour s'effondrer. Notons également que, malgré un début de prise à $t = 7,5$ h pour le coulis à 70 % massique en ciment, le début du durcissement n'est observé qu'après 12 h. Pour les échantillons dont la fraction en ciment correspond à celle des mousses cimentaires que nous avons formulées (45 %), nous n'observons aucun signe de durcissement du coulis, même après 24 h d'hydratation. Nous pouvons alors conclure que les mousses cimentaires dont la quantité de SDBS est trop importante (à partir de 3.10^{-5} mol/g de ciment) s'effondrent car la matrice ne durcit ni suffisamment, ni assez vite pour prévenir leur déstabilisation. Par ailleurs, l'évolution macroscopique du coulis cimentaire dont la quantité de SDBS se situe au début du domaine « mousse instable » des mousses formulées avec le protocole CRPP 1 ($n(SDBS)_i/m(ciment) = 2.10^{-5}$ mol/g), en orange sur le diagramme, nous indique que, malgré un temps de début de prise et une pente du pic de chaleur proches de ceux des *formulations mousses stables*, le début du durcissement du coulis est décalé de quelques heures. L'ajout de SDBS provoque donc un retard du début du durcissement du coulis avant de l'inhiber totalement, malgré une réaction d'hydratation qui, elle, n'est pas retardée. La présence du tensioactif n'a donc pas seulement un effet retard, il dégrade également le caractère liant du coulis et donc l'évolution de la structure dans le temps.

Pour approfondir le rôle du SDBS, nous avons étudié l'influence de la quantité de SDBS sur la structure des grains de ciment et du coulis à différents temps d'hydratation et à différentes échelles. Pour ce faire, nous avons observé la morphologie des grains par microscopie électronique, mesuré leur taille par granulométrie laser ainsi que la porosité du coulis par adsorption d'azote et étudié la cristallinité des échantillons par diffraction des rayons X.

4. Structure du coulis

4.1. Taille des grains/agrégats

Lors de l'hydratation, il a été montré que les grains de ciment croissent individuellement de 81 nm par heure suite à la croissance des hydrates en surface [6]. Lorsque la réaction d'hydratation est suffisamment avancée et les grains de ciment suffisamment proches, ils se connectent et forment des agrégats [7]. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de la quantité de SDBS sur la taille des grains/agrégats après plusieurs heures d'hydratation.

La taille des grains de ciment a été mesurée par diffusion statique de la lumière avec un granulomètre laser Mastersizer S de Malvern. Les échantillons observés sont les poudres obtenues après arrêt de l'hydratation à différents temps de coulis cimentaires à 70 % massique en ciment et en présence de tensioactif à des concentrations variables ($[SDBS]$ en mol/L). Les diamètres de grains représentant la plus grande population, correspondant au sommet de l'histogramme obtenu pour chaque échantillon, sont présentés à la Figure 4-10.

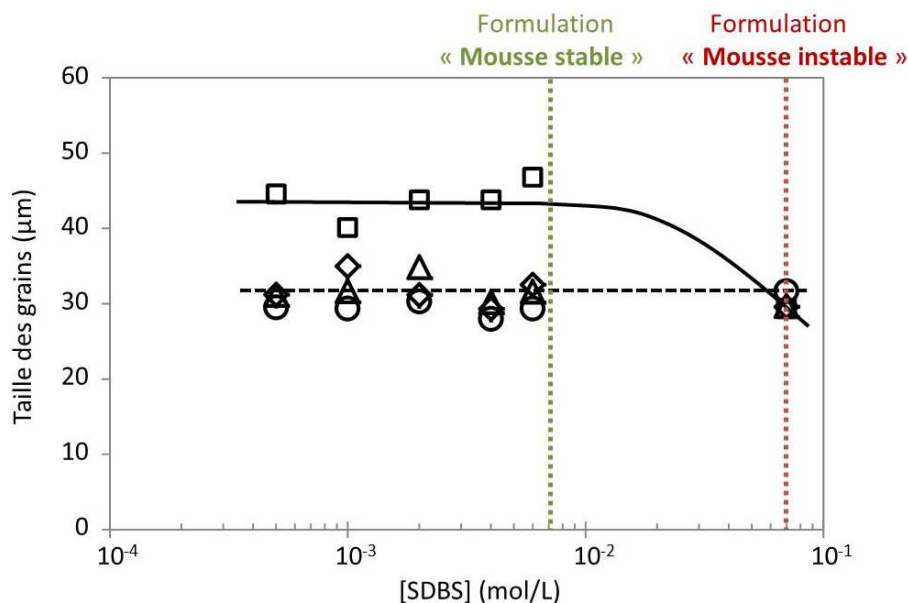


Figure 4-10 : Evolution de la taille des grains de ciment en fonction de la concentration en SDBS et du temps d'hydratation (\circ : 1 h / \triangle : 2 h / \diamond : 4 h / \square : 6 h) pour des coulis à 70 % massique en ciment. Le trait noir en pointillés est un guide visuel représentant l'évolution de la taille des grains de ciment après 1, 2 et 4h d'hydratation. Le trait noir continu est un guide visuel représentant l'évolution de la taille des grains de ciment après 6 h d'hydratation. Les traits en pointillés vert et rouge représentent respectivement la quantité de SDBS dans les formulations mousse stable et mousse instable.

Quelle que soit la quantité de SDBS initiale dans le coulis, nous remarquons que, jusqu'à 4h d'hydratation, les grains représentant la plus grande population ont un diamètre d'environ 30 μm (courbe noire en pointillés). En effet, après 4h de réaction, l'hydratation a à peine débutée, il semble donc cohérent que la taille des grains n'ait pas encore augmentée. Cependant, après 6 h de réaction (trait noir continu), le diamètre des grains représentant la plus grande population a augmenté d'une quarantaine de pourcent (soit de l'ordre de 2,2 $\mu\text{m}/\text{h}$) pour les échantillons *formulation mousse stable*, mais n'a pas évolué pour les échantillons *formulation mousse instable*. Cela signifie donc pour les échantillons *formulation mousse stable*, les grains de ciment ont commencé à se lier les uns aux autres, tandis que pour les échantillons *formulation mousse instable*, ils restent individuels. Ce résultat confirme l'observation précédente sur l'évolution de la prise cimentaire en fonction du rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ où, pour le même pourcentage massique en ciment, le coulis commence à durcir après 6 h lorsque $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 3.10^{-6}$ mol/g, tandis qu'il n'a pas débuté son durcissement après 24 h pour $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 3.10^{-5}$ mol/g.

Nous avons donc confirmé l'effet néfaste du SDBS sur le caractère liant du coulis que nous avons mis en évidence grâce aux observations macroscopiques faites précédemment. Ces mesures de taille ne sont qu'indicatives puisque les tailles issues de ces mesures sont des tailles équivalentes de particules sphériques qui diffuseraient la lumière de la même manière que les grains de ciment. Afin d'approfondir l'effet du tensioactif, nous avons cherché à observer l'évolution de la morphologie des grains de ciment en fonction de la quantité de SDBS introduite et en fonction du temps d'hydratation.

4.2. Morphologie des grains

L'ajout de molécules organiques telles que les superplastifiants dans les coulis cimentaires peut modifier la morphologie et la microstructure des produits de l'hydratation [8] et en particulier celle de la portlandite (ou hydroxyde de calcium) [9]. Nous avons donc étudié l'influence de la quantité de SDBS introduite dans un coulis cimentaire sur la morphologie des grains de ciment et en particulier sur celle des produits de l'hydratation.

La morphologie des grains de ciment a été observée par microscopie électronique à balayage avec un microscope Hitachi TM-1000 à une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons observés ont d'abord été congelés et lyophilisés à différents âges pour stopper l'hydratation et retirer l'eau, puis métallisés 90s sous vide avec un alliage or-

palladium afin de rendre la surface conductrice. Les clichés obtenus pour un même échantillon situé dans le domaine « mousse stable » (45 % massique en ciment et $4,3 \cdot 10^{-7}$ moles de SDBS par gramme de ciment) à deux temps d'hydratation (30 minutes et 6 heures) sont présentés à la Figure 4-11.

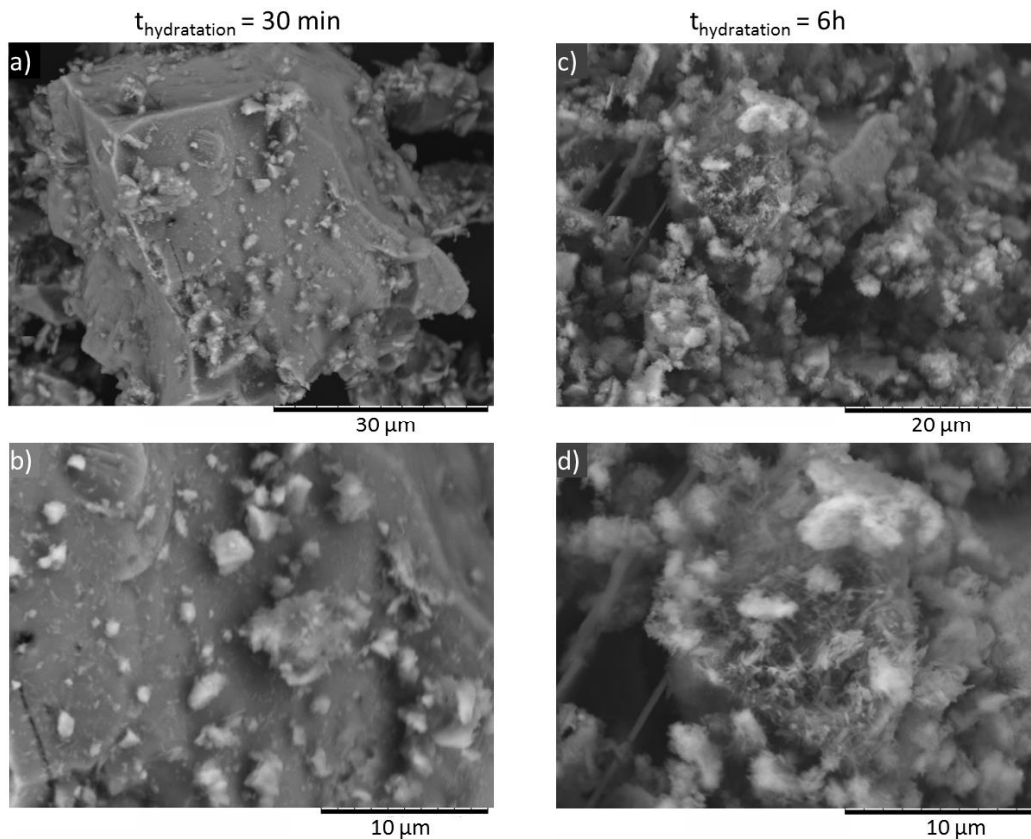


Figure 4-11 : Evolution de la morphologie des grains de ciment observée par microscopie électronique à balayage d'un coulis à 45 %m(ciment) et $4,3 \cdot 10^{-7}$ moles de SDBS par gramme de ciment dont l'hydratation a été stoppée après a)b) 30 min et c)d) 6 h d'hydratation.

Lorsque nous comparons la morphologie des grains de ciment obtenus après 30 minutes (Figure 4-11.a et b), puis après 6 h d'hydratation (Figure 4-11.c et d), nous voyons l'évolution de la surface des grains, qui passe de majoritairement lisse à rugueuse et identifions la morphologie de cette surface rugueuse comme étant caractéristique du gel C-S-H, décrite dans le CHAPITRE 1. Il y a donc bien croissance des hydrates à la surface des grains de ciment, permettant la solidification du coulis au cours du temps.

Considérons maintenant deux coulis à 45 % massique en ciment (ce qui correspond à la fraction dans les mousses cimentaires que nous avons formulées) après 12 h d'hydratation et dont la quantité de SDBS est égale à celle de la *formulation mousse stable* ($3 \cdot 10^{-6}$ mol/g de ciment) (Figure 4-12.a et b) et de la *formulation mousse instable* ($3 \cdot 10^{-5}$ mol/g de ciment) (Figure 4-12.c et d).

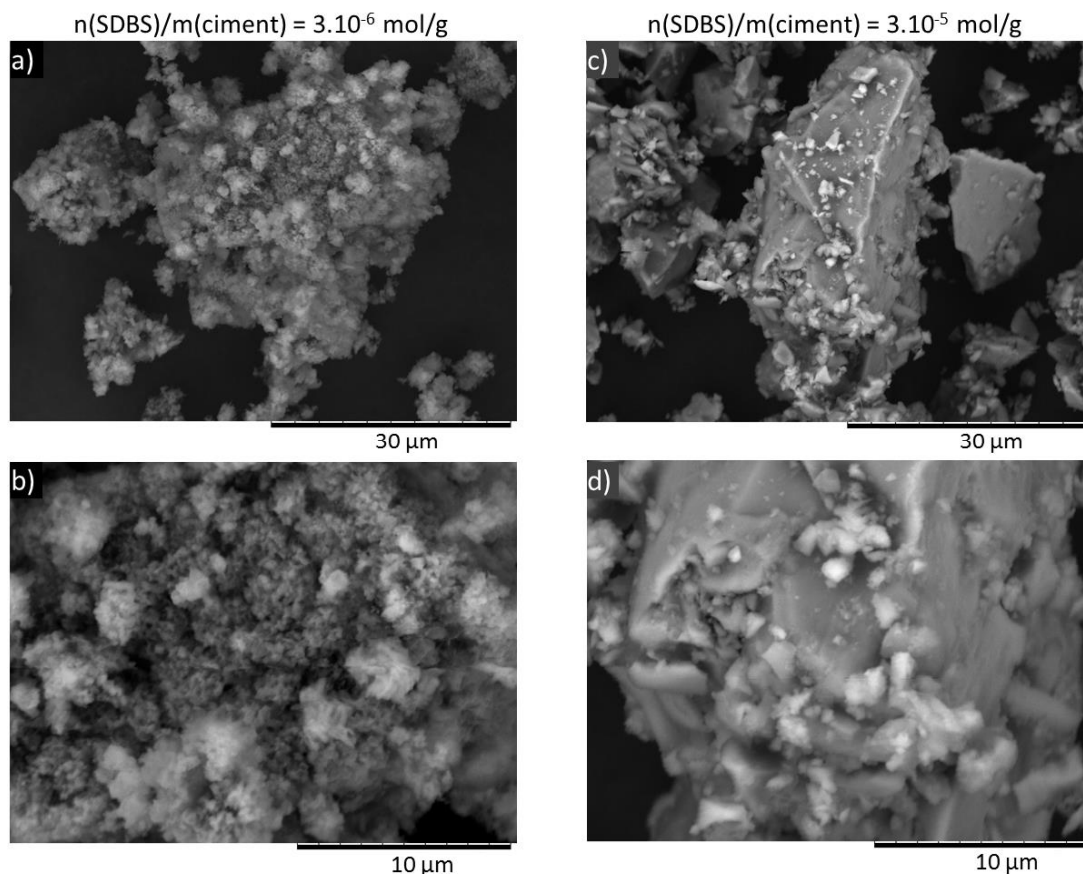


Figure 4-12 : Evolution de la morphologie des grains de ciment dans un coulis à 45 % massique en ciment après 12 h d'hydratation, observée par microscopie électronique à balayage en fonction de la quantité de SDBS introduite : a) b) 3.10^{-6} mol/g de ciment (formulation mousse stable) et c) d) 3.10^{-5} mol/g de ciment (formulation mousse instable).

Nous avons vu précédemment que, pour le coulis dans le domaine « mousse stable », le durcissement du coulis débute après 6 à 9 h d'hydratation, tandis que pour le coulis dans le domaine « mousse instable », nous n'observons aucun signe de durcissement du coulis, même après 24h d'hydratation. Si nous comparons maintenant la morphologie des grains de ciment issus des deux coulis, nous remarquons que pour la *formulation mousse stable*, les grains de ciment sont recouverts de C-S-H, la réaction d'hydratation (dissolution de la phase anhydre puis précipitation des hydrates) a donc bien eu lieu, confirmant ainsi le bon déroulement de la prise cimentaire observée dans le paragraphe précédent. Pour la *formulation mousse instable*, les grains de ciment restent lisses après 12 h d'hydratation : ils sont dépourvus de C-S-H à leur surface. L'absence de signe de durcissement du coulis est donc la conséquence de l'inhibition de la nucléation/croissance des C-S-H lorsque la quantité de SDBS est trop importante.

Nous avons mis en évidence dans cette partie que l'augmentation de la concentration en SDBS au-delà de la limite de stabilité des mousses cimentaires provoque le retard, voire l'inhibition de l'hydratation du ciment, en empêchant la nucléation des C-S-H. Il est donc intéressant d'étudier l'influence du tensioactif à l'échelle nanométrique de la structure du coulis. Pour ce faire, nous avons étudié la microstructure de coulis formulés en incorporant du SDBS.

4.3. Mésostructuration

La mésostructure est un niveau d'organisation de la matière qui se situe à une échelle de taille entre la macro et la microstructure (de 2 à 50 nm) et qui est formée lors de processus d'empreinte (ou « template »). Par exemple, lors de la synthèse de matériaux poreux inorganiques, l'utilisation de molécules organiques telles que les tensioactifs pouvant s'auto-assembler pour former différentes structures [10] induit dans certaines conditions, notamment de concentration en molécules organiques et de synthèse, la mésostructuration du matériau [11, 12]. Dans les systèmes minéraux réactifs que nous étudions, l'incorporation de tensioactif est donc susceptible de mésostructurer la matrice cimentaire par un processus d'empreinte. L'étude de la porosité provoquée par la calcination (où les gabarits organiques à l'origine de l'empreinte sont sacrifiés) et de la mésostructure du coulis induite par l'auto-assemblage du SDBS peut nous renseigner sur le type d'interaction ayant lieu entre le tensioactif et la partie minérale du système.

Afin d'étudier l'effet de la quantité de tensioactif sur la structure du coulis cimentaire à l'échelle de quelques nanomètres, nous avons calciné les échantillons dans un four Nabertherm LT 3/11/P330 jusqu'à 600 °C, de manière à dégrader le SDBS et observer la porosité laissée et donc préalablement induite par l'ajout de tensioactif. Il s'agit d'observations par microscopie électronique à transmission, ainsi que par porosimétrie par adsorption d'azote (BET). Les mesures de porosimétrie par adsorption d'azote ont été réalisées avec un porosimètre Micromeritics ASAP 2010 à l'ISM (laboratoire UMR 5255 de Bordeaux). Les échantillons calcinés ont été finement broyés au mortier avant analyse. Les courbes d'adsorption/désorption obtenues pour les différentes concentrations en SDBS testées sont présentées à la Figure 4-13.a.

Les profils des différentes isothermes de physisorption obtenus sont très proches et correspondent au type II selon la Figure 4-13.b. La très légère hystérèse, associée à la condensation capillaire ayant lieu dans les mésopores [13], nous laisse penser que le

SDBS ne mésostructure pas le coulis. Cela se traduit par des surfaces spécifiques très faibles (autour de $6 \text{ m}^2/\text{g}$).

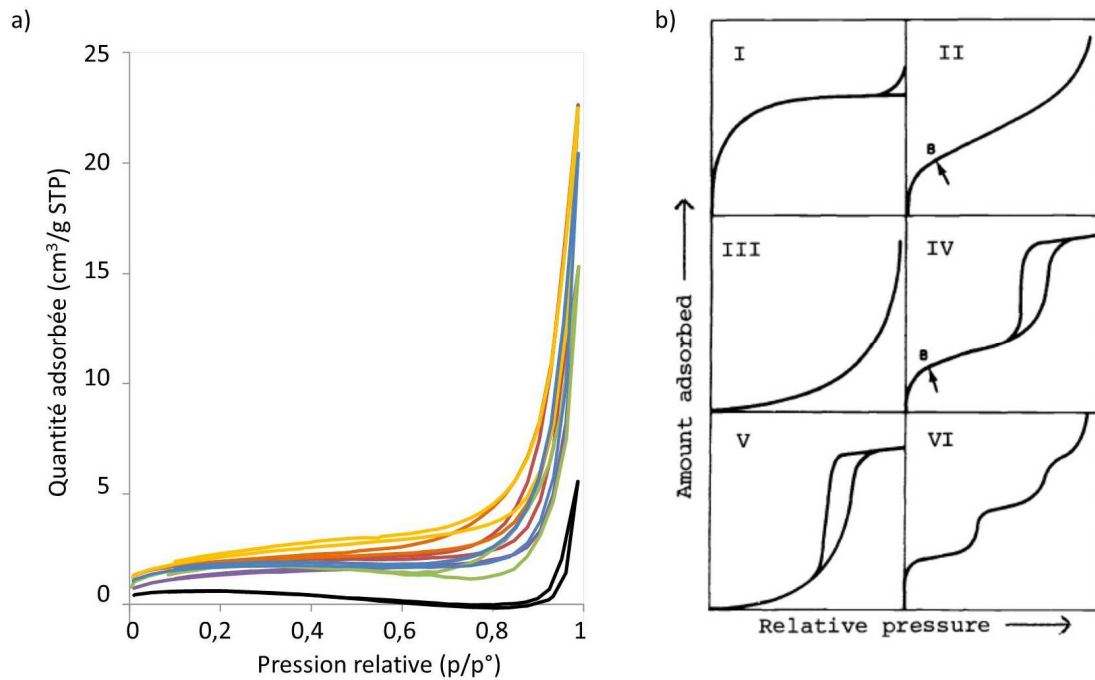


Figure 4-13 : a) Evolution des isothermes de physiorption des coulis cimentaires à 70 % massique après broyage et calcination des échantillons, en fonction de la quantité de SDBS (en mol/L): 5.10^{-4} en bleu, 1.10^{-3} en vert, 5.10^{-3} en jaune, 1.10^{-2} en orange, 5.10^{-2} en rouge, 1.10^{-1} en violet et 2.10^{-1} en noir.

Le programme de calcination est le suivant :

- température ambiante \rightarrow $180 \text{ }^\circ\text{C}$ à $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h
- $180 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 600 \text{ }^\circ\text{C}$ à $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h
- Refroidissement avec l'inertie du four

b) Représentation des différents types d'isothermes de physiorption [13]

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons observé par microscopie électronique à transmission la structure des échantillons issus de coulis cimentaires de concentrations en tensioactif extrêmes (4.10^{-3} et 2.10^{-1} mol/L) et correspondant respectivement aux rapports $n(\text{SDBS})/m(\text{ciment})$ dans le domaine « mousse stable » ($1,7.10^{-6}$ mol/g) et dans le domaine « mousse instable » ($8,6.10^{-5}$ mol/g). Les observations en microscopie électronique à transmission ont été réalisées avec un microscope Jeol 2200 FS. Les échantillons calcinés et finement broyés ont été dispersés dans de l'éthanol, puis déposés sur une grille de cuivre couverte d'une membrane Formvar/carbone. Après évaporation de l'éthanol, les grilles sont introduites dans le microscope et les échantillons observés. Les clichés des coulis situés dans chacun des domaines de stabilité sont présentés en Figure 4-14 et Figure 4-15.

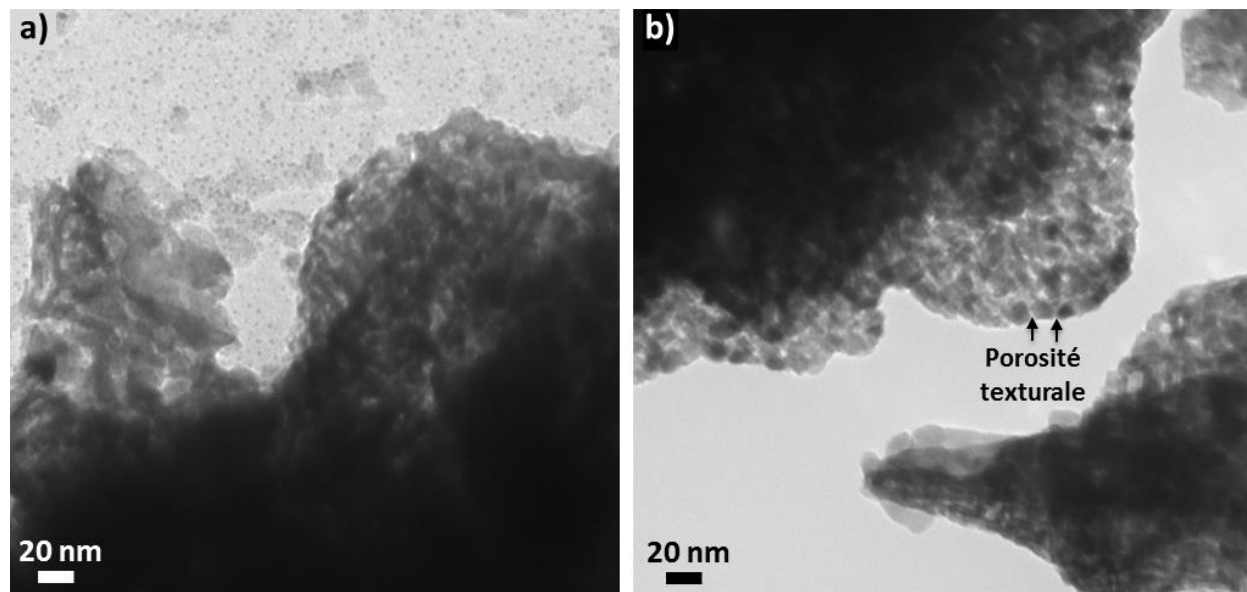


Figure 4-14 : Clichés de microscopie électronique à transmission d'un coulis à 70 % massique en ciment et 4.10^{-3} mol/L de SDBS, broyé et calciné.

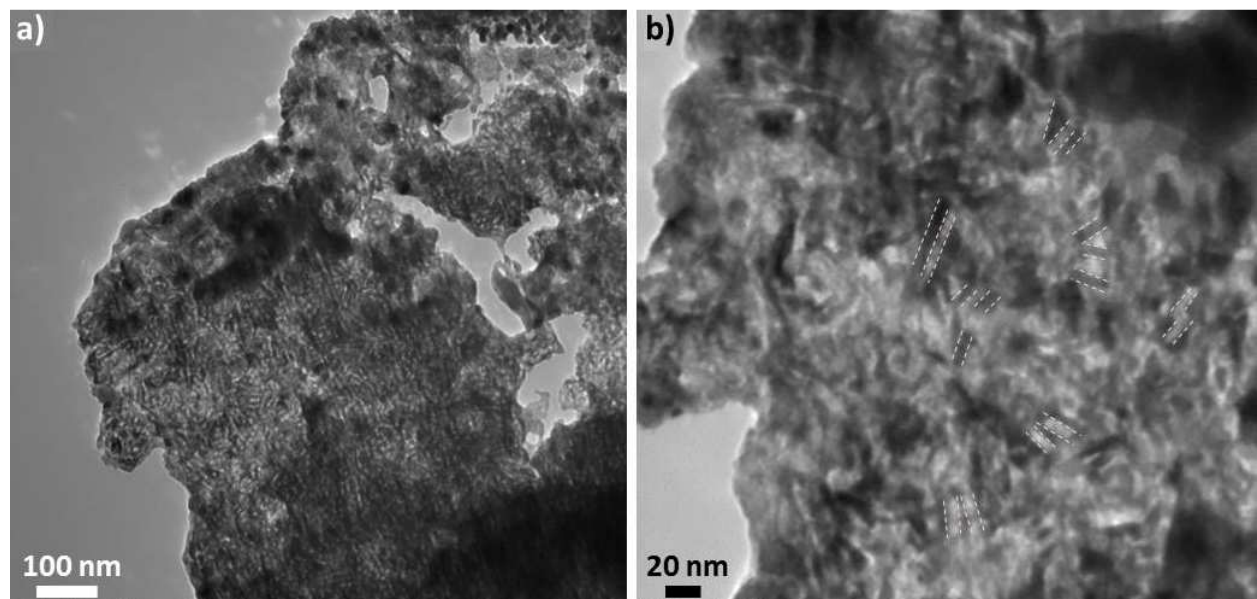


Figure 4-15 : Clichés de microscopie électronique à transmission d'un coulis à 70 % massiques en ciment et 2.10^{-1} mol/L de SDBS, broyé et calciné. a) Vue d'ensemble et b) zoom avec mise en évidence des mésopores tubulaires.

Nous pouvons observer sur les clichés de microscopie électronique à transmission que pour l'échantillon dont la concentration en tensioactif est égale à 4.10^{-3} mol/L (Figure 4-14), les grains présentent seulement une porosité texturale, qui n'est pas induite par la présence de SDBS, confirmant ainsi ce que nous avons observé par porométrie. Cela signifie que dans cette gamme de concentration, une grande majorité du SDBS introduit n'est pas disponible pour mésostructurer le squelette inorganique.

Cependant, pour l'échantillon le plus concentré en SDBS (Figure 4-15), nous observons la présence de mésopores tubulaires, d'une épaisseur de 5 nm. Ces mésopores pourraient être dus à l'empreinte de micelles vermiculaires de SDBS [14]. La mésoporosité probablement induite ici par l'autoassemblage de molécules de tensioactif a pu ne pas être détectée par physisorption d'azote à cause de l'absence de connectivité des mésopores, qui ne sont donc pas accessibles par les molécules d'azote.

Nous avons donc mis en évidence l'influence du SDBS sur la structure du coulis à l'échelle micrométrique puis nanométrique avec l'étude de la taille et de la morphologie des grains, ainsi que la porosité du coulis après calcination. Afin de mettre en évidence le type de modification de structure induite par l'ajout de SDBS dans le coulis et donc les interactions organo-minérales mises en jeu dans les mousses cimentaires, nous avons étudié l'influence du tensioactif sur la nature des phases cristallines présentes lors de l'hydratation du ciment.

4.4. Cristallographie

Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil fabriqué par la société Bruker. Le faisceau est délivré par un générateur RIGAKU MicroMax 007HF comportant un tube à anode rotative en cuivre d'une énergie de 8 keV couplée à un miroir confocal Osmic Max-Flux qui sélectionne la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Le faisceau sous vide est collimaté et un détecteur Mar345 de MARRESEARCH de dimensions 345 x 345 mm placé à une distance D de l'échantillon permet d'acquérir un spectre bidimensionnel. Nous obtenons ainsi l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ ou de l'angle de diffusion 2θ . La gamme de vecteur et d'angle de diffusion disponible dépend de la géométrie adoptée. Par exemple, lorsque l'échantillon est placé à une distance de 150 mm du détecteur, la configuration nous permet d'atteindre des angles 2θ allant de $0,95^{\circ}$ à 49° .

Afin de vérifier la présence de portlandite dans les coulis avec SDBS, nous avons tout d'abord comparé la structure des coulis avec et sans SDBS avec celle de l'hydroxyde de calcium commercial (Sigma Aldrich) en fixant $D = 149 \text{ mm}$. L'hydroxyde de calcium a été analysé dans un capillaire de 1,5 mm. Les échantillons permettant d'étudier la structure du coulis avec et sans SDBS ont été préparés en étalant des coulis cimentaires de 10 % massique en ciment âgés de 24h sur un scotch double face collé sur le porte échantillon. Les diffractogrammes ont ensuite été obtenus en soustrayant le signal brut de l'échantillon et celui du scotch seul. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure

4-16. Pour simplifier la comparaison entre diffractogrammes, les intensités ont été multipliées par un facteur arbitraire.

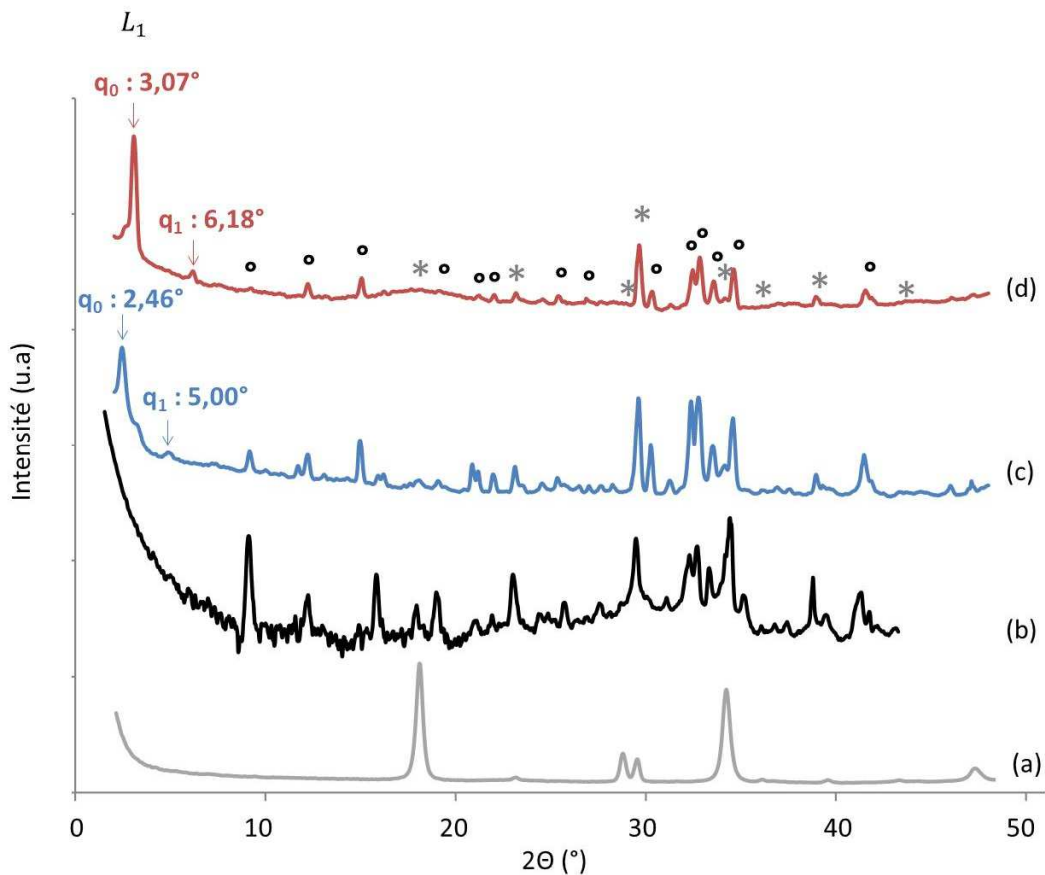


Figure 4-16 : Comparaison des diffractogrammes de a) Ca(OH)_2 (en gris), b) d'un coulis à 10 % massique en ciment sans SDBS (en noir), c) à $[\text{SDBS}] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ (en bleu) et d) à $[\text{SDBS}] = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ (en rouge) après 24 h d'hydratation. Les signes « * » correspondent aux pics de Ca(OH)_2 et « x » correspondent aux pics identiques entre les trois échantillons de coulis cimentaires. Le pic principal et le premier ordre de la phase lamellaire L_1 sont mis en évidence par des flèches et leur position en vecteur d'onde « q » est inscrite.

Comparons tout d'abord les diffractogrammes des coulis cimentaires (Figure 4-16.b, c et d) et celui de la chaux (Figure 4-16.a). Pour le coulis sans SDBS, nous retrouvons en particulier les pics caractéristiques de la chaux (*). Lors de l'ajout de SDBS, il semblerait que leurs intensités soient atténuées, nous laissant penser que l'ajout de tensioactif perturbe la précipitation de la portlandite. Si nous corrélons ce résultat avec l'étude de la morphologie des grains de ciment en fonction de la quantité de SDBS introduite, nous pouvons conclure que l'ajout de tensioactif inhibe non seulement la nucléation des C-S-H, mais limite également la précipitation de Ca(OH)_2 . Si nous comparons maintenant les diffractogrammes des coulis avec et sans SDBS, nous retrouvons des pics positionnés aux mêmes angles de diffraction pour les trois coulis (°).

Il n'y a donc pas de modification de la structure des grains de ciment entre les échantillons avec et sans SDBS. Cependant, nous observons l'apparition d'une structure aux petits angles lors de l'ajout de SDBS dans le coulis. En effet, pour le coulis cimentaire où $[SDBS]_i = 2,5.10^{-2}$ mol/L (Figure 4-16.c), le diffractogramme montre la présence d'une phase lamellaire L_1 dont le pic principal se situe à $2,46^\circ$. Lorsque la concentration en SDBS augmente ($[SDBS]_i = 3.10^{-1}$ mol/L, Figure 4-16.d), nous observons un déplacement de la position du pic principal vers les plus grands angles ($3,07^\circ$). Nous pouvons calculer, grâce à la loi de Bragg (équation 4-3), la distance caractéristique des phases lamellaires :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 4-3$$

avec d la distance caractéristique entre deux plans cristallographiques, θ l'angle de Bragg (correspondant à la moitié de l'angle de diffusion), n l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde des rayons X. Pour n égal à 1, la distance caractéristique (ou distance interlamellaire d_1) de la phase L_1 est donc de 35,9 Å sur la Figure 4-16.c et de 28,7 Å sur la Figure 4-16.d. La taille d'une molécule de SDBS étant d'environ 20 Å [15], nous pouvons donc supposer que les molécules de tensioactif, dont les chaînes aliphatiques s'enchevêtrent, participent à la formation de ces phases lamellaires, avec une diminution de la distance interlamellaire lorsque la concentration en SDBS augmente. Nous pouvons alors supposer que la diminution de la distance interlamellaire d_1 est due à l'augmentation importante de la concentration en tensioactif dans le coulis cimentaire (3.10^{-1} mol/L) et donc à la diminution de la quantité d'eau entre les bicouches.

D'après de précédentes études sur l'autoassemblage du SDBS en solution [14, 16], les molécules s'organisent en micelles sphériques, puis en bâtonnet, en micelles vermiculaires et enfin en bicouches lorsque la concentration augmente. Si nous analysons le diffractogramme de solutions de SDBS à différentes concentrations supérieures à la CMC (Figure 4-17), nous notons l'apparition d'un pic lorsque la concentration en tensioactif augmente. Plus la quantité de tensioactif est importante, plus le pic est intense et se décale vers les petits angles (de $3,1^\circ$ à $2,6^\circ$), c'est-à-dire vers une distance caractéristique de plus en plus grande (de 28,1 à 33,8 Å). Cependant, nous n'observons pas de phase lamellaire, même à 1.10^{-1} mol/L, une concentration 4 fois supérieure à celle du coulis de la Figure 4-16.c dans lequel apparaît la phase L_1 où $q_0 = 2,46^\circ$. Nous pouvons donc conclure que la présence de la phase lamellaire L_1 dans les coulis cimentaires formulés avec du SDBS ne résulte pas seulement de l'autoassemblage du tensioactif, mais d'une interaction entre le tensioactif et la partie minérale du ciment. Cette observation justifie une fois de plus l'importance de l'étude des interactions entre la partie minérale et la partie organique dans les mousses cimentaires.

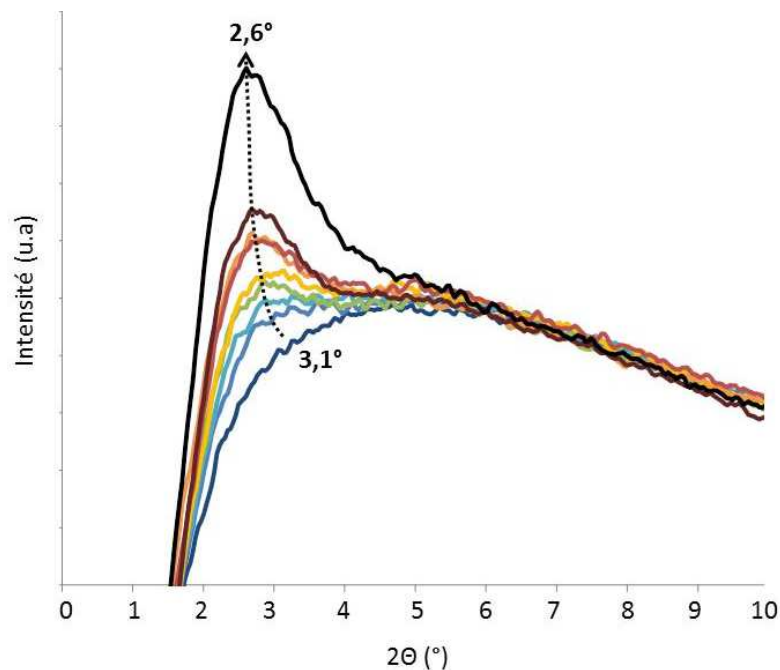


Figure 4-17 : Diffractogrammes de solutions aqueuse de SDBS de différentes concentrations :
— 1.10^{-2} ; — $2,5.10^{-2}$; — 3.10^{-2} ; — $3,5.10^{-2}$; — 4.10^{-2} ; — $4,5.10^{-2}$;
— 5.10^{-2} ; — $7,5.10^{-2}$; — 10^{-1}

5. Conclusion

Nous avons mis en évidence dans le CHAPITRE 3 le rôle déstabilisant du SDBS lorsqu'il est introduit au-delà d'une certaine quantité qui dépend du procédé. Cette observation nous a amené à étudier l'influence du tensioactif sur le comportement et les propriétés des suspensions cimentaires.

D'un point de vue rhéologique, l'ajout de SDBS promeut la formation des mousses cimentaires, puisqu'il permet d'incorporer facilement de l'air dans le coulis. Le SDBS permet également d'augmenter la contrainte seuil du coulis, ce qui devrait favoriser la stabilité des mousses cimentaires en limitant le drainage dans les bords de Plateau. Malgré l'augmentation de la contrainte seuil, l'ajout de SDBS entraîne également la sédimentation des grains de ciment dans le coulis lorsque la quantité de tensioactif est au-delà de la limite de stabilité des mousses cimentaires (au-delà de 2.10^{-5} moles de SDBS par gramme de ciment). Cependant, nous avons montré que la sédimentation des grains de ciment n'était pas le seul paramètre influençant la stabilité des mousses cimentaires. En effet, après quelques heures d'hydratation, nous avons observé un retard (voire une inhibition) de la prise cimentaire lorsque la quantité en SDBS est au-delà de la limite de stabilité des mousses cimentaires ($n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-5}$ mol/g). Cette quantité importante de SDBS empêche le durcissement du coulis,

favorisant ainsi l'effondrement de la mousse cimentaire. Nous avons cependant observé que le coulis dont la composition correspond à la mousse cimentaire qui subit un début d'effondrement avec le procédé CRPP (2.10^{-5} mol/g de ciment) présente un temps de début d'hydratation proche de celui des coulis sans SBDS ou dont la composition correspond à des mousses cimentaires stables, mais présente un retard au niveau du durcissement. La présence de SDBS peut donc détériorer le caractère liant de la matrice cimentaire dans les mousses, sans pour autant retarder la réaction d'hydratation. Nous avons donc étudié l'influence du SDBS sur la structure du coulis et des grains de ciment et avons montré que l'excès de tensioactif empêchait effectivement la création d'une microstructure entre les grains de ciment, plus précisément la nucléation/croissance des C-S-H, ainsi que la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nous avons également observé la présence de phases lamellaires issues d'une interaction entre le tensioactif et la partie minérale dans les coulis.

Nous avons donc souligné l'importance des interactions organo-minérales dans les systèmes non moussés. Afin de comprendre la nature de ces interactions, nous allons étudier dans le chapitre suivant la répartition du tensioactif entre les différents éléments du coulis cimentaire, en fonction de la quantité de SDBS introduite.

Bibliographie

- [1]. P. F. LUCKHAM AND S. ROSSI, *The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*. *Advances in Colloid and Interface Science*, **82** (1-3), 1999, p. 43-92.
- [2]. M. SJOBERG, L. BERGSTROM, A. LARSSON, AND E. SJOSTROM, *The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions*. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **159** (1), 1999, p. 197-208.
- [3]. L. BESRA, D. K. SENGUPTA, S. K. ROY, AND P. AY, *Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension*. *Separation and Purification Technology*, **37** (3), 2004, p. 231-246.
- [4]. S. CHANDRA AND P. FLODIN, *Interactions of polymers and organic admixtures on portland cement hydration*. *Cement and Concrete Research*, **17** (6), 1987, p. 875-890.
- [5]. C. JOLICOEUR AND M. A. SIMARD, *Chemical admixture-cement interactions: Phenomenology and physico-chemical concepts*. *Cement and Concrete Composites*, **20** (2-3), 1998, p. 87-101.
- [6]. J. J. THOMAS, *A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration*. *Journal of the American Ceramic Society*, **90** (10), 2007, p. 3282-3288.
- [7]. J. E. WALLEVIK, *Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown*. *Cement and Concrete Research*, **39** (1), 2009, p. 14-29.
- [8]. M. Y. A. MOLLAH, W. J. ADAMS, R. SCHENNACH, AND D. L. COCKE, *Review of cement-superplasticizer interactions and their models*. *Advances in Cement Research*, **12** (4), 2000, p. 153-161.
- [9]. E. KNAPEN AND D. VAN GEMERT, *Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers*. *Cement and Concrete Research*, **39** (1), 2009, p. 6-13.
- [10]. J. N. ISRAELACHVILI, *19 - Thermodynamic Principles of Self-Assembly*, in *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. 2011, Academic Press: San Diego. p. 503-534.
- [11]. J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T. W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. MCCULLEN, J. B. HIGGINS, AND J. L. SCHLENKER, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. *Journal of the American Chemical Society*, **114** (27), 1992, p. 10834-10843.

- [12]. C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI, AND J. S. BECK, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. *Nature*, **359**, 1992, p. 710-712.
- [13]. K. S. W. SING, *Reporting physisorption data for gaz/solid system*. International Union of Pure and Applied Chemistry, **54** (11), 1982, p. 2201-2218.
- [14]. J. GAO, W. GE, AND J. LI, *Effect of concentration on surfactant micelle shapes —A molecular dynamics study*. *Science in China Series B: Chemistry*, **48** (5), 2005, p. 470-475.
- [15]. Y. LIN, Y. QIAO, X. CHENG, Y. YAN, Z. LI, AND J. HUANG, *Hydrotropic salt promotes anionic surfactant self-assembly into vesicles and ultralong fibers*. *Journal of Colloid and Interface Science*, **369** (1), 2012, p. 238-244.
- [16]. F. PALAZZESI, M. CALVARESI, AND F. ZERBETTO, *A molecular dynamics investigation of structure and dynamics of SDS and SDBS micelles*. *Soft Matter*, **7** (19), 2011, p. 9148-9156.

Chapitre 5

Interactions spécifiques du SDBS
avec les différents constituants
d'un coulis

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	125
PARTIE A.....	126
1. REPARTITION DU SDBS DANS LE COULIS CIMENTAIRE A L'ETAT FRAIS.....	126
2. REPARTITION DU SDBS DANS LE SURNAGEANT DU COULIS CIMENTAIRE.....	129
2.1. Aspect des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis	130
2.2. Structure des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis	131
2.3. Taille des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis	133
2.4. Consommation du SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis.....	138
3. REPARTITION DU SDBS DANS UNE SUSPENSION DE CARBONATE DE CALCIUM	141
4. CONCLUSION INTERMEDIAIRE	142
PARTIE B.....	144
1. CARACTERISATION DE LA REACTION ENTRE LE SDBS ET LE CALCIUM ET COMPARAISON AVEC LE SYSTEME SDBS/SURNAGEANT	144
1.1. Conditions de formation des précipités	145
1.1.1. Aspect des échantillons	145
1.1.2. Détermination du produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$	147
1.1. Structure des produits dans le système SDBS/ CaCl_2	148
1.2. Taille des produits dans le système SDBS/ CaCl_2	150
1.3. Consommation du SDBS dans le système SDBS/ CaCl_2	154
2. CONFIRMATION DE LA CONSOMMATION DU SDBS PAR LE CALCIUM DANS LE COULIS CIMENTAIRE	159
2.1. Evolution des concentrations en SDBS et en calcium dans le coulis en fonction de la quantité de SDBS introduite.....	159
2.2. Consommation du SDBS.....	161
2.3. Structure et taille.....	163
CONCLUSION.....	166
BIBLIOGRAPHIE	167

Introduction

La localisation du SDBS dans les mousses cimentaires dépend de ses interactions avec les différents éléments du système (la surface des particules de ciment, l'interface eau/air, les ions en solution, les hydrates...) et de son état chimique (en molécules uniques, en micelles...). En effet, les tensioactifs, de par leur structure amphiphile, s'adsorbent aux interfaces gaz/liquide comme décrit dans le CHAPITRE 1, mais également aux interfaces solide/liquide [1]. Un des premiers modèles ayant été proposé est celui de Langmuir, qui fait une analogie entre l'adsorption de petites molécules à la surface d'un solide à l'état des molécules dans un gaz [2]. Ce modèle, même s'il ne prend pas en compte l'hétérogénéité des surfaces ou le nombre de couches moléculaires adsorbées, permet tout de même d'appréhender la quantité de molécules adsorbées *via* l'établissement d'isothermes d'adsorption.

Afin de simplifier l'étude de la distribution du SDBS dans les systèmes que nous étudions, nous avons décidé de ne pas considérer dans un premier temps les interactions du tensioactif avec les interfaces eau/air en travaillant avec le système non moussé : SDBS/coulis cimentaire. De cette manière, nous pourrions mesurer la quantité de SDBS ayant interagi avec le minéral en fonction de celle qui est introduite et, en comparant l'allure des courbes obtenues dans le système dit « réel » (SDBS/coulis cimentaire) avec celles obtenues dans des systèmes dits « simplifiés » (surnageant d'un coulis cimentaire, suspension de carbonate de calcium et enfin chlorure de calcium), nous mettrons en évidence l'interaction organo-minérale prédominante dans les coulis cimentaires.

Partie A

1. Répartition du SDBS dans le coulis cimentaire à l'état frais

Afin d'effectuer l'isotherme d'adsorption du SDBS à la surface des grains de ciment, nous avons préparé des coulis cimentaires à différentes concentrations en SDBS en suivant le protocole présenté dans la PARTIE 2.3 du CHAPITRE 2. Pour rappel, les coulis sont centrifugés à 10000 tours/min pendant 5 min, après 30 minutes de contact entre le ciment et le SDBS. Ce temps a été choisi de manière à ce que la prise en masse de la suspension n'empêche pas la séparation des grains de ciment et de la solution interstitielle. Le surnageant est ensuite récupéré à l'aide d'une seringue puis centrifugé une deuxième fois à 10000 tours/min pendant 30 min afin de retirer les derniers grains de ciment en suspension dans le liquide. Enfin, le SDBS libre en solution est dosé par spectroscopie UV-visible. A partir de la quantité de SDBS libre en solution, nous pouvons calculer la masse de tensioactif adsorbé ($m(SDBS)_{ads}$) selon la relation 5-1 :

$$m(SDBS)_{ads} = (n(SDBS)_i - n(SDBS)_{dosé}) \times M(SDBS) \quad 5-1$$

avec $n(SDBS)_i$ le nombre de moles de SDBS introduit dans le coulis, $n(SDBS)_{dosé}$ le nombre de moles de SDBS dosé (calculé en multipliant $[SDBS]_{dosé}$ par le volume de phase aqueuse $V_{phase\ aqueuse}$) et $M(SDBS)$ la masse molaire du SDBS, égale à 348,48 mol/g. De manière à tracer l'isotherme d'adsorption du SDBS à la surface des grains de ciment, nous représentons sur la Figure 5-1 la masse de SDBS adsorbé par masse de ciment, en fonction de la concentration de SDBS libre en solution, pour un coulis dont le pourcentage massique en ciment $\%m(ciment)$ est égal à 63% massique. Ce pourcentage a été choisi de manière à rester proche des 70 % massiques étudiés dans le chapitre précédent, tout en permettant de verser simplement le coulis dans les tubes à centrifuger.

Lorsque la concentration en SDBS libre en solution ($[SDBS]_{dosé}$) augmente, nous observons une augmentation de la quantité de SDBS adsorbé par masse de ciment (Figure 5-1). Cette augmentation devient linéaire lorsque la quantité de SDBS adsorbé par masse de ciment dépasse l'estimation de la quantité nécessaire pour recouvrir entièrement la surface des grains de ciment du coulis, en supposant une adsorption du tensioactif en monocouche et une surface spécifique des grains de ciment égale à $1\text{ m}^2/\text{g}$.

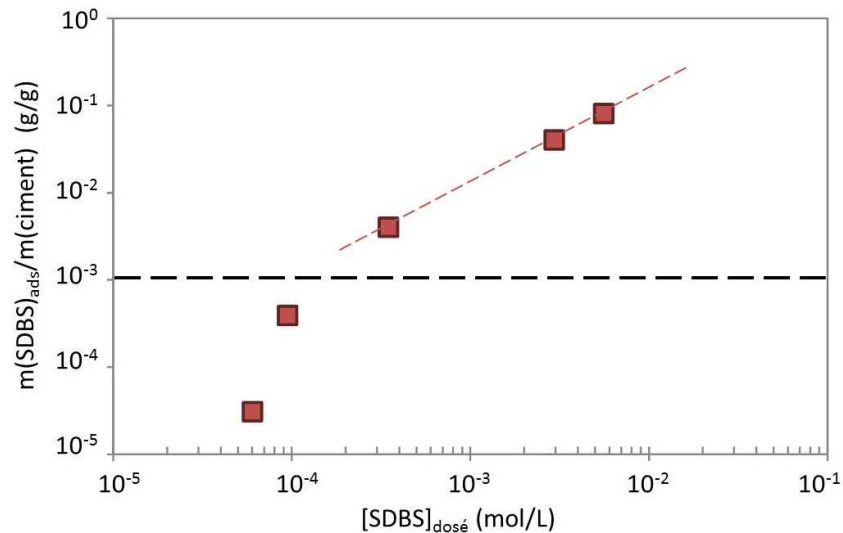


Figure 5-1 : Isotherme d'adsorption du SDBS à la surface des grains de ciment pour des coulis de 63 % massique en ciment en fonction de la concentration en SDBS résiduel. Les traits rouges en pointillés représentent la tendance de l'évolution de la quantité de SDBS adsorbé par masse de ciment après qu'elle ait dépassé l'estimation de la quantité nécessaire pour recouvrir toute la surface des grains de ciment, symbolisée par un trait noir en pointillés, en supposant une adsorption en monocouche. Les barres d'erreurs sont plus petites que les points.

Nous pouvons donc conclure de la Figure 5-1 que, d'une part, l'allure de la courbe obtenue ne ressemble pas aux isothermes d'adsorption classiques de petites molécules sur une surface solide [2] puisque l'on n'observe pas de plateau et d'autre part, le SDBS est « consommé » en très grandes proportions dans le coulis. En effet, nous utiliserons dans la suite du manuscrit le terme général de « consommation » à la place d'« adsorption » car, n'étant pas dans le cas d'une adsorption classique de petites molécules sur une surface solide, nous ne pouvons plus parler de SDBS adsorbé ($m(SDBS)_{ads}/m(ciment)$) pour décrire la quantité de SDBS qui n'est pas retrouvée dans le surnageant. Nous exprimerons cette consommation à travers le pourcentage molaire de SDBS consommé $\%n(SDBS)_{cons}$, qui est le rapport du nombre de moles de SDBS ayant réagi/interagi avec le minéral $n(SDBS)_{cons}$ au nombre de moles de tensioactif introduit dans le coulis $n(SDBS)_i$ (5-2).

$$\%n(SDBS)_{cons} = \frac{n(SDBS)_i - n(SDBS)_{dosé}}{n(SDBS)_i} \quad 5-2$$

avec $n(SDBS)_i$ le nombre de moles de SDBS introduit dans le coulis et $n(SDBS)_{dosé}$ le nombre de moles de SDBS dosé (calculé en multipliant $[SDBS]_{dosé}$ par le volume de phase aqueuse $V_{phase\ aqueuse}$).

De plus, afin d'étendre cette étude à des concentrations en SDBS plus élevées, nous avons décidé de formuler des coulis dont la fraction en ciment est plus faible : 35 ; 25 ; 10 ; 2,5 et 1 % massique. En effet, compte tenu de la solubilité du SDBS, il est difficile expérimentalement d'incorporer des quantités de SDBS plus importantes dans un coulis cimentaire dont le pourcentage massique en ciment est si élevé (63 %). Nous avons donc fait varier la quantité relative de SDBS dans l'échantillon. Afin de tenir compte des différents pourcentages massiques en ciment utilisés pour formuler les coulis, nous pouvons normaliser le nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment dans le coulis et tracer le pourcentage molaire de SDBS consommé en fonction de ce rapport ($n(SDBS)_i/m(ciment)$) (Figure 5-2).

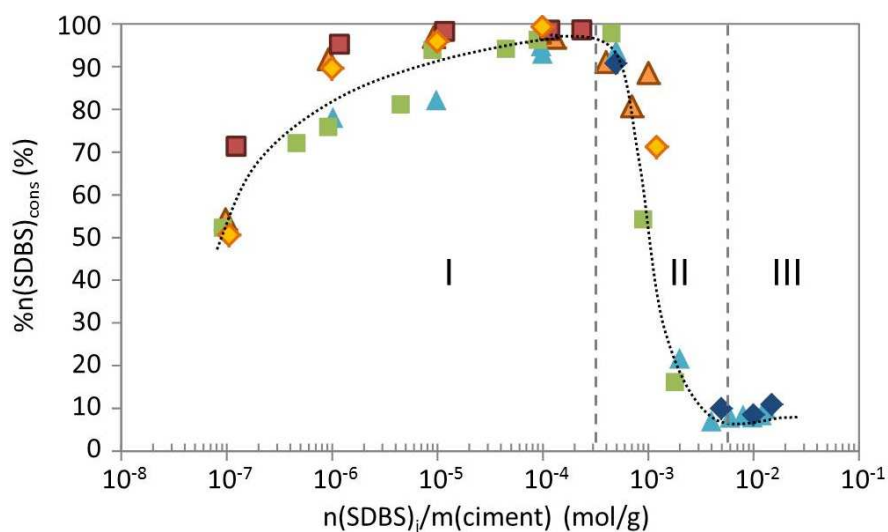


Figure 5-2 : Pourcentage molaire de SDBS consommé dans des coulis cimentaires en fonction du nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment, pour différents pourcentages massiques en ciment (◆ : 1 % ; ▲ : 2,5 % ; ■ : 10 % ; ◆ : 25 % ; ▲ : 35 % ; ■ : 63 %). Les traits en pointillés sont un guide visuel. Le graphique est divisé en trois domaines (I, II, et III) détaillés dans le paragraphe suivant.

Nous observons que l'ensemble des courbes se superposent sur une courbe unique, symbolisée par le trait noir en pointillé et divisible en trois domaines :

- Le domaine I où $\%n(SDBS)_{cons}$ augmente avec $n(SDBS)_i/m(ciment)$
- Le domaine II où $\%n(SDBS)_{cons}$ chute brutalement de 99 à 5-10 %
- Le domaine III où $\%n(SDBS)_{cons}$ est constant et proche de 5-10 %

Nous sommes donc en présence d'un système où la consommation du SDBS par le minéral ne sature pas à une valeur plateau gouvernée par la surface solide disponible dans le milieu. La courbe présente une allure plus complexe démontrant que la consommation n'est pas uniquement due à un phénomène d'adsorption de petites molécules à la surface d'un solide.

Afin de mettre en évidence l'interaction entre la partie organique et la partie minérale du système provoquant la consommation du SDBS, nous avons choisi d'étudier la répartition du SDBS dans les différents éléments du coulis de manière indépendante, en commençant par l'interaction du SDBS avec la solution aqueuse qui compose le coulis cimentaire.

2. Répartition du SDBS dans le surnageant du coulis cimentaire

Pour s'affranchir de la contribution "adsorption" de la consommation du SDBS et déterminer les autres interactions potentielles, nous considérons uniquement la partie liquide du système cimentaire (appelée ici « surnageant du coulis »), sans les particules solides réactives, qui :

- constituent un réservoir *quasi* inépuisable d'ions (dissolution continue dans la phase aqueuse) qui réagissent et précipitent sous forme d'hydrates
- peuvent provoquer l'adsorption des molécules tensioactives à leur surface.

Pour cela, nous avons ajouté du SDBS à différentes concentrations dans une solution aqueuse qui a été préalablement mise au contact de grains de ciment pendant 30 minutes. Nous qualifierons ce système de « système cimentaire sans particules ». Le protocole est présenté à la Figure 5-3.

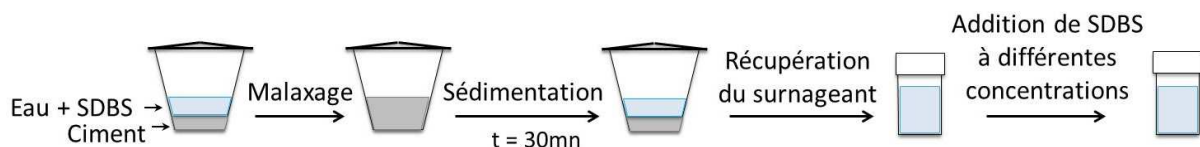


Figure 5-3 : Représentation schématique du protocole de préparation des échantillons SDBS/surnageant du ciment.

Nous avons donc formulé puis malaxé au Rayneri des suspensions très peu concentrées en ciment (45% massique) que nous avons laissées sédimenter 30 minutes. Ce temps a été choisi en accord avec le temps de contact entre le ciment et l'eau avant le mélange avec la mousse aqueuse lors de la formulation des mousses cimentaires. Nous avons ensuite récupéré le surnageant à l'aide d'une seringue, qui nous avons ensuite réparti dans différents flacons. Nous avons ensuite dilué d'un facteur 2 le surnageant contenu dans les différents flacons en ajoutant une solution de SDBS différente pour chaque échantillon (concentrations avant mélange : de 1.10^{-3} à 2.10^{-1} mol/L). La concentration en SDBS dans l'échantillon $[SDBS]_i$ (concentration après mélange) est donc deux fois plus faible que celle de la solution avec laquelle il a été préparé. Nous

allons décrire l'aspect des échantillons ainsi préparés avant de caractériser leur structure et de discuter la consommation du SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis.

2.1. Aspect des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis

L'évolution de l'aspect macroscopique des échantillons issus de la dilution du surnageant avec les solutions de SDBS de 5.10^{-2} à 2.10^{-1} mol/L est présentée à la Figure 5-4, en fonction de la concentration en SDBS dans l'échantillon $[SDBS]_i$. L'aspect des échantillons préparés avec les solutions de SDBS les moins concentrées n'est pas présenté car il est identique à celui de la Figure 5-4.a.

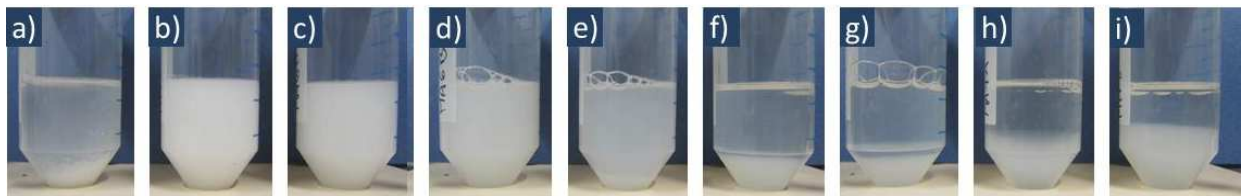


Figure 5-4 : Photographie des échantillons obtenus après avoir dilué d'un facteur 2 le surnageant d'un coulis cimentaire à 45 % massique avec des solutions de SDBS dont la concentration va de 5.10^{-2} à 2.10^{-1} mol/L. $[SDBS]_i$ (en mol/L) : a) $1,0.10^{-2}$; b) $2,5.10^{-2}$; c) $3,0.10^{-2}$; d) $3,5.10^{-2}$; e) $4,0.10^{-2}$; f) $4,5.10^{-2}$; g) $5,0.10^{-2}$; h) $7,5.10^{-2}$; i) $1,0.10^{-1}$.

Tout d'abord, nous observons la modification de l'aspect des échantillons suite à l'ajout de SDBS. Il se produit donc une ou plusieurs interaction(s)/réaction(s) entre le tensioactif et des éléments présents dans le surnageant du coulis cimentaire. En effet, pour une concentration initiale en SDBS $[SDBS]_i$ égale à 10^{-2} mol/L (Figure 5-4.a), nous observons la formation d'objets qui sédimentent au fond du tube. Lorsque la concentration initiale en SDBS augmente, les échantillons deviennent turbides (Figure 5-4.a à b) sans sédimentation visible au bout de 24 h, puis s'éclaircissent (Figure 5-4.b à e) sans sédimentation non plus et finalement déphasent (Figure 5-4.f à i). Il y a donc, en fonction de la concentration en SDBS, une première transition entre $1,0.10^{-2}$ (Figure 5-4.a) et $2,5.10^{-2}$ mol/L (Figure 5-4.b) où les objets sont mieux dispersés dans le volume et une seconde entre $4,0.10^{-2}$ (Figure 5-4.e) et $4,5.10^{-2}$ mol/L (Figure 5-4.f) où le système déphase.

Afin d'identifier le ou les produit(s) formé(s) dans chacun des domaines, nous allons d'abord caractériser les échantillons en termes de structure, ensuite en termes de taille. Enfin, nous étudierons la consommation du SDBS au cours de cette réaction/interaction avec les éléments du surnageant du coulis.

2.2. Structure des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis

Afin d'identifier le produit formé dans chacun des domaines, nous avons centrifugé les échantillons et récupéré le culot pour l'analyser en diffraction des rayons X dans des capillaires de 1,5 mm. Les résultats pour les petits angles sont présentés à la Figure 5-5. Pour simplifier la comparaison entre diffractogrammes, les intensités ont été multipliées par un facteur arbitraire. Tous les angles sont exprimés en 2θ .

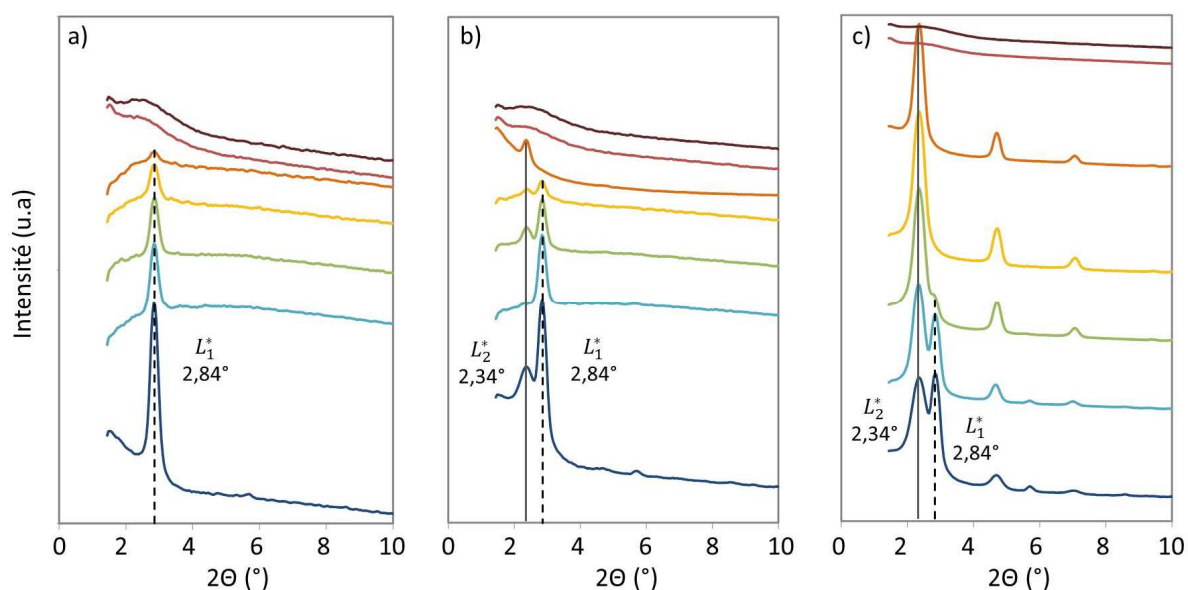


Figure 5-5 : Diffractogrammes aux petits angles des culots des échantillons de la Figure 5-4 a) à $t = 0$; b) à $t = 2$ jours et c) à $t = 21$ jours. $[SDBS]_i$ (en mol/L) : —■— $1,0 \cdot 10^{-2}$; —■— $2,5 \cdot 10^{-2}$; —■— $3,0 \cdot 10^{-2}$; —■— $3,5 \cdot 10^{-2}$; —■— $4,0 \cdot 10^{-2}$; —■— $7,5 \cdot 10^{-2}$; —■— $1,0 \cdot 10^{-1}$. Les traits en pointillés sont un guide visuel indiquant la position des pics de diffraction principaux des deux phases lamellaires.

Nous observons, pour l'échantillon analysé à $t = 0$ (Figure 5-5.a), une phase lamellaire L_1^* dont le pic principal est positionné à $2,84^\circ$, correspondant à une distance interlamellaire $d_{(001)1}^*$ de $31,2 \text{ \AA}$. Lorsque la concentration en SDBS augmente, l'intensité des pics diminue, pour finalement ne former qu'une bosse aux plus petits angles (vers $2,46^\circ$) soit une distance caractéristique $d_1^{*'}$ de $35,9 \text{ \AA}$. En comparant ces résultats avec l'aspect des échantillons associés, nous remarquons que l'intensité des pics diminue fortement lorsque l'on passe du domaine où les objets sédimentent (Figure 5-4.a) à celui où ils sont dispersés (Figure 5-4.b), puis l'intensité diminue encore lorsque qu'ils s'éclaircissent (Figure 5-4.b à e) et enfin les pics disparaissent pour laisser place à une structure plus amorphe à plus grande distance caractéristique ($d_1^{*'}$) pour les échantillons diphasiques (Figure 5-4.f à i). Lorsque l'échantillon vieillit (Figure 5-5.b et c), nous observons l'apparition d'une seconde phase lamellaire L_2^* dont le pic principal est

positionné à $2,34^\circ$, correspondant à une distance interlamellaire $d_{(001)2}^*$ de $37,8 \text{ \AA}$. L'intensité des pics associés à cette phase augmente avec le temps et la concentration en SDBS, alors que celle des pics associée à la phase L_1^* diminue, jusqu'à disparaître pour les échantillons les plus concentrés en SDBS ayant une structure lamellaire (courbe orange Figure 5-5.c). Il ne s'agit pas d'une augmentation de l'hydratation, car nous observerions un déplacement du pic vers les plus petits angles et non pas la disparition d'une phase au profit d'une autre. Il semble donc qu'il s'agisse de la formation d'un produit cinétique (L_1^*), puis de la déstabilisation de cette phase – plus rapide et plus importante pour les concentrations en SDBS les plus élevées – au profit d'une phase ayant une distance interlamellaire plus grande (L_2^*), qui se forme au cours du temps et est thermodynamiquement plus stable (polymorphisme).

En même temps que l'apparition de la phase L_2^* , nous observons la présence de pics de faible intensité aux plus grand angles (Figure 5-6.b). Ces pics, positionnés à $30,19^\circ$ et à $34,89^\circ$ (correspondant respectivement à des distances caractéristiques de $3,0 \text{ \AA}$ et $2,6 \text{ \AA}$), indiquent que la bicouche de la phase L_2^* possède une certaine organisation, venant soit de la partie hydrophobe (bicouche légèrement cristallisée) ou de la partie hydrophile (structuration au niveau des têtes polaires). La bosse aux environs des 30° indique que les chaînes alkyles sont en grande partie fluides. La structuration que l'on observe à $3,0 \text{ \AA}$ et $2,6 \text{ \AA}$ provient donc probablement d'une organisation au niveau de la partie hydrophile de la bicouche.

Comparons maintenant ces diffractogrammes avec ceux de la Figure 16 du CHAPITRE 4, qui représentent la structure de coulis cimentaires formulés à différentes concentrations en SDBS. Pour le coulis cimentaire où $[SDBS]_i = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, le diffractogramme montre la présence d'une phase lamellaire L_1 dont le pic principal se situe à $2,46^\circ$ (soit une distance interlamellaire $d_{(001)1}$ de $35,9 \text{ \AA}$). Le produit thermodynamique de la réaction du SDBS avec les éléments du surnageant du coulis a donc une structure très proche de celui que l'on retrouve dans le coulis. La présence du produit cinétique dans le coulis cimentaire ne peut ici être confirmé ou infirmé, car la largeur du pic principal de la phase L_1 nous empêche de le détecter. Nous observons cependant une différence importante dans les deux systèmes. En effet, lorsque la concentration en SDBS dans le milieu augmente, la structure lamellaire observée dans le système SDBS/surnageant du coulis devient amorphe, tandis que celle observée dans le système SDBS/coulis reste lamellaire et voit sa distance interlamellaire diminuer.

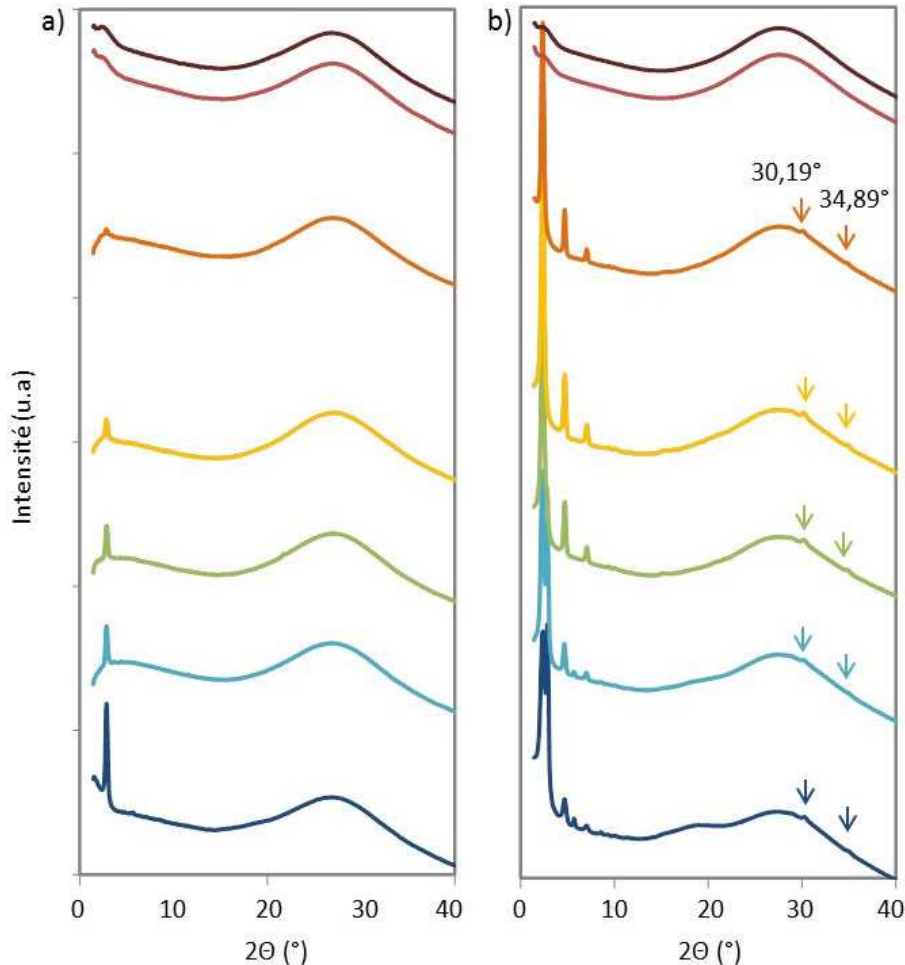


Figure 5-6 : Diffractogrammes des culots après centrifugation des échantillons de la Figure 5-4 a) à $t = 0$ et b) à $t = 21$ jours. $[SDBS]_i$ (en mol/L) : — $1,0 \cdot 10^{-2}$; — $2,5 \cdot 10^{-2}$; — $3,0 \cdot 10^{-2}$; — $3,5 \cdot 10^{-2}$; — $4,0 \cdot 10^{-2}$; — $7,5 \cdot 10^{-2}$; — $1,0 \cdot 10^{-1}$. Les flèches indiquent la position de pics de diffraction.

Nous avons donc mis en évidence une réaction/interaction ayant lieu entre le SDBS et les éléments présents dans la phase aqueuse du coulis cimentaire et caractérisé de manière structurale les produits de cette réaction/interaction. Nous allons désormais étudier l'influence de la concentration en tensioactif sur la morphologie et la taille des produits formés.

2.3. Taille des produits formés dans le système SDBS/surnageant du coulis

Pour ce faire, nous avons laissé les échantillons s'équilibrer plusieurs heures et avons utilisé, pour chaque phase de chaque échantillon analysé (par exemple les

précipités ayant éventuellement sédimenté et le surnageant) deux techniques de caractérisation pour deux échelles de taille différentes :

- 10 nm < diamètre < 1 µm : diffusion dynamique de la lumière
- diamètre ≥ 1 µm : microscopie optique

Les observations par microscopie optique ont été réalisées avec un microscope Leica. Les échantillons ont été observés entre lame et lamelle, avec et sans polariseurs croisés. Un exemple de clichés ainsi obtenus pour des objets ayant sédimenté et correspondant à la Figure 5-4.a est présenté à la Figure 5-7.

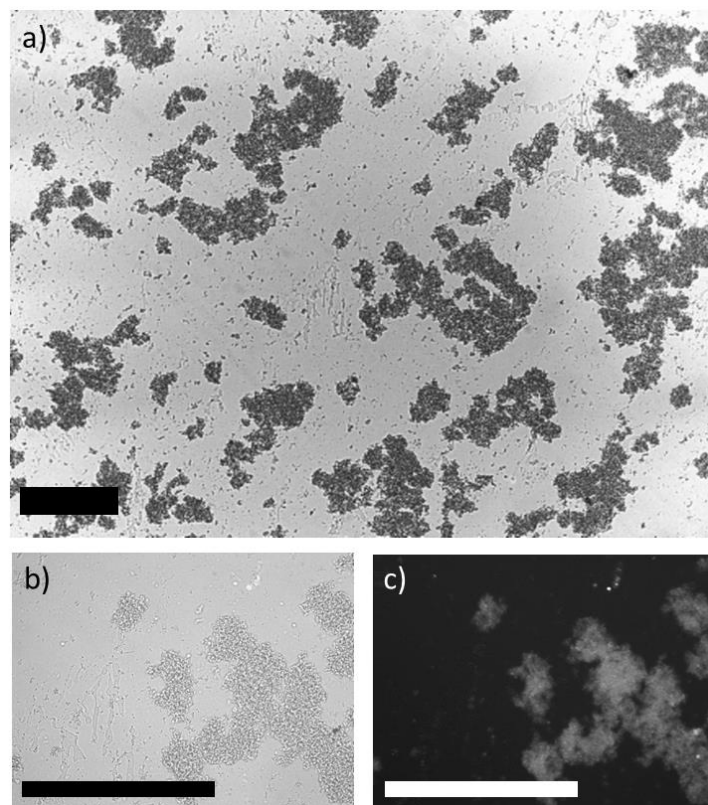


Figure 5-7 : Clichés de microscopie optique des objets ayant sédimenté de l'échantillon SDBS/surnageant du coulis à $[SDBS]_i = 1.10^{-2}$ mol/L : a) et b) lumière blanche, c) lumière polarisée. Barre d'échelle : 100 µm.

Les objets dont les clichés de microscopie optique sont présentés à la Figure 5-7 ont une taille allant d'une dizaine à une centaine de µm et semblent être le résultat de l'agrégation de particules dont la taille est de l'ordre du µm. L'observation entre polariseurs croisés (Figure 5-7.c) révèle une texture présentant des zones biréfringentes contenant des croix de Malte, caractéristique des phases lamellaires. Il en va de même pour tous les échantillons SDBS/surnageant du coulis dont la concentration en SDBS $[SDBS]_i$ est inférieure à 1.10^{-2} mol/L. Ces observations confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X (Figure 5-5) qui montrent l'obtention d'une phase lamellaire

pour l'échantillon Figure 5-7. Le surnageant lui, est limpide et ne contient aucun objet observable par microscopie optique ni structure en DRX. Les échantillons dont la concentration en SDBS est égale à $2,5 \cdot 10^{-2}$, $3,0 \cdot 10^{-2}$ et $3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L contiennent des objets à peine observables par microscopie optique (Figure 5-8). Nous pouvons en conclure que les objets responsables de la turbidité des échantillons (Figure 5-4.b et c) et de la structure lamellaire (Figure 5-5) ont une taille inférieure au μm . L'utilisation d'une autre technique de caractérisation, la diffusion dynamique de la lumière (ou DLS), qui permet d'accéder à des tailles de particules inférieures au μm , est donc indispensable et les résultats associés seront abordés dans les paragraphes suivants.

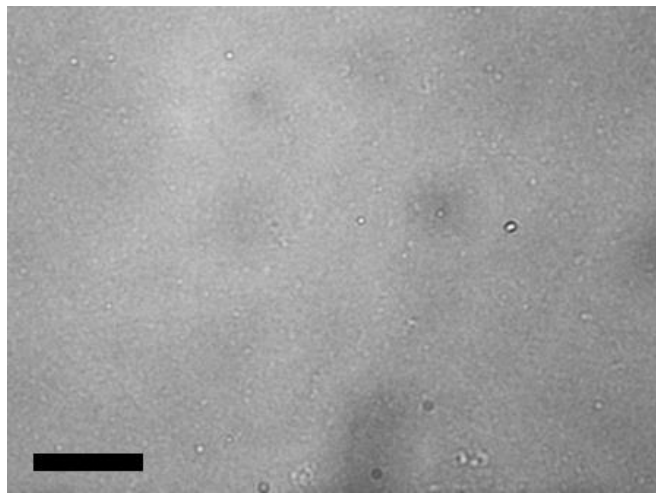


Figure 5-8 : Cliché de microscopie optique des objets en suspension dans l'échantillon SDBS/surnageant du coulis à $[SDBS]_i = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. Barre d'échelle : 20 μm .

Les échantillons dont la concentration en SDBS est supérieure ou égale à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L et inférieure à $1 \cdot 10^{-1}$ mol/L contiennent des objets ayant trois différentes gammes de taille et présentant deux types de morphologie : l'une est constituée de l'agrégation de particules mesurant environ $0,5 \mu\text{m}$ (que l'on peut distinguer par endroits sur la Figure 5-9.a) formant des objets de plusieurs dizaines de μm (Figure 5-9.b) et l'autre d'hexagones contenant beaucoup de défauts et mesurant une vingtaine de μm (Figure 5-9.c). Pour les échantillons dont la concentration en SDBS est supérieure à $4 \cdot 10^{-2}$ mol/L, les objets sont non cristallins car ils ne présentent aucune biréfringence entre polariseurs croisés, ce qui confirme les résultats de DRX montrant une structure amorphe (bosse positionnée à $2,46^\circ$ sur le diffractogramme Figure 5-5).

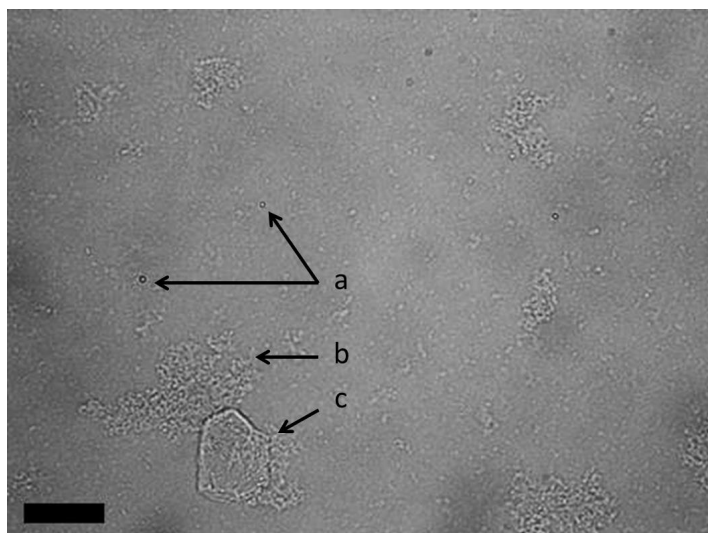


Figure 5-9 : Cliché de microscopie optique des objets en suspension dans l'échantillon $[SDBS]_i = 4.10^{-2}$ mol/L. Barre d'échelle : 20 μm . a) Particules uniques de 0,5 μm ; b) Agrégat de plusieurs dizaines de μm ; c) Hexagone contenant beaucoup de défaut mesurant une vingtaine de μm .

La phase inférieure turbide de l'échantillon dont la concentration en SDBS est supérieure à 1.10^{-1} mol/L (Figure 5-4.i) contient uniquement les objets hexagonaux mesurant une vingtaine de μm (Figure 5-10).

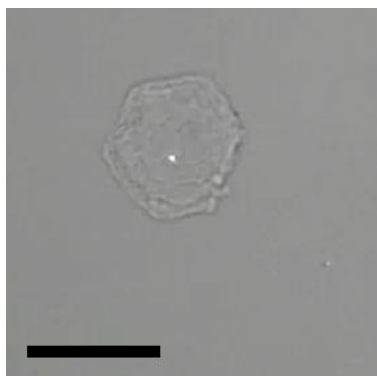


Figure 5-10 : Cliché de microscopie optique des objets contenus dans la phase inférieure de l'échantillon $[SDBS]_i = 1.10^{-1}$ mol/L. Barre d'échelle : 20 μm .

Les caractérisations par diffusion dynamique de la lumière, dont les concepts ont été développés dans la PARTIE 5.2 du CHAPITRE 2, ont été réalisées avec un dispositif de diffusion dynamique de la lumière de la gamme VASCO de chez Cordouan. Les diamètres ont été calculés grâce à « l'algorithme des cumulants » du logiciel NanoQ (équation 2-4). Un exemple de fonction d'autocorrelation et de distribution de taille obtenus pour un échantillon qui n'a pas pu être caractérisé par microscopie optique est présenté à la Figure 5-11.

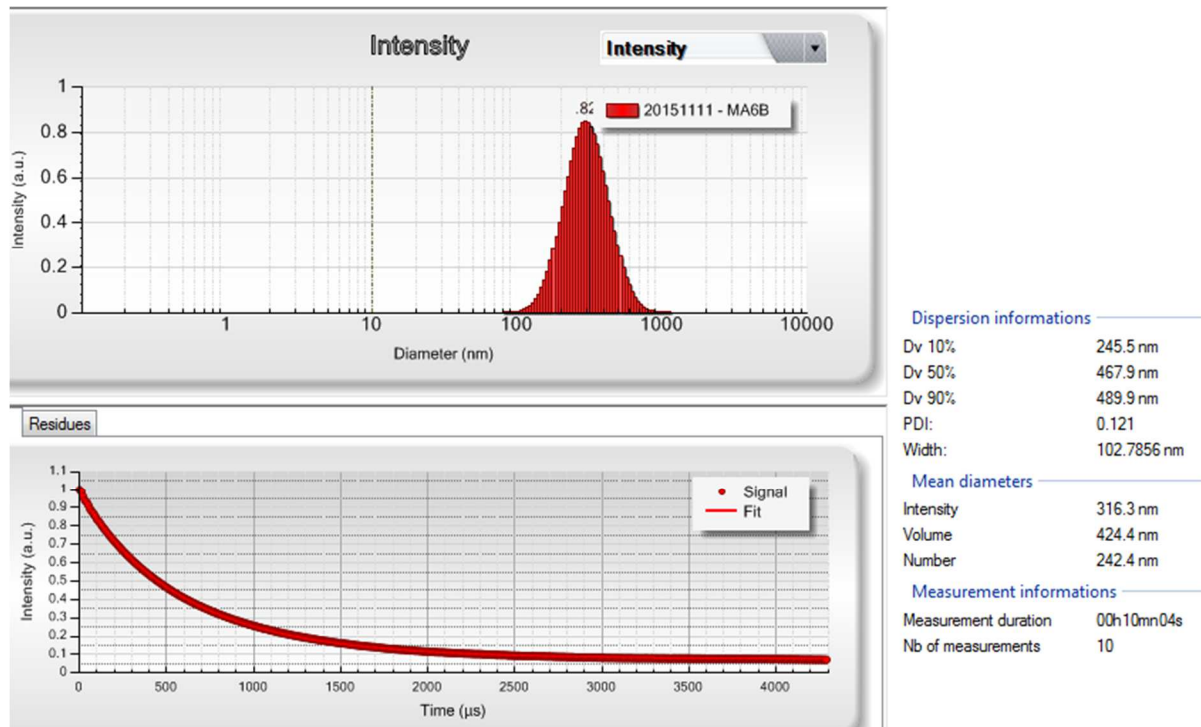


Figure 5-11 : Fonction d'autocorrelation et distribution de tailles dans l'échantillon $[SDBS]_i = 3,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

Les tailles d'objets mesurées pour différentes concentration en SDBS sont résumées dans le tableau de la Figure 5-12. Les tailles mesurées par DLS sont arrondies à la centaine de nm la plus proche du diamètre moyen en volume calculé sur 10 mesures. Les tailles mesurées par microscopie optique sont reportées sous forme de gammes, étant donné la polydispersité en taille des objets.

Taille (μm)	$[SDBS]_i$ (mol/L)					
	$\leq 1 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$ à $7,5 \cdot 10^{-2}$	$\geq 10^{-1}$
	10-100	0,4	0,5	0,4	0,5 ; 20 ; 50	20

Figure 5-12 : Tableau récapitulatif des tailles et gammes de taille d'objets en μm dans les solutions SDBS/surnageant du coulis à différentes concentrations en SDBS. En rouge (■), les échantillons contenant des objets d'une taille supérieure à $10 \mu\text{m}$; en blanc (□), les échantillons contenant uniquement des objets mesurant quelques centaines de nm ; en bleu (■), les échantillons contenant des objets dont la taille est de l'ordre de 0,5 ; 20 et $50 \mu\text{m}$ et en vert (■), les échantillons contenant des objets hexagonaux de $20 \mu\text{m}$.

Nous observons donc la formation d'agrégats de 10 à $100 \mu\text{m}$ qui sédimentent au fond du tube pour $[SDBS]_i \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, des particules en suspension dont la taille est de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$ et rendant les échantillons turbides pour $1 \cdot 10^{-2} \leq [SDBS]_i < 4 \cdot 10^{-1}$ mol/L, des objets d'environ $50 \mu\text{m}$ issus de l'agrégation de

particules de $0,5 \mu\text{m}$ et des objets hexagonaux d'environ $20 \mu\text{m}$ dans la phase inférieure turbide des échantillons pour $4 \cdot 10^{-2} \leq [\text{SDBS}]_i < 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ et seulement les objets hexagonaux pour $[\text{SDBS}]_i \geq 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Nous avons ainsi mis en évidence la réaction entre le SDBS et les éléments du surnageant du coulis cimentaire, c'est-à-dire les ions libérés par le ciment lors de la dissolution des phases anhydres. Nous avons également montré la dépendance de la taille et de la structure du produit selon la concentration en SDBS dans les systèmes SDBS/surnageant du coulis. Nous allons maintenant étudier la quantité de SDBS consommé lors de cette réaction selon la concentration en SDBS de l'échantillon.

2.4. Consommation du SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis

Pour ce faire, nous avons, de la même manière que lors de l'étude du système SDBS/coulis cimentaire, centrifugé les échantillons, récupéré puis dosé le surnageant, pour accéder à la concentration en SDBS en solution $[\text{SDBS}]_{\text{dosé}}$ puis au pourcentage molaire de SDBS consommé $\%n(\text{SDBS})_{\text{cons}}$. Les résultats obtenus sont présentés en fonction de la concentration initiale en SDBS $[\text{SDBS}]_i$ à la Figure 5-13.

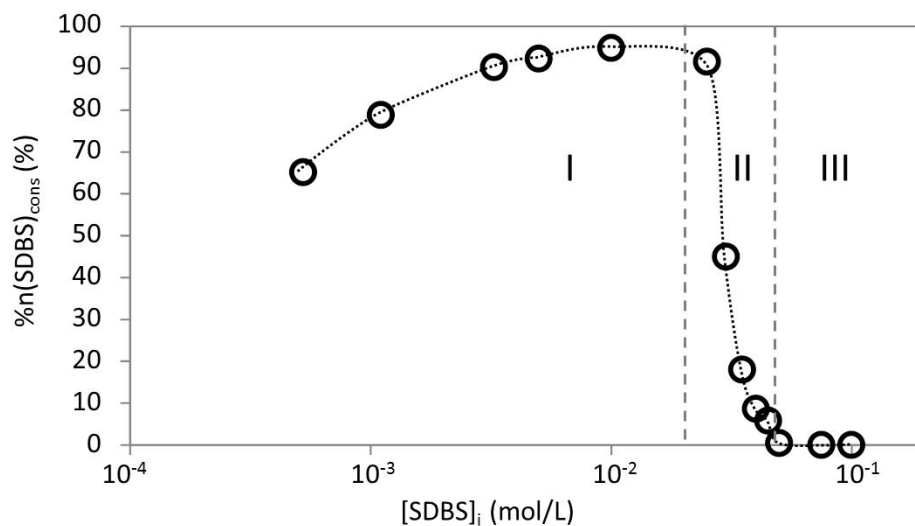


Figure 5-13 : Pourcentage molaire de SDBS consommé dans le surnageant d'un coulis cimentaire à 45 % massique en ciment, en fonction de la concentration en SDBS initiale. Les traits en pointillés sont un guide visuel. Le graphique est divisé en trois domaines (I, II, et III) détaillés dans le paragraphe suivant.

L'évolution de la consommation du SDBS en fonction de la quantité introduite dans le système simplifié SDBS/surnageant du coulis, sans les particules solides réactives, présente la même allure que lorsque nous considérons le système réel SDBS/coulis cimentaire (Figure 5-2). En effet, la courbe Figure 5-13 peut elle aussi être divisée en trois domaines, dont les limites sont symbolisées par les traits noirs en pointillés :

- Le domaine I où $\%n(SDBS)_{cons}$ augmente avec $[SDBS]_i$
- Le domaine II où $\%n(SDBS)_{cons}$ chute brutalement de 95 à presque 0 %
- Le domaine III où $\%n(SDBS)_{cons}$ est constant et proche de 0 %

Nous pouvons donc conclure que la consommation du SDBS dans le coulis cimentaire est très majoritairement due à des interactions/réactions ayant lieu en volume, c'est-à-dire avec les espèces en solution, qui entraînent la formation de produits dont la structure et la taille varient selon la concentration en SDBS. Lorsque l'on compare l'aspect des échantillons présentés à la Figure 5-4 avec la courbe de consommation du SDBS à la Figure 5-13, nous remarquons que chaque changement de domaine peut être associé à un changement d'aspect macroscopique. Cette corrélation est mise en évidence à la Figure 5-14.

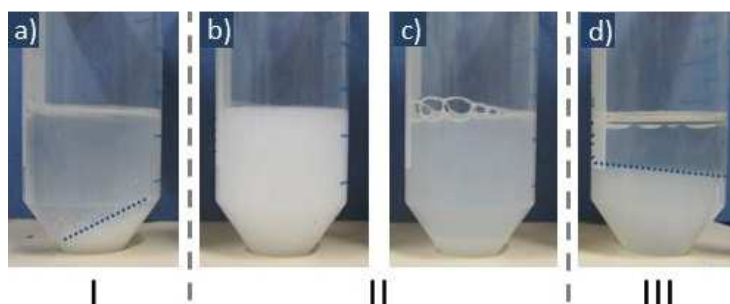


Figure 5-14 : Photographie d'une partie des échantillons présentés sur la Figure 5-4 et mise en évidence de la corrélation entre l'aspect des échantillons et le domaine de consommation du SDBS. $[SDBS]_i$ en mol/L : a) $1,0 \cdot 10^{-2}$; b) $2,5 \cdot 10^{-2}$; c) $4,0 \cdot 10^{-2}$; d) $1,0 \cdot 10^{-1}$. Les traits en pointillés sont un guide visuel représentant la séparation entre les différents aspects / les différents domaines.

Dans le domaine I, le pourcentage de SDBS consommé augmente avec la quantité introduite, le produit blanc formé sédimente au fond du tube (taille supérieure à $10 \mu\text{m}$) et sa structure est lamellaire. Dans le domaine II, le pourcentage de SDBS consommé diminue rapidement avec la quantité introduite, le produit blanc est en suspension dans l'échantillon (taille de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$) et sa structure est toujours lamellaire. Dans le domaine III, le SDBS n'est pratiquement pas consommé, les échantillons sont diphasiques et la phase inférieure turbide est amorphe et contient des objets de différentes tailles et morphologies dont certaines disparaissent lorsque la concentration en SDBS augmente. Il existe donc un changement d'interaction/de réaction entre le

tensioactif et les espèces en solution lorsque la concentration en SDSBS augmente, provoquant une très forte baisse de la consommation en SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis, ainsi que dans le système SDBS/coulis cimentaire.

En comparant de manière plus détaillée la consommation du SDBS dans les deux systèmes, avec et sans particules de ciment (Figure 5-15), nous remarquons d'une part que la limite entre les domaines I et II (traits en pointillés) du système sans ciment se situe entre celles des coulis à 2,5 et 10 % massique en ciment. D'autre part, la pente de la courbe dans le domaine I (trait continu) est plus importante pour le système sans particules de ciment que celles des coulis à 2,5 et 10 % massique en ciment.

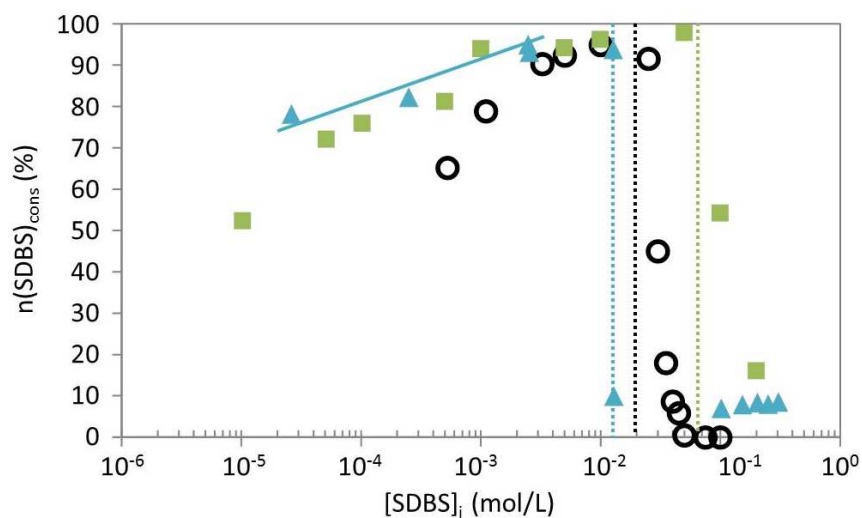


Figure 5-15 : Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé dans des coulis cimentaires de différentes fractions en ciment (▲ : 2,5 % ; ■ : 10 %) et dans une solution aqueuse ayant été en contact avec des grains de ciment pendant 30 min (○), en fonction de la concentration initiale en SDBS. Les traits en pointillés sont un guide visuel pour le changement de comportement (passage du domaine I au domaine II) avec le même code de couleur que les symboles. La flèche représente la variation d'allure des courbes lorsque nous sommes en présence d'un milieu sans particules de ciment.

Afin de comprendre cette différence de comportement entre les systèmes avec et sans particules de ciment ainsi que l'origine précise de la consommation du SDBS, nous avons étudié la consommation du SDBS dans un système qui comprend une partie solide dont la distribution granulaire et la nature chimique est proche du ciment mais qui est supposée non réactive (ou « inerte »).

3. Répartition du SDBS dans une suspension de carbonate de calcium

Pour ce faire, nous avons utilisé, à la place du ciment, des particules de carbonate de calcium fournies par LafargeHolcim, issues du broyage grossier de calcaire et dont la distribution en taille est proche de celle du ciment utilisé. Les particules de carbonate de calcium sont qualifiées d'inertes par opposition à la réactivité des grains de ciment avec l'eau (réaction d'hydratation). Nous avons formulé des suspensions à 70 % massique en calcaire avec de l'eau déminéralisée, à différentes concentrations en SDBS, puis récupéré et analysé le surnageant de la même manière que dans le protocole de la PARTIE 2.3 du CHAPITRE 2. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 5-16 en fonction du nombre initial de moles de SDBS dans la suspension par masse de particules ($n(SDBS)_i/m(particule)$) et comparés avec la consommation du SDBS dans des coulis cimentaires de différentes fractions massiques en ciment.

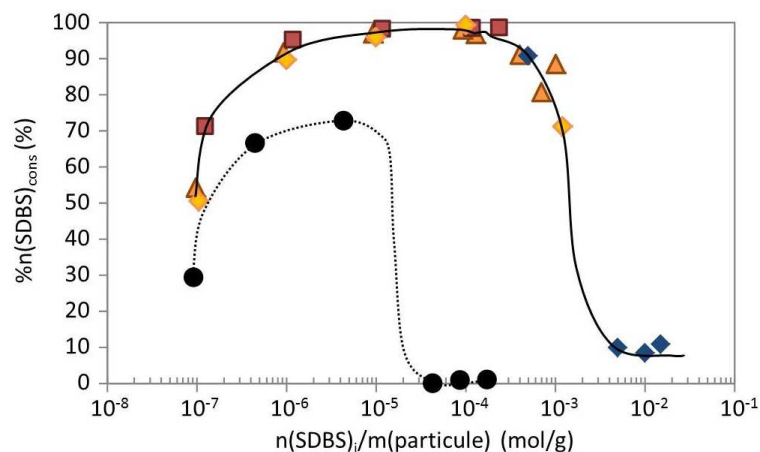


Figure 5-16 : Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé dans des coulis cimentaires de différentes fractions en ciment (◆ : 1 % ; ◇ : 25 % ; ▲ : 35 % ; ■ : 63 %) et dans une suspension de carbonate de calcium (particules inertes) à 70 % massique (●), en fonction du nombre de moles de SDBS introduit dans la suspension par masse de particules. Le trait continu et en pointillé sont un guide visuel.

L'évolution de la consommation du SDBS en fonction de la quantité introduite par masse de particule présente la même allure lorsque nous considérons le système réactif (cimentaire) que lorsque nous considérons le système inerte (calcaire). Le pourcentage molaire maximum de SDBS consommé est atteint pour une quantité de SDBS par masse de particules égale à 10^{-5} mol/g dans le cas du calcaire et 10^{-3} mol/g dans le cas du ciment. Ce maximum correspond à une proportion de 70 % dans le cas du calcaire et de 99 % dans le cas du ciment. Le SDBS est donc consommé en plus petite quantité et cette consommation chute pour des quantités en SDBS plus faibles dans le cas du calcaire que dans le cas du ciment.

La similarité des allures de la consommation du SDBS dans une suspension de particules réactives (ciment) et inertes (calcaire) vis-à-vis de l'eau signifie que le SDBS interagit de la même manière avec ces deux types de particules minérales, sans pour autant que cette interaction soit due à l'adsorption classique des molécules tensioactives sur une surface solide comme démontré dans la PARTIE A.1 de ce chapitre. Il a été démontré que les tensioactifs anioniques (SDS, SDBS...) modifient la structure du carbonate de calcium lors de sa précipitation [3-5], mais il semblerait également que les particules de carbonates de calcium, sélectionnées pour leur inertie chimique, réagissent avec le SDBS. En mettant en parallèle les résultats de la PARTIE A.2, démontrant que la consommation du SDBS est liée à des interactions/réactions ayant lieu avec les espèces en solution, et ceux de la PARTIE A.3, démontrant que des particules de calcaire composées seulement de calcium et de carbonate consomment de la même manière le SDBS, nous pouvons conclure que l'origine de la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires est probablement la réaction du tensioactif anionique avec le calcium, présent dans le coulis cimentaire en solution et dans les grains de ciment dans les phases anhydres silicate et aluminat.

4. Conclusion intermédiaire

Nous avons mis en évidence dans le CHAPITRE 4 l'influence du tensioactif sur le comportement et les propriétés des suspensions cimentaires, en pointant l'importance des interactions organo-minérales dans les systèmes non moussés.

Dans le but de comprendre la nature de ces interactions, nous avons étudié la répartition du tensioactif dans un coulis cimentaire. En traçant les résultats sous la forme d'une isotherme d'adsorption, il est apparu que l'évolution de la quantité de SDBS qui n'est plus en solution ne peut être due à l'adsorption classique de petites molécules à la surface d'un solide. Afin de confirmer ce résultat et de comprendre l'origine de la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires, nous avons simplifié le système en supprimant les particules solides (les grains de ciment) et donc l'impact de l'adsorption. Nous avons mis en évidence que l'interaction/réaction entre le tensioactif et des éléments présents dans le surnageant du coulis cimentaire est responsable de la consommation du tensioactif dans le système SDBS/coulis cimentaire. De plus, nous avons pu relier l'apparition des phases lamellaires dans les coulis cimentaires formulés avec du SDBS, décrites dans le CHAPITRE 4, au produit de la réaction qui a lieu en solution entre le SDBS et les éléments présents dans la phase liquide du coulis cimentaire. L'étude de la consommation du SDBS dans une suspension de particules de calcaire nous a permis de conclure que l'interaction organo-minérale principalement responsable de la

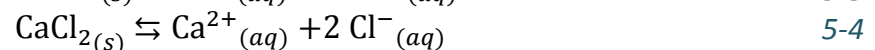
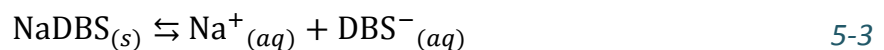
consommation du SDBS dans les coulis cimentaires est probablement la réaction du tensioactif anionique avec le calcium. Cette affirmation est appuyée par une étude sur l'adsorption du SDBS sur un minéral argileux (la montmorillonite) pour la dépollution des sols, qui met en évidence la précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ lorsque la montmorillonite est saturée en Ca^{2+} [6]. La différence de comportement entre les systèmes cimentaires avec et sans grains décrite dans la PARTIE 2 peut donc être due à une différence de concentration en calcium dans la solution.

Dans la partie suivante, nous confirmerons que cette réaction a bien lieu et décrirons de manière détaillée les conditions et les produits de cette réaction en étudiant l'interaction spécifique du SDBS avec le chlorure de calcium, puis nous les relierons avec la stabilité des mousses cimentaires.

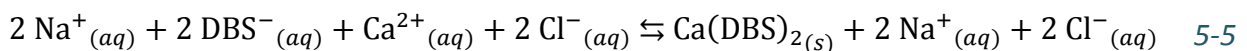
Partie B

1. Caractérisation de la réaction entre le SDBS et le calcium et comparaison avec le système SDBS/surnageant

Afin de mettre en évidence la réaction spécifique ayant lieu entre le SDBS et le calcium au sein de coulis cimentaires, nous avons simplifié le système jusqu'à n'avoir en solution que le tensioactif, le calcium et les contre-ions associés. Pour ce faire, nous avons choisi de mélanger des solutions aqueuses de SDBS et de CaCl_2 , le CaCl_2 étant très soluble dans l'eau (solubilité $s_{\text{CaCl}_2} = 745 \text{ g/L}$). Les deux espèces se dissocient dans l'eau selon respectivement l'équation 5-3 (où le SDBS est écrit « NaDBS ») et l'équation 5-4.



Lorsque les deux solutions sont mélangées dans les proportions stœchiométriques, nous obtenons l'équation 5-5, qui décrit la réaction de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$.



De manière à connaître les conditions thermodynamiques de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ et à caractériser le produit de la réaction entre le SDBS et le calcium, nous avons réalisé des solutions de chlorure de calcium de concentrations allant de 10^{-3} à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$, que nous avons diluées d'un facteur 2 avec des solutions de SDBS de concentration allant de 10^{-4} à $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$, pour obtenir des solutions de concentrations initiales en chlorure de calcium ($[\text{CaCl}_2]_i$) et en SDBS ($[\text{SDBS}]_i$) variables. Nous allons tout d'abord étudier l'influence de la concentration en réactifs sur l'aspect des échantillons, puis sur la taille et la structure des produits de réaction et enfin sur la consommation du SDBS dans le système. Dans une seconde partie, nous comparerons les résultats obtenus dans le système modèle SDBS/ CaCl_2 et les systèmes cimentaires SDBS/surnageant du coulis avec ceux obtenus dans le système SDBS/coulis cimentaire.

1.1. Conditions de formation des précipités

1.1.1. Aspect des échantillons

Nous avons réalisé des solutions SDBS/CaCl₂ de différentes concentrations initiales en CaCl₂ et en faisant varier la proportion entre les réactifs ($n(SDBS)/n(CaCl_2)$). L'évolution de l'aspect macroscopique des échantillons en fonction de la concentration en SDBS $[SDBS]_i$ (et donc de $n(SDBS)/n(CaCl_2)$) pour une concentration en CaCl₂ égale à 1.10^{-2} mol/L est présentée à la Figure 5-17.

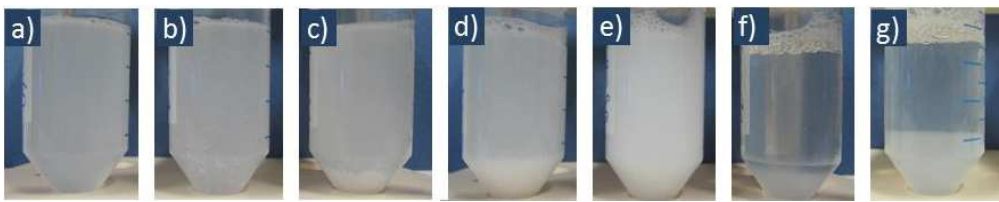


Figure 5-17 : Photographie des échantillons obtenus après avoir dilué d'un facteur 2 une solution de CaCl₂ à 2.10^{-2} mol/L, avec des solutions de SDBS dont la concentration va de 10^{-3} à 2.10^{-1} mol/L. $[CaCl_2]_i = 1.10^{-2}$ mol/L ; $[SDBS]_i$ (en mol/L) – $n(SDBS)/n(CaCl_2)$: a) $1.10^{-3} - 0,1$; b) $2.10^{-3} - 0,2$; c) $5.10^{-3} - 0,5$; d) $1.10^{-2} - 1,0$; e) $2.10^{-2} - 2,0$; f) $5.10^{-2} - 5,0$; g) $1.10^{-1} - 10,0$.

Tout d'abord, nous remarquons un changement d'aspect lorsque la quantité de SDBS introduite augmente. Les échantillons dont le rapport molaire $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est inférieur à 2 (Figure 5-17.a) à d)), c'est-à-dire les systèmes en défaut de SDBS, sont turbides : il s'agit de précipités de Ca(DBS)_{2(s)}. La quantité de précipité Ca(DBS)_{2(s)} en fond de tube augmente lorsque la concentration initiale en SDBS augmente, jusqu'à ce que le calcium et le SDBS soient introduits en proportions stœchiométriques et que l'échantillon soit entièrement opaque (Figure 5-17.e)). Les échantillons pour lesquels le rapport molaire $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est supérieur à 2 (Figure 5-17.f) et g)), c'est-à-dire les systèmes en excès de SDBS, comprennent deux phases, dont l'une, la phase supérieure, est limpide et l'autre, la phase inférieure, est turbide. Par ailleurs, la proportion de la phase inférieure augmente avec la concentration en SDBS. Ce changement de comportement indique que la précipitation de Ca(DBS)_{2(s)} est modifiée. En comparant l'aspect des échantillons obtenus pour le système SDBS/CaCl₂ (Figure 5-17) et SDBS/surnageant du coulis (Figure 5-4), nous remarquons qu'ils présentent la même évolution et le même changement d'aspect lorsque la concentration en SDBS augmente.

Considérons maintenant des échantillons dont la concentration initiale en CaCl₂ est inférieure à 1.10^{-2} mol/L (Figure 5-18). Nous remarquons que le changement d'aspect observé précédemment a toujours lieu lorsque le SDBS est introduit en excès $n(SDBS)/n(CaCl_2) > 2$, mais s'estompe quand la concentration en chlorure de

calcium diminue. En effet, pour les échantillons où le SDBS a été introduit en défaut ($n(SDBS)/n(CaCl_2) < 2$), les précipités $Ca(DBS)_2(s)$ au fond du tube disparaissent et la turbidité diminue lorsque la concentration initiale en $CaCl_2$ diminue également. Pour les échantillons où le SDBS a été introduit en excès ($n(SDBS)/n(CaCl_2) > 2$), la phase inférieure turbide disparaît avec la diminution de $[CaCl_2]_i$. Les échantillons deviennent limpides pour $[CaCl_2]_i$ égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

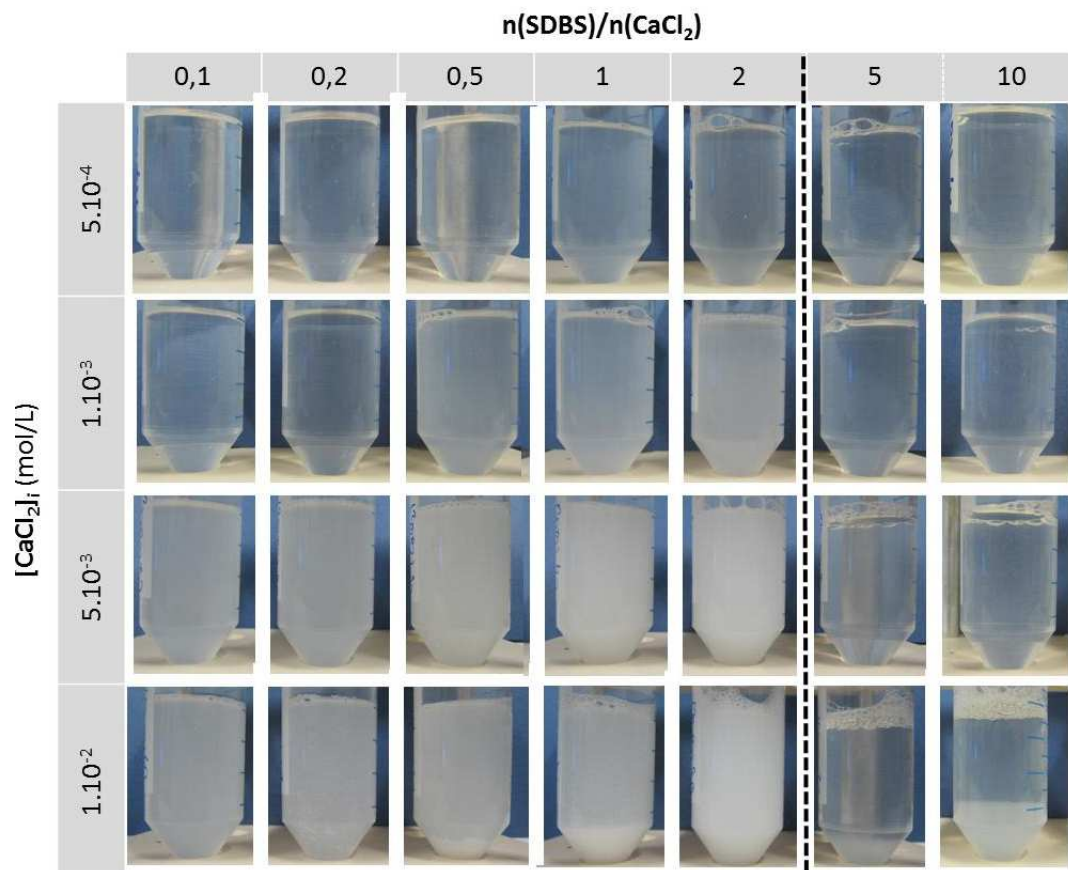


Figure 5-18 : Tableau récapitulatif de l'évolution de l'aspect des systèmes SDBS/ $CaCl_2$ lorsque la concentration initiale en chlorure de calcium $[CaCl_2]_i$ et le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ varient.

Il y a donc formation de $Ca(DBS)_2(s)$ lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est inférieur ou égal à 2 et lorsque la concentration en calcium est suffisamment importante. Nous pouvons donc déterminer la valeur de la constante d'équilibre qui correspond à la dissolution de $Ca(DBS)_2(s)$ en $Ca^{2+}_{(l)}$ et $2 DBS^-_{(l)}$: le produit de solubilité $K_{Ca(DBS)_2}$.

1.1.2. Détermination du produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$

Le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ ($K_{\text{Ca}(\text{DBS})_2}$) est décrit par l'équation 5-6 et peut être déterminé en relevant les concentrations en réactifs pour lesquelles les premiers précipités apparaissent dans une solution SDBS/ CaCl_2 .

$$K_{\text{Ca}(\text{DBS})_2} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{DBS}^-]^2 \quad 5-6$$

Pour repérer avec précision les premiers instants de nucléation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s), nous avons mesuré l'intensité de la lumière diffusée à travers une cuve contenant une solution de SDBS et de CaCl_2 en proportions stœchiométriques et à différentes concentrations en fonction du temps, grâce à un photomètre et un logiciel LabView. Les résultats sont présentés à la Figure 5-19.

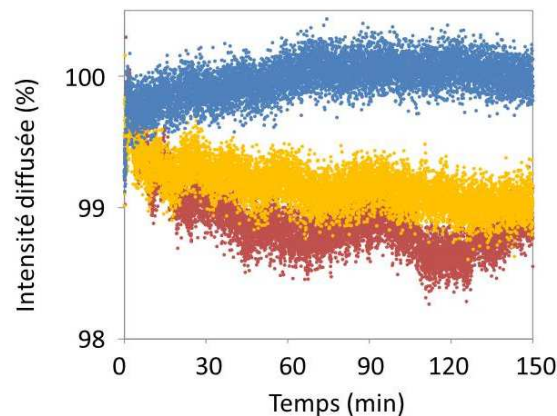


Figure 5-19 : Evolution du pourcentage de l'intensité lumineuse diffusée à travers la cuve contenant la solution SDBS/ CaCl_2 . Les réactifs sont en proportions stœchiométriques. $[\text{SDBS}]_i$ (en mol/L) : $4,8 \cdot 10^{-4}$ (en rouge) ; $4,3 \cdot 10^{-4}$ (en jaune) et $4,0 \cdot 10^{-4}$ (en bleu).

En faisant varier la concentration en réactifs, nous avons pu déceler les concentrations limites pour lesquelles l'intensité de la lumière diffusée à travers l'échantillon n'évolue pas (courbe bleue Figure 5-19), donc pour lesquelles $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ est totalement dissocié. Il s'agit de la solution où $[\text{SDBS}]_i$ est égale à $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L et $[\text{CaCl}_2]_i$ est égal à $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. En utilisant ensuite l'équation 5-6, nous pouvons calculer le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) et obtenons $K_{\text{Ca}(\text{DBS})_2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$, ce qui est très proche de la valeur trouvée dans la littérature [7]. En comparant ce produit de solubilité à ceux d'autres constituants du ciment, il apparaît que la précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) sera la réaction prépondérante et qu'elle dirige la consommation du SDBS dans les mousses cimentaires ($K_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 5,31 \cdot 10^{-6}$ [8]; $K_{\text{CaO}} = 9,17 \cdot 10^{-6}$ [9]).

Nous avons donc mis en évidence le changement d'aspect des échantillons lorsque le SDBS est introduit en excès et déterminé le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2(s)$. Afin de vérifier si les produits obtenus pour les différentes $[\text{SDBS}]_i$ sont les mêmes dans le système SDBS/ CaCl_2 et SDBS/surnageant du coulis, nous allons comparer la microstructure des objets formés dans les deux systèmes (Figure 5-5) par diffraction des rayons X.

1.1. Structure des produits dans le système SDBS/ CaCl_2

Pour ce faire, nous avons centrifugé les échantillons et récupéré le culot pour l'analyser en diffraction des rayons X dans des capillaires de 1,5 mm. Les résultats pour les échantillons de la Figure 5-17 sont présentés à la Figure 5-20. Pour simplifier la comparaison entre diffractogrammes, les intensités ont été multipliées par un facteur arbitraire. Tous les angles sont exprimés en 2θ .

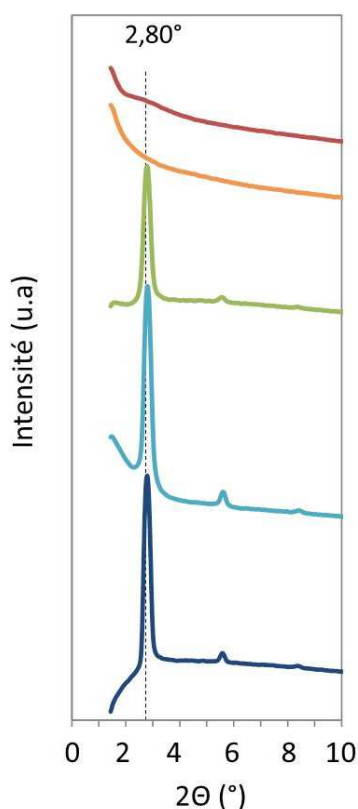


Figure 5-20 : Diffractogrammes des culots des échantillons de la Figure 5-17 ($[\text{CaCl}_2]_i = 1.10^{-2}$ mol/L). $[\text{SDBS}]_i$ (en mol/L) – $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2)$: — $1.10^{-3} - 0,1$; — $1.10^{-2} - 1,0$; — $2.10^{-2} - 2,0$; — $5.10^{-2} - 5,0$; — $1.10^{-1} - 10,0$. Le trait en pointillés est un guide visuel indiquant la position du pic principal de diffraction.

Les échantillons les moins concentrés en SDBS ($1.10^{-3} \leq [SDBS]_i \leq 2.10^{-2}$ mol/L et $0,1 \leq n(SDBS)/n(CaCl_2) \leq 2$) ont une structure lamellaire L_{1CaCl_2} , dont le pic principal est positionné à $2,80^\circ$, ce qui correspond à une distance interlamellaire $d_{(001)1CaCl_2}$ de 31,6 Å. Lorsque la concentration en SDBS augmente, l'intensité des pics diminue, pour finalement ne former qu'une bosse dont le sommet semble se situer à la même position que le pic principal de la phase L_{1CaCl_2} . En comparant ces résultats avec l'aspect des échantillons associés, il apparaît que les échantillons turbides ($n(SDBS)/n(CaCl_2) \leq 2$, Figure 5-17.a à e) présentent une structure lamellaire et que les échantillons diphasiques ($n(SDBS)/n(CaCl_2) > 2$, Figure 5-17.f et g) ont une structure amorphe. La phase lamellaire L_{1CaCl_2} correspond donc à la structure des précipités $Ca(DBS)_2$ (s) [7] et la bosse correspond très certainement à la structure de l'autoassemblage des tensioactifs en solution (Figure 4.17). Lorsque la concentration en $CaCl_2$ diminue et les échantillons deviennent limpides, les échantillons ne présentent plus de structure en DRX (Figure 5-21).

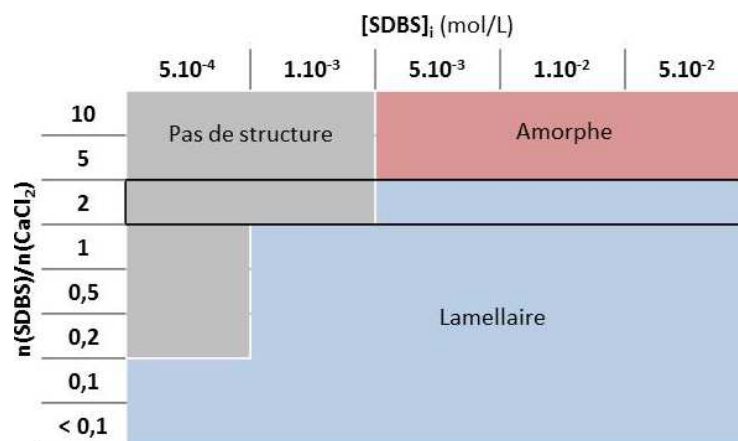


Figure 5-21 : Tableau récapitulatif de la structure des objets récupérés, lorsque la concentration initiale en SDBS $[SDBS]_i$ et le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ varient. Le rapport correspondant aux proportions stoechiométrique est encadré en noir.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans les systèmes SDBS/surnageant du coulis (Figure 5-5), nous remarquons que la structure évolue de la même manière : les échantillons présentent une structure lamellaire pour les plus faibles concentrations en SDBS (courbe bleue foncé Figure 5-20, zone bleue Figure 5-21) qui disparaît en laissant place à une structure amorphe lorsque la concentration en SDBS augmente (courbe rouge Figure 5-20, zone rouge Figure 5-21). La position du pic principal de la phase L_1^* ($2,84^\circ - d_1^* = 31,1$ Å), qui constitue la structure du produit cinétique de la réaction SDBS/surnageant du coulis, est proche de celle de la phase L_{1CaCl_2} ($2,80^\circ - d_{(001)1CaCl_2} = 31,6$ Å). Elle correspond donc à la structure du précipité

$\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s). Notons cependant que la distance interlamellaire dans le système SDBS/ CaCl_2 est légèrement supérieure à celle que l'on mesure dans le système SDBS/surnageant du coulis. Cette différence peut être due à une différence de pH et/ou de force ionique entre les deux systèmes ($pH_{\text{SDBS/surnageant du coulis}} \approx 13$; $pH_{\text{SDBS/CaCl}_2} \approx 9$). Par ailleurs, nous n'observons pas de vieillissement dans le système SDBS/ CaCl_2 , contrairement au système SDBS/surnageant du coulis. En effet, la phase $L_{1\text{CaCl}_2}$ est thermodynamiquement stable et ne disparaît pas au profit d'une autre phase lamellaire. Dans le système SDBS/surnageant du coulis, nous observons l'apparition d'une seconde phase lamellaire L_2^* , dont le pic principal se situe à $2,38^\circ$ et la distance interlamellaire $d_{(001)2}^*$ est égale à $37,1 \text{ \AA}$, qui remplace progressivement la phase L_1^* pour les échantillons lamellaires les plus concentrés en SDBS. Il peut s'agir d'une interaction de la partie hydrophile avec un autre ion présent en solution en grande quantité (K^+ , Na^+ ...). En effet, d'après Jennings [8], la concentration en calcium dans un coulis à 74 % massique en ciment Portland ordinaire passe à de 15 à 2 mmol/L en moins de 2 jours suite à la consommation du gypse lors de sa réaction avec la phase C_3A . Cependant, la concentration totale en alcalins reste très élevée (environ 400 mol/L). Il se peut donc que la diminution de la concentration en calcium au cours du temps et le maintien d'une concentration très élevée en alcalins peu à peu déstabilise le précipité $\text{Ca}(\text{DBS})_2$.

Le changement d'aspect des échantillons lorsque le SDBS est introduit en excès par rapport au CaCl_2 est donc dû à l'obtention d'un produit présentant une structure différente (de lamellaire à amorphe lorsque la concentration en calcium est fixe et celle en SDBS augmente) ayant une distance caractéristique $d_{(001)1\text{CaCl}_2}$ égale à $31,6 \text{ \AA}$. Nous avons également identifié le produit cinétique formé dans les systèmes SDBS/surnageant du coulis comme étant du $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s). Nous allons désormais caractériser la taille de ces objets afin de les comparer avec ceux que nous avons obtenus dans le système SDBS/surnageant du coulis.

1.2. Taille des produits dans le système SDBS/ CaCl_2

De la même manière que dans la Partie A.2, nous avons laissé les échantillons s'équilibrer plusieurs heures et avons analysé chaque phase de chaque échantillon par diffusion dynamique de la lumière et microscopie optique. Les tailles d'objets mesurées pour différentes concentrations en SDBS et différents rapports $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2)$ sont résumées dans le tableau de la Figure 5-22.

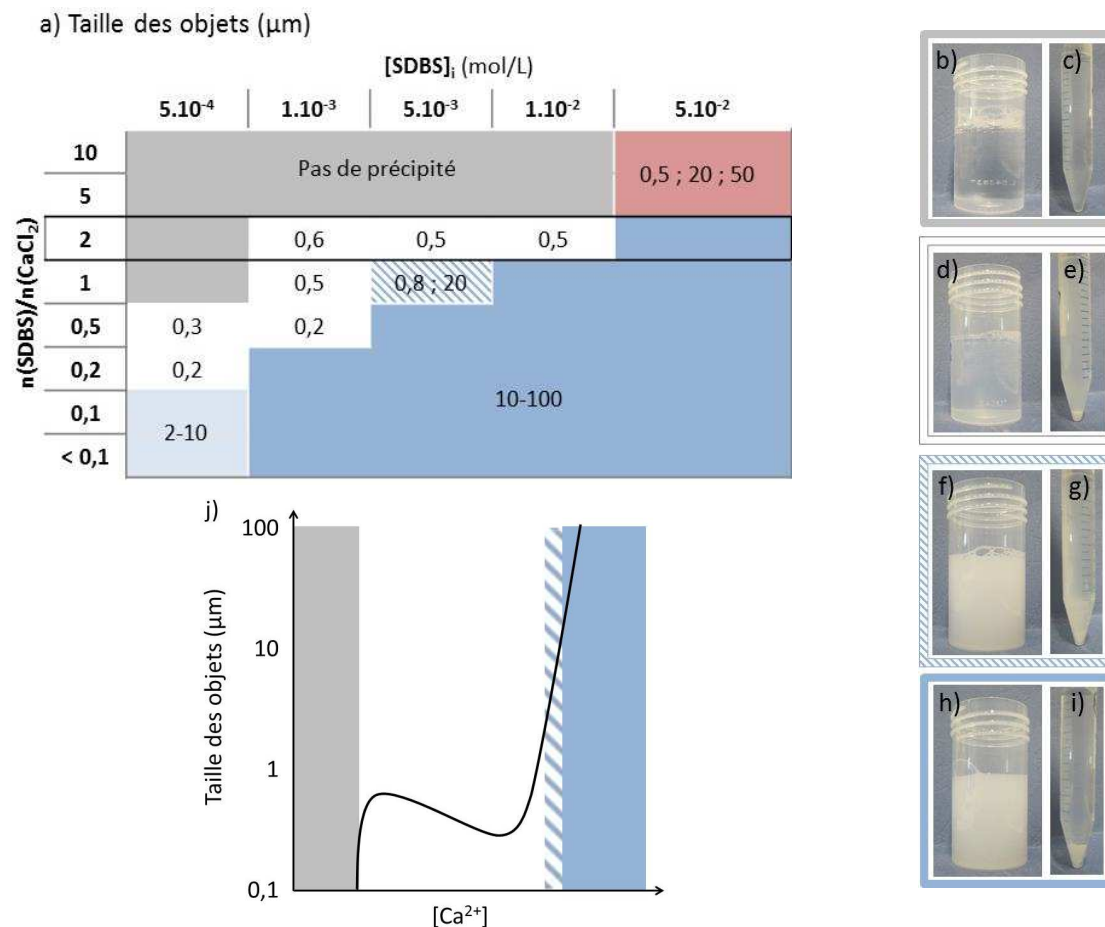


Figure 5-22 : a) Tableau récapitulatif des tailles et gammes de taille d'objets en μm , dans les solutions SDBS/ CaCl_2 à différentes concentrations en SDBS et rapports entre le nombre initial de moles de SDBS et le nombre initial de moles de calcium. Les cadres noirs représentent les échantillons où les réactifs ont été introduits en proportion stœchiométrique ($n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) = 2$). En gris (■), les échantillons limpides dont le signal en diffusion dynamique de la lumière n'a révélé la présence d'aucune particule (« pas de précipité ») ; en blanc, les échantillons contenant uniquement des objets mesurant quelques centaines de nm et dont la taille a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière ; en rouge (■), les échantillons contenant des objets mesurant une cinquantaine de μm issus de l'agrégation de particules de 0,5 μm ainsi que des objets hexagonaux d'une vingtaine de μm ; en rayé bleu et blanc (▨), les échantillons contenant un mélange d'objets de quelques centaines de nm à quelques dizaines de μm ; en bleu clair (■), les échantillons contenant des objets de quelques μm ($< 10 \mu\text{m}$) et dont la taille a été mesurée par microscopie optique ; en bleu foncé (■), les échantillons contenant des objets d'une taille supérieure à 10 μm et dont la taille a été mesurée par microscopie optique (10-100 μm). Les photographies b), c), d), e), f), g), h) et i) correspondent à des échantillons où $[\text{SDBS}]_i = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $[\text{CaCl}_2]_i$ est variable : b) c) $[\text{CaCl}_2]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L : zone grise, pas de précipité d) e) $[\text{CaCl}_2]_i = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L : zone grise, pas de précipité. f) g) $[\text{CaCl}_2]_i = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L : zone rose, mélange objets de quelques centaines de nm et de quelques μm . h) i) $[\text{CaCl}_2]_i = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L : zone rouge, précipité de 10-100 μm . Les photographies de gauche (b) ; d) ; f) ; h)) correspondent aux échantillons à $t = 0$, celles de droite (c) ; e) ; g) ; i)) correspondent aux échantillons à $t = 24$ h. j) Représentation de l'évolution des gammes des tailles d'objets précipités en fonction de la concentration en calcium dans les solutions, pour $1 \cdot 10^{-3} \leq [\text{SDBS}]_i \leq 1 \cdot 10^{-2}$.

Lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est supérieur à 2 et que la solution est limpide ($[SDBS]_i \leq 10^{-2}$ mol/L), il n'y a pas d'objet dont la taille soit détectable par DLS. Pour le même rapport et des concentrations en SDBS plus élevées, les solutions sont diphasiques et la phase inférieure contient des objets d'environ 100 μm issus de l'agrégation de particules de 0,5 μm ainsi que des objets hexagonaux d'une vingtaine de μm (Figure 5-24). Lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est égal à 2, la solution est transparente et $Ca(DBS)_2$ est totalement dissocié pour $[SDBS]_i \leq 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Pour $1 \cdot 10^{-3} \leq [SDBS]_i \leq 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L, $Ca(DBS)_2$ précipite sous forme d'objets d'environ 0,5 μm qui restent en suspension et rendent la solution turbide. Enfin, lorsque $[SDBS]_i \geq 5 \cdot 10^{-2}$ mol/L, ces précipités décrits précédemment s'agrègent et forment des objets dont la taille est de l'ordre de 10-100 μm (Figure 5-23), qui sédimentent au fond du tube. Lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est inférieur à 2, nous observons l'apparition d'objets dont la taille est détectable par DLS pour $[SDBS]_i = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Ces précipités s'agrègent en objets dont la taille est de l'ordre de 2-10 μm lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est inférieur ou égal à 0,1 (en bleu clair sur la Figure 5-22.a). Pour les concentrations en SDBS supérieures ou égales à $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, nous observons l'apparition d'agrégats dont la taille est de l'ordre de 10-100 μm (en bleu foncé sur la Figure 5-22) pour des rapports $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ de plus en plus élevés lorsque $[SDBS]_i$ augmente.

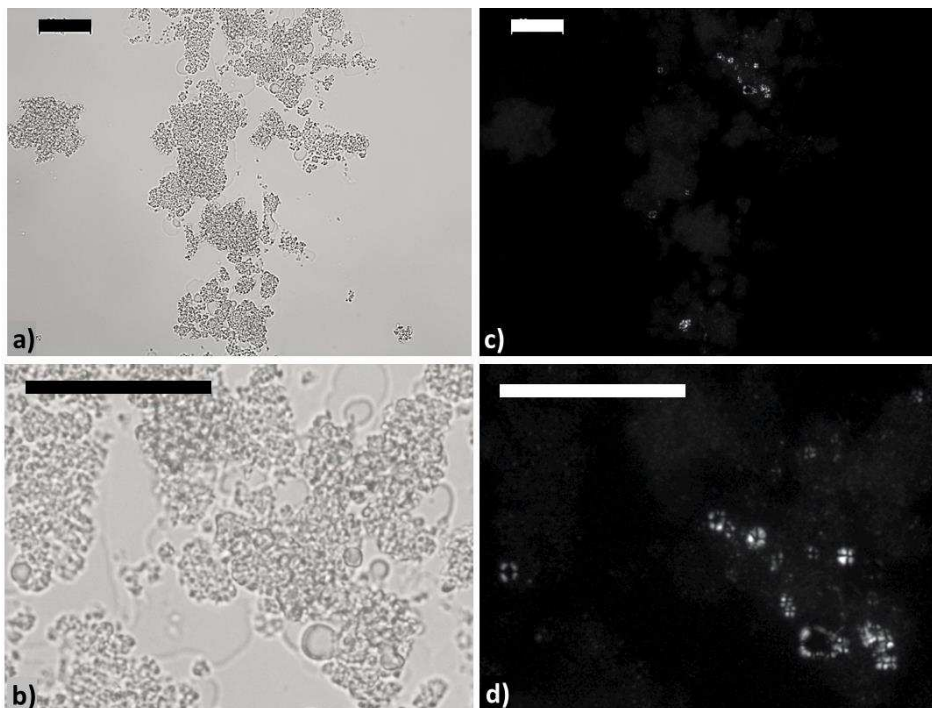


Figure 5-23 : Clichés de microscopie optique des précipités $Ca(DBS)_2$ de l'échantillon $[SDBS]_i = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et $[CaCl_2]_i = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L ($n(SDBS)/n(CaCl_2) = 0,2$) : a) et b) lumière non-polarisée, c) et d) lumière polarisée. Barre d'échelle : 20 μm .

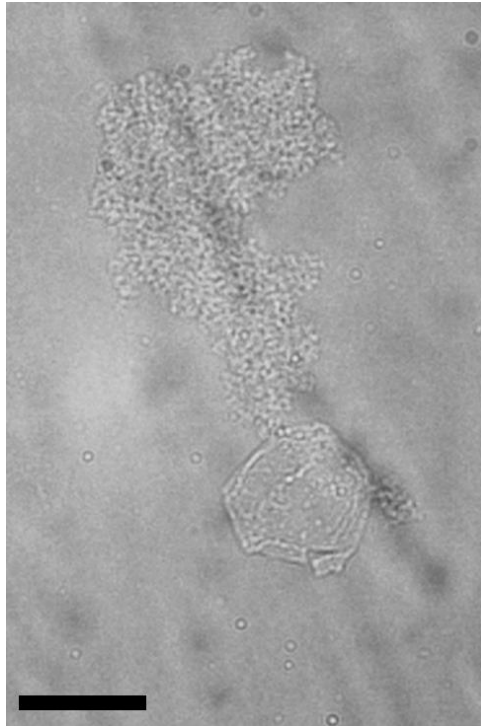


Figure 5-24 : Cliché de microscopie optique de la phase turbide inférieure de l'échantillon $[SDBS]_i = 5.10^{-2}$ mol/L et $[CaCl_2]_i = 5.10^{-3}$ mol/L ($n(SDBS)/n(CaCl_2) = 10$). Barre d'échelle : 20 μ m.

En comparant les résultats obtenus en termes de structure (Figure 5-21) et de tailles (Figure 5-22), nous remarquons que les agrégats (en bleu clair, rayé et bleu foncé sur la Figure 5-22) ainsi que les objets en suspension (en blanc Figure 5-22) où $[SDBS]_i \geq 1.10^{-3}$ mol/L ont une structure lamellaire. Les échantillons qui ne contiennent pas d'objets détectables par DLS (en gris sur la Figure 5-22) ne présentent pas non plus de structure en DRX (Figure 5-20) lorsque la concentration en SDBS est inférieure ou égale à 1.10^{-3} mol/L. La phase turbide des solutions diphasiques (Figure 5-17.f et g) présente une bosse de diffraction avec la même distance caractéristique que la phase lamellaire L_{1CaCl_2} .

En comparant maintenant les résultats obtenus pour les systèmes SDBS/ $CaCl_2$ et SDBS/surnageant du coulis, nous pouvons conclure que les échantillons du système SDBS/surnageant du coulis suivent la même évolution de taille que ceux du système simplifié où $[CaCl_2]_i = 1.10^{-2}$ mol/L. Afin d'améliorer la compréhension de la réaction entre le SDBS et le calcium, pour ensuite mieux caractériser la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires, nous avons étudié la consommation du SDBS dans le système SDBS/ $CaCl_2$.

1.3. Consommation du SDBS dans le système SDBS/CaCl₂

De la même manière que dans le procédé décrit dans la PARTIE A de ce chapitre, nous avons récupéré puis dosé le surnageant de solutions SDBS/CaCl₂ à l'équilibre thermodynamique pour accéder au pourcentage molaire de SDBS consommé. Nous avons étudié la consommation du SDBS en présence de calcium pour 4 concentrations en CaCl₂ : 5.10⁻⁴ ; 1.10⁻³ ; 5.10⁻³ et 1.10⁻² mol/L. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en chlorure de calcium $[CaCl_2]_i$ sont présentés à la Figure 5-25 en fonction du rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$.

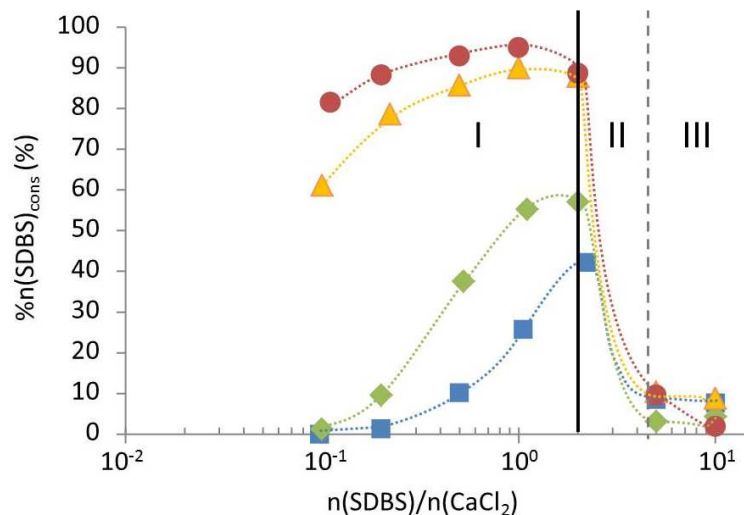


Figure 5-25 : Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé dans des solutions de chlorure de calcium à différentes concentrations ($[CaCl_2]_i$ en mmol/L : ■ : 0,5 ; ◆ : 1 ; ▲ : 5 ; ● : 10), en fonction du rapport entre le nombre initial de moles de SDBS et le nombre initial de moles de calcium. Les traits en pointillés sont des guides visuels représentant l'allure des courbes. Le trait en continu représente le rapport du nombre initial de moles en SDBS à celui du nombre initial de moles en calcium pour lequel les courbes changent de comportement et passent du domaine I au domaine II.

Les courbes obtenues sont divisibles en trois domaines :

- Le domaine I où $\%n(SDBS)_{cons}$ augmente avec le rapport $n(SDBS)/n(Ca)$.
- Le domaine II où $\%n(SDBS)_{cons}$ chute brutalement.
- Le domaine III où $\%n(SDBS)_{cons}$ est constant et proche de 0 %.

Tout d'abord, nous remarquons que la limite séparant les domaines I et II, c'est-à-dire lorsque la consommation du SDBS chute, est la même pour toutes les concentrations en CaCl₂. Ce changement de comportement a lieu lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est égal à 2, c'est-à-dire lorsque les réactifs sont en proportions stœchiométriques et que l'électroneutralité entre les ions DBS⁻ et Ca²⁺ est atteinte. Ce changement de comportement correspond au changement d'aspect des échantillons

(Figure 5-17) – qui passe d'un aspect turbide à un état diphasique, au changement de structure (Figure 5-20) – qui passe de lamellaire à amorphe – ainsi qu'au changement de taille des objets (Figure 5-22) – qui passe d'inférieure à 10 nm à quelques centaines de nm puis supérieure à 10 μm . Il y a donc, lorsque la stœchiométrie est dépassée, une autre réaction/interaction qui consomme le SDBS en très petite quantité par rapport à la réaction de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$. D'autre part, le pourcentage molaire de SDBS consommé augmente avec $[\text{CaCl}_2]_i$ lorsque le rapport $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2)$ est inférieur ou égal à 2, mais semble indépendant de la quantité de calcium initiale lorsque le SDBS est introduit en excès. Au-delà de la stœchiométrie, la quantité de calcium dans l'échantillon n'influence donc plus la consommation du SDBS, ce qui appuie l'observation précédente.

De manière à confirmer ces résultats et à qualifier la réaction ayant lieu lorsque le SDBS est introduit en excès, nous avons représenté respectivement la consommation du SDBS en fonction de l'expression du produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ ($[\text{SDBS}]^2 \times [\text{CaCl}_2]$) (Figure 5-26) et la concentration en SDBS dosé dans le surnageant ($[\text{SDBS}]_{\text{dosé}}$) (Figure 5-27) en fonction du rapport $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2)$. Tout d'abord, en représentant l'évolution de $\%n(\text{SDBS})_{\text{cons}}$ en fonction de $[\text{SDBS}]^2 \times [\text{CaCl}_2]$ (Figure 5-26), nous remarquons que les points s'alignent sur une même courbe, représentée en pointillés, jusqu'à ce que les réactifs soient en proportions stœchiométriques ($n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) = 2$). A ce rapport-là, les points se décrochent de la courbe et lorsque le SDBS est en excès ($n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) > 2$), la consommation du SDBS ne correspond plus du tout à la courbe en pointillés (points mis en évidence en les encadrant). La consommation du SDBS est donc bien due à la précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ ^(s) lorsque $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) < 2$ et à une autre réaction/interaction lorsque $n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) > 2$. A la stœchiométrie, la consommation du SDBS est partagée entre les deux réactions.

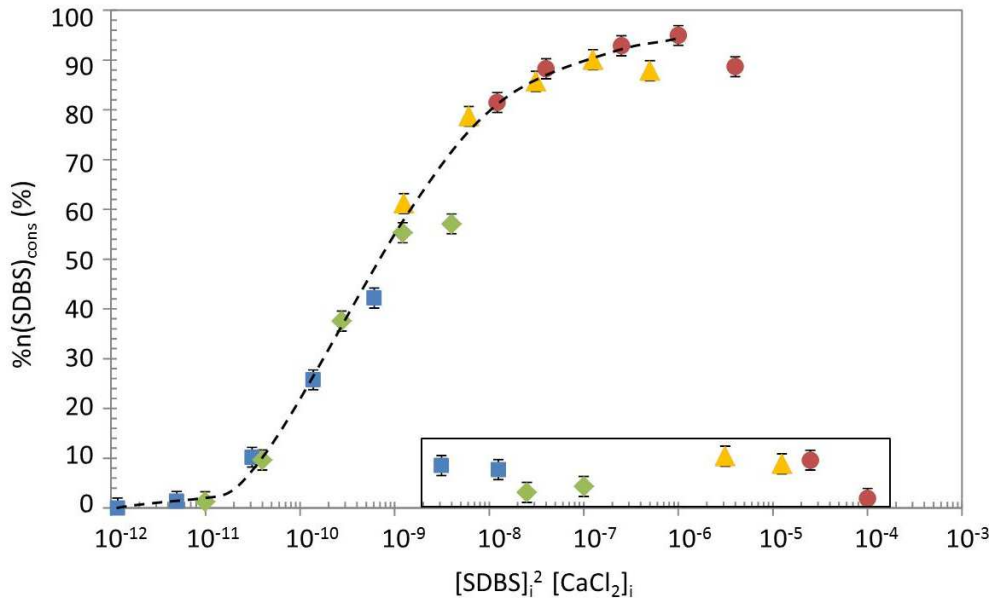


Figure 5-26 : Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé dans des solutions de chlorure de calcium à différentes concentrations ($[CaCl_2]_i$ en mmol/L : ■ : 0,5 ; ◆ : 1 ; ▲ : 5 ; ● : 10), en fonction de l'expression du produit de solubilité de $Ca(DBS)_2$. Le trait en pointillés est un guide visuel représentant l'alignement des points correspondant à $n(SDBS)/n(CaCl_2) < 2$. Le cadre entoure les points correspondant à $n(SDBS)/n(CaCl_2) > 2$.

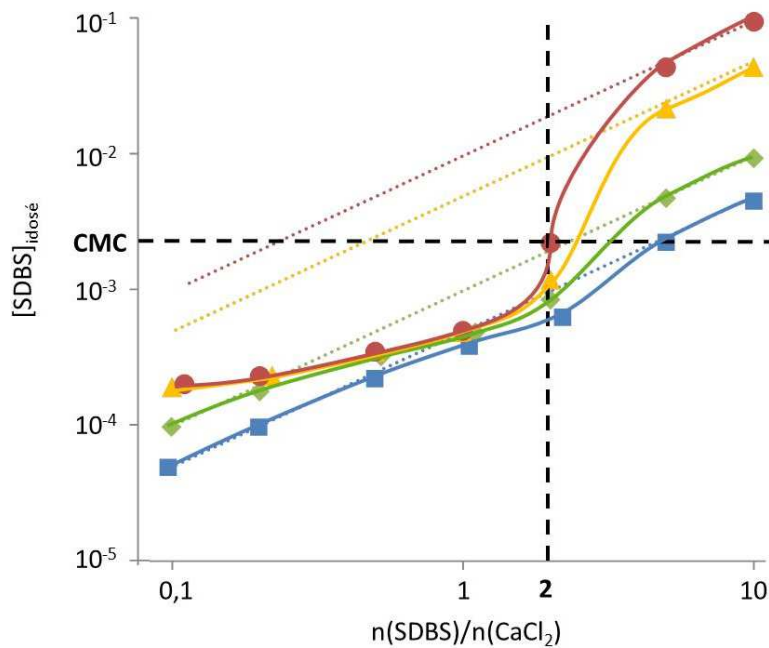


Figure 5-27 : Comparaison de la concentration en SDBS dosé dans les systèmes SDBS/ $CaCl_2$ à différentes concentrations en calcium ($[CaCl_2]_i$ en mmol/L : ■ : 0,5 ; ◆ : 1 ; ▲ : 5 ; ● : 10) en fonction du rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$. Les traits de couleurs en pointillés sont les concentrations initiales en SDBS des échantillons ($[SDBS]_i$). Les traits pleins sont des guides visuels. Le trait noir vertical en pointillés représente $[SDBS]_{dosé} = 1,63 \cdot 10^{-3}$ mol/L et le trait noir horizontal en pointillés représente $n(SDBS)/n(CaCl_2) = 2$. Les barres d'erreurs sont plus petites que les points.

Ensuite, l'évolution de la concentration en SDBS libre en solution en fonction du rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ (Figure 5-27) montre que les échantillons présentant une structure amorphe (bosse sur le diffractogramme Figure 5-20) de taille caractéristique égale à 31,6 Å correspondent à ceux dont $[SDBS]_{dosé} > CMC$. C'est-à-dire que la concentration en SDBS libre en solution est suffisante pour former des micelles et ce d'autant plus que la présence de sel ($CaCl_2$) diminue la CMC du SDBS. Nous pouvons alors supposer que lorsque le rapport $n(SDBS)/n(CaCl_2)$ est supérieur à 2 et la concentration en calcium suffisamment importante, l'échantillon déphase suite à un comportement de type « clouding » (ou « coacervate phase »), c'est-à-dire une déshydratation de la partie hydrophile des micelles (point de trouble) entraînant leur agrégation [10]. Ce phénomène est bien connu pour les tensioactifs non ioniques, mais certains tensioactifs ioniques présentent le même comportement dans les solutions aqueuses concentrées en sel. Il a notamment été rapporté pour un alkylbenzene sulfonate de sodium en présence de sels organiques quaternaires [11], où il a été montré que l'augmentation de la concentration en sel diminue le point de trouble. Les objets de structure amorphe et responsables de la turbidité de la phase inférieure des échantillons SDBS/surnageant du coulis et SDBS/ $CaCl_2$ présentés aux Figure 5-4.f à 5-7.i et Figure 5-17.f et 5-20.g sont donc probablement issus de l'agrégation de micelles suite à la neutralisation de leur charge négative par les ions Ca^{2+} .

Afin d'améliorer la compréhension de la consommation du SDBS dans la phase aqueuse du coulis cimentaire, nous allons maintenant comparer le pourcentage molaire de SDBS consommé dans le système SDBS/ $CaCl_2$ et dans le système SDBS/surnageant du coulis (Figure 5-28).

Nous remarquons en premier lieu que l'évolution de la consommation du SDBS en fonction de la quantité introduite présente la même allure lorsque nous considérons une solution aqueuse ayant été en contact avec des grains de ciment pendant 30 min ou des solutions de chlorure de calcium. En effet, nous retrouvons les trois domaines I, II et III, où $\%n(SDBS)_{cons}$ respectivement augmente, chute brutalement puis reste constant lorsque $[SDBS]_i$ augmente. De plus, les courbes de consommation du SDBS dans le système SDBS/surnageant du coulis et dans le système SDBS/ $CaCl_2$ à 10 mmol/L se superposent. Nous pouvons donc en déduire que la concentration en calcium dans le surnageant avant dilution est d'environ 20 mmol/L. Ce résultat est cohérent avec la concentration en calcium typique dans un coulis cimentaire (à partir de 10 % massique en ciment), qui est de l'ordre de 22 mmol/L [8].

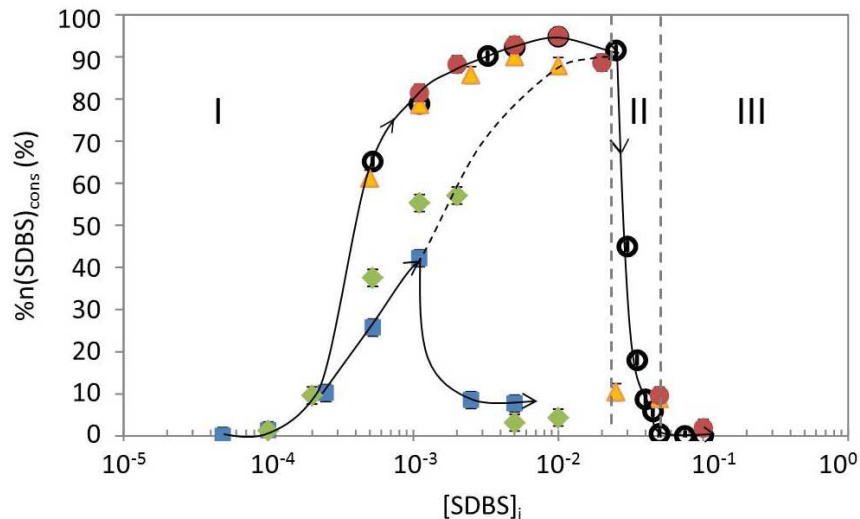


Figure 5-28 : Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé dans une solution aqueuse ayant été en contact avec des grains de ciment pendant 30 min (○) et dans des solutions de chlorure de calcium à différentes concentrations ($[CaCl_2]_i$ en mmol/L : ■ : 0,5 ; ◆ : 1,0 ; ▲ : 5,0 ; ● : 10,0), en fonction de la concentration initiale en SDBS. Le graphique est divisé en trois domaines (I, II, et III) selon les différentes allures de la consommation du SDBS dans la solution aqueuse ayant été en contact avec des grains de ciment pendant 30 min. Les traits continus sont un guide visuel représentant l'allure des courbes de consommation du SDBS aux concentrations extrêmes en $CaCl_2$ (0,5 et 10,0 mmol/L) et les flèches représentent l'évolution du pourcentage molaire de SDBS consommé lorsque la concentration initiale en $CaCl_2$ augmente. Les traits noirs en pointillés, entre les sommets des courbes en traits continus, représentent l'évolution de la concentration en SDBS à laquelle le comportement de consommation du SDBS passe du domaine I au domaine II selon la solution considérée.

Nous avons mis en évidence le changement d'interaction entre le SDBS et le calcium selon la stœchiométrie. Pour des rapports $n(SDBS)/n(CaCl_2) < 2$, le SDBS et le calcium précipitent en $Ca(DBS)_2$ – solide ayant un produit de solubilité de $3,2 \cdot 10^{-11}$ – qui a une structure lamellaire de distance caractéristique $d_{(001)1CaCl_2}$ égale à 31,6 Å et dont la taille est de l'ordre de 10-100 μm pour les échantillons plus concentrés en réactifs et de l'ordre de 0,5 μm pour les plus dilués. Pour des rapports $n(SDBS)/n(CaCl_2) > 2$, le SDBS est très peu consommé (quelques %) et la concentration en SDBS est au-dessus de la CMC. Lorsque $[CaCl_2]_i$ augmente, les systèmes se déphasent, probablement car les micelles s'agrègent suite à la neutralisation de leur charge négative par les ions Ca^{2+} . Cette théorie est appuyée par l'observation de phénomènes similaires avec des tensioactifs de la même famille et d'autres sels [11], ainsi que par l'observation d'agrégats en microscopie optique et l'obtention en DRX d'une structure amorphe de la même taille caractéristique que la phase lamellaire L_{1CaCl_2} , probablement due au réseau de micelles ($d_{(001)1CaCl_2} \approx$ distance entre les centre de deux micelles). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le système SDBS/surnageant (taille et structure

des produits de la réaction, pourcentage de SDBS consommé...) montre que la consommation du SDBS dans la phase aqueuse du coulis cimentaire est uniquement due à la réaction avec le calcium.

Afin de confirmer ces observations dans le système SDBS/coulis cimentaire, nous avons comparé les résultats obtenus précédemment et ceux du CHAPITRE 4.

2. Confirmation de la consommation du SDBS par le calcium dans le coulis cimentaire

Dans cette partie nous nous intéressons au coulis cimentaire total, c'est-à-dire sans le séparer préalablement de son surnageant par une centrifugation. Nous nous rapprochons donc encore davantage du système réel. Nous comparerons les résultats obtenus avec ce coulis à ceux obtenus précédemment avec les systèmes plus modèles qu'étaient le surnageant du coulis cimentaire et le chlorure de calcium. La différence principale entre ce système, que nous appellerons système réel, et le surnageant du coulis cimentaire est la possibilité pour le ciment de libérer continuellement des ions tandis que lorsque le surnageant est séparé du coulis, il n'y a plus de source d'ions.

2.1. Evolution des concentrations en SDBS et en calcium dans le coulis en fonction de la quantité de SDBS introduite

Pour ce faire, nous avons tout d'abord dosé la quantité de calcium en solution dans un coulis cimentaire à 63 % massique en ciment, en fonction de la concentration initiale en tensioactif. Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les coulis dans le CHAPITRE 5, en laissant les grains de ciment et la solution aqueuse contenant le tensioactif en contact soit 15 minutes, soit 1 heure, afin de prendre en compte l'éventuelle cinétique de réaction entre le calcium et le SDBS. Ensuite, le SDBS a été dosé par spectroscopie UV-visible et le calcium par analyse ICP (spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif) au LCR. Le protocole est détaillé dans la PARTIE 5.4 du CHAPITRE 2 et les résultats sont présentés à la Figure 5-29.

Tout d'abord, nous remarquons qu'en l'absence de tensioactif ($[SDBS]_i = 0$), la concentration en calcium dans le coulis augmente légèrement entre 15 minutes et 1 heure (de 28 à 32 mmol/L). Cette différence se retrouve quelle que soit la concentration en SDBS dans le coulis.

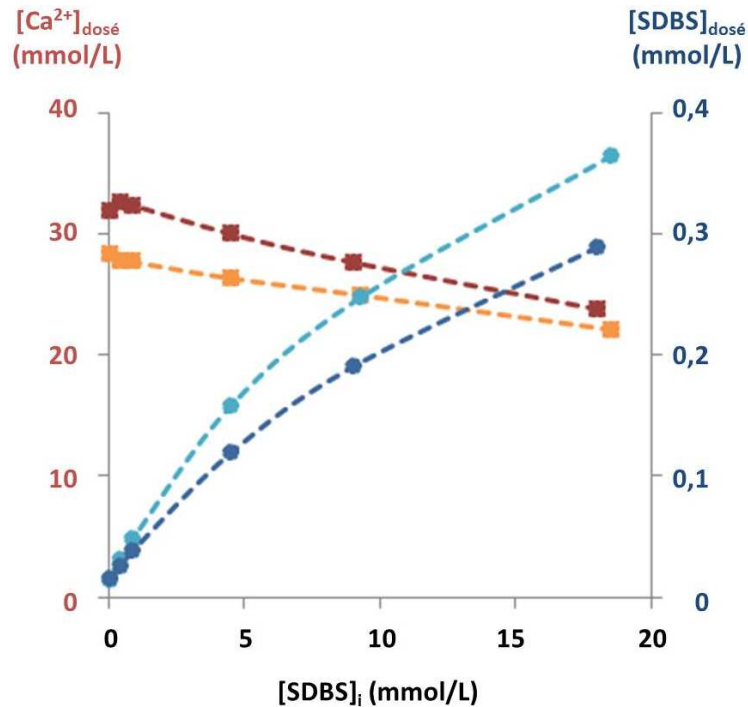


Figure 5-29 : Evolution de la concentration en calcium (■) et en SDBS (●) en solution dans un coulis à 63 % massique en ciment, après 10 min (en orange pour le calcium, en bleu clair pour le SDBS) et 1 h (en rouge pour le calcium, en bleu foncé pour le SDBS) de contact entre le ciment et la solution de tensioactif, en fonction de la concentration initiale en tensioactif. Les traits en pointillés sont des guides visuels.

Ensuite, nous remarquons que la concentration en SDBS dosée dans la solution augmente avec la quantité de SDBS incorporée, malgré la consommation importante. Cette concentration diminue avec le temps, mettant en évidence la cinétique de réaction du SDBS avec le calcium. D'autre part, la concentration en calcium dosé dans la solution diminue légèrement avec la quantité de SDBS incorporée. En effet, comme décrit dans l'article de Jennings [8], la solubilité du calcium dans un coulis cimentaire diminue quand la concentration en alcalins augmente. Or, l'ajout de NaDBS est responsable de l'augmentation de la concentration en sodium ($[Na^+]$) dans le coulis, comme présenté à la Figure 5-30. En effet, sans apport de sodium par le SDBS, la concentration $[Na^+]$ dans le coulis serait constante (égale à 10 mmol/L). Le sodium apporté par le SDBS dissous dans le coulis diminue donc la solubilité du calcium, provoquant la diminution de la concentration en calcium en solution lorsque la concentration initiale en SDBS augmente.

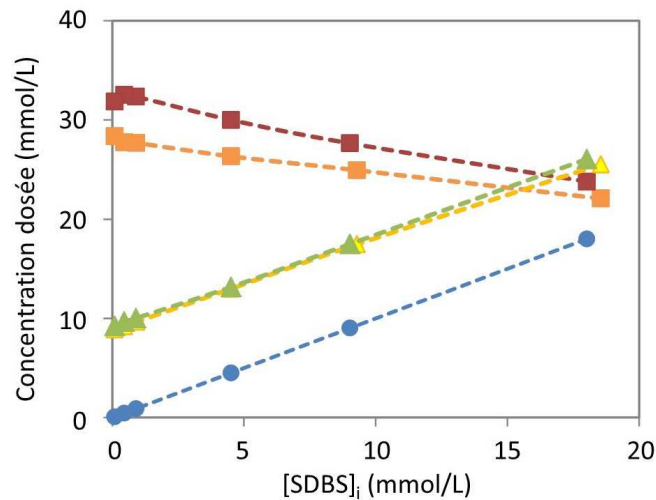


Figure 5-30 : Evolution de la concentration en calcium (■) et en sodium (▲) en solution dans un coulis à 63 % massique en ciment, après 10 min (en orange pour le calcium, en jaune pour le sodium) et 1 h (en rouge pour le calcium, en vert pour le sodium) de contact entre le ciment et la solution de tensioactif, en fonction de la concentration initiale en tensioactif. La concentration initiale en SDBS dans l'échantillon a été rapportée (●). Les traits en pointillés sont des guides visuels.

Cependant, nous remarquons que, malgré la diminution de la solubilité du calcium, la concentration en calcium dosé dans la solution augmente avec le temps, grâce la source *quasi* inépuisable de calcium du système qu'est le ciment. La concentration en SDBS en solution diminue car il réagit avec le calcium, mais la concentration en calcium, elle, est maintenue autour de 22 mmol/L grâce à la dissolution en continu des grains de ciment, bien que celle-ci soit un peu limitée par la présence de sodium.

Nous allons maintenant relier la consommation du SDBS par le calcium dans les systèmes simplifiés SDBS/CaCl₂ et SDBS/surnageant du coulis à ce que l'on observe dans le système réel SDBS/coulis cimentaire, afin d'expliquer de manière détaillée les résultats obtenus pour la consommation du SDBS dans les coulis cimentaire.

2.2. Consommation du SDBS

L'évolution de l'allure des courbes de consommation du SDBS en fonction de la concentration initiale en tensioactif, lorsque respectivement $[CaCl_2]_i$ et $\%m(ciment)$ augmentent est représenté à la Figure 5-31.

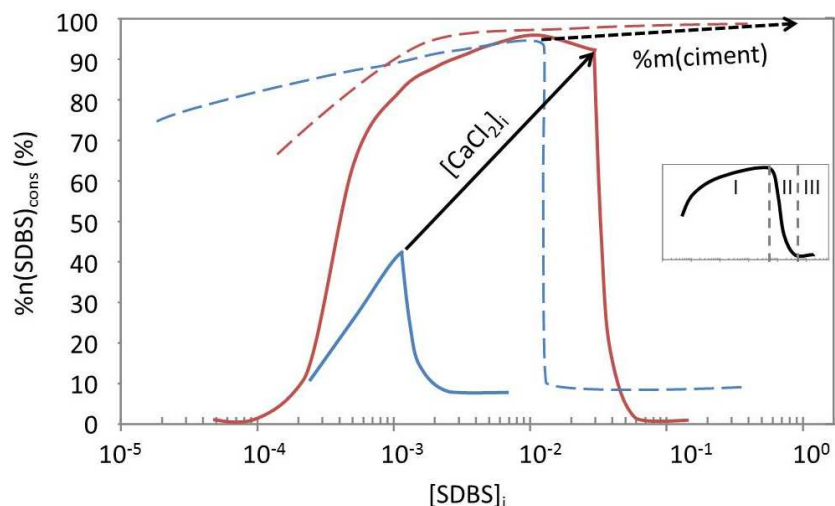


Figure 5-31 : Allure du pourcentage molaire de SDBS consommé dans des solutions de chlorure de calcium (traits continus) et dans des coulis cimentaires (traits en pointillés) en fonction de la concentration initiale en SDBS, respectivement pour différentes concentrations initiales en chlorure de calcium (de 0,5 mmol/L en bleu à 10 mmol/L en rouge) et différentes fractions en ciment (de 2,5 % massique en bleu à 63 % massique en rouge). Les flèches représentent la variation d'allure des courbes lorsque la concentration initiale de chlorure de calcium augmente pour la flèche en trait continu et lorsque la fraction en ciment augmente pour la flèche en traits pointillés. Dans l'encart : représentation de l'allure générale de la consommation du SDBS dans les systèmes étudiés, divisée en trois domaines (I, II et III).

Nous pouvons déduire qu'il y a, dans les deux systèmes, une dépendance non seulement avec la concentration en calcium en solution, mais particulièrement avec la quantité totale de calcium disponible. En effet, dans le système avec chlorure de calcium, la quantité de calcium est fixe et égale à celle qui a été incorporée initialement. L'allure de la courbe de consommation du SDBS en fonction de la concentration initiale en SDBS dépend donc de la concentration initiale de calcium. Dans le système réel, la quantité de calcium disponible est *quasi* infinie et la concentration de calcium dans la solution interstitielle varie légèrement avec la concentration initiale en SDBS (Figure 5-30) et augmente linéairement avec la fraction en ciment lorsque $\%m(ciment) < 10\%$ (non représenté) puis stagne autour de 22 mmol/L. La différence d'allure des courbes Figure 5-31 entre le système simplifié SDBS/CaCl₂ et le système réel SDBS/coulis cimentaire vient donc du nombre de moles de calcium pouvant réagir, qui est limité dans le système avec chlorure de calcium et quasi illimité dans le système avec les grains de ciment. Si nous considérons le système réel, le changement d'allure lorsque le pourcentage massique en ciment augmente est donc dû en parti à la différence de concentration en calcium en solution, mais principalement au nombre total de moles de calcium disponible. En effet, lorsque nous avons représenté la consommation du SDBS en fonction de $n(SDBS)_i/m(ciment)$ (Figure 5-2), nous avons observé que les courbes se superposent pour toutes les fractions massiques en ciment. La normalisation par la

masse de ciment dans le coulis revient à normaliser par le nombre total de moles de calcium disponible et permet donc d'obtenir le même profil de consommation du SDBS, ceci quel que soit le pourcentage massique en ciment du coulis. Par ailleurs, nous pouvons noter que, la chute de la consommation en SDBS étant observée dans les coulis cimentaires uniquement pour les suspensions diluées en ciment ($\%m(ciment) \leq 35\%$) et très concentrées en SDBS ($[SDBS]_i = 1,6 \cdot 10^{-1}$ mol/L pour $\%m(ciment) = 35\%$, soit 100 fois la CMC), le rapport $n(SDBS)/n(Ca^{2+})$ dans les mousses cimentaires est généralement très inférieur à 2.

Nous avons donc mis en évidence que la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires était entièrement due à la réaction du SDBS avec le calcium. Afin de déterminer le type d'objets obtenus dans les systèmes réels, nous allons comparer la structure des coulis cimentaires (sans centrifugation préalable) aux petits angles avec celle des précipités dans les systèmes SDBS/surnageant du coulis et SDBS/CaCl₂, puis évaluer la taille des précipités Ca(DBS)_{2(s)} dans les coulis cimentaires.

2.3. Structure et taille

Les diffractogrammes issus des trois systèmes (SDBS/CaCl₂, SDBS/surnageant du coulis et SDBS/coulis cimentaire) ont été réalisés 7 jours après la préparation des échantillons, afin que même les coulis les plus concentrés en SDBS aient durcis et que l'on puisse observer la présence ou non de la phase L_2^* (PARTIE 2.2). Nous comparons dans la Figure 5-32 les résultats obtenus pour les trois systèmes, pour des concentrations en SDBS et en calcium semblables. Pour simplifier la comparaison entre les diffractogrammes, les intensités ont été multipliées par un facteur arbitraire.

Comme décrit dans la PARTIE B.1.1 de ce chapitre, le système SDBS/CaCl₂ (Figure 5-32.a) présente, pour les rapports $n(SDBS)/n(CaCl_2) \leq 2$, une phase lamellaire L_{1CaCl_2} dont le pic principal est positionné à 2,80°, correspondant à la structure des précipités Ca(DBS)₂. D'après la PARTIE B.2.1, le système SDBS/surnageant (Figure 5-32.b) présente deux phases lamellaires L_1^* et L_2^* à t = 7 jours, dont les pics principaux sont situés respectivement à 2,84° et 2,34°. La phase L_1^* constitue la structure du produit cinétique de la réaction SDBS/surnageant du coulis. Ce produit, ayant une structure *quasi* identique à celle du diffractogramme de la Figure 5-32.a, correspond donc au précipité Ca(DBS)_{2(s)}. La phase L_2^* quant à elle constitue la structure du produit thermodynamique de la réaction SDBS/surnageant du coulis, probablement due à une interaction de la partie hydrophile avec Na⁺. Cette théorie est appuyée par la disparition plus rapide de la

phase L_1^* lorsque la concentration en SDBS, donc en Na^+ , est plus élevée (Figure 5-5 et Figure 5-30).

Comme décrit dans la PARTIE 4.4 du CHAPITRE 4, le système SDBS/coulis cimentaire (Figure 5-32.c) présente une phase lamellaire L_1 dont le pic principal est positionné à $2,46^\circ$. Cette phase semble correspondre à la phase L_1^* du système SDBS/coulis cimentaire (Figure 5-32.b), avec une distance interlamellaire légèrement plus petite ($1,9 \text{ \AA}$). La présence d'une phase lamellaire à haute concentration en SDBS dans le système SDBS/coulis cimentaire, alors qu'à concentration équivalente en SDBS et en calcium la structure des échantillons dans les systèmes SDBS/surnageant du coulis et SDBS/ CaCl_2 est amorphe, provient de la source inépuisable de calcium que sont les grains de ciment. Ils maintiennent le rapport $n(\text{SDBS})/n(\text{Ca}^{2+})$ inférieur à 2 (dans des coulis « classiques », c'est-à-dire $\%m(\text{ciment}) \gg 10 \%$), ce qui implique la formation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2(s)$ et non de la phase de type coacervat pour les hautes concentrations en SDBS dans les coulis cimentaires.

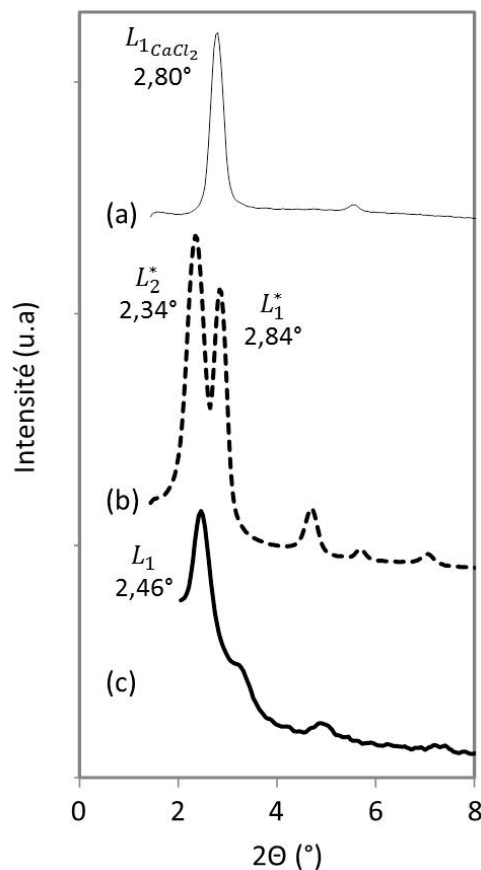


Figure 5-32 : Diffractogrammes des différents systèmes étudiés : a) en trait fin : précipité du système SDBS/ CaCl_2 à $t = 7$ jours, $[\text{SDBS}]_i = 2,10^{-2} \text{ mol/L}$ et $[\text{CaCl}_2]_i = 1,10^{-2} \text{ mol/L}$; b) en traits pointillés : précipité du système SDBS/surnageant du coulis à $t = 7$ jours, $[\text{SDBS}]_i = 2,5,10^{-2} \text{ mol/L}$ et c) en trait épais : coulis cimentaire à $t = 7$ jours, $\%m(\text{ciment}) = 10\%$ (soit $[\text{Ca}^{2+}] = 1,10^{-2} \text{ mol/L}$) et $[\text{SDBS}]_i = 2,5,10^{-2} \text{ mol/L}$.

Par ailleurs, la concentration en Ca^{2+} dans les coulis cimentaires étant d'environ 22 mmol/L (Figure 5-29) et le rapport $n(\text{SDBS})/n(\text{Ca}^{2+})$ étant généralement inférieur à 2, nous pouvons penser que la taille des précipités $\text{Ca}(\text{DBS})_{2(s)}$ formés dans les systèmes SDBS/coulis cimentaires est toujours de l'ordre de 10-100 μm (Figure 5-33). Cependant, pour des raisons évidentes d'opacité et d'encombrement du système, nous ne sommes pas en mesure de les observer directement dans le coulis cimentaire.

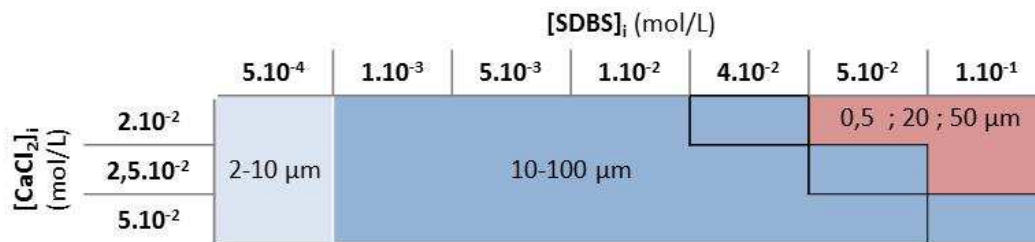


Figure 5-33 : Tableau récapitulatif des tailles et gammes de taille d'objets en μm , dans les solutions SDBS/ CaCl_2 à différentes concentrations en SDBS et en chlorure de calcium. Les cadres noirs (\square) représentent les échantillons où les réactifs ont été introduits en proportion stœchiométrique ($n(\text{SDBS})/n(\text{CaCl}_2) = 2$). En rouge (\blacksquare), les échantillons contenant des objets mesurant une cinquantaine de μm issus de l'agrégation de particules de 0,5 μm ainsi que des objets hexagonaux d'une vingtaine de μm et dont la structure est amorphe ; en bleu clair (\square), les échantillons contenant des objets de quelques μm ($< 10 \mu\text{m}$) et dont la structure est lamellaire ; en bleu foncé (\blacksquare), les échantillons contenant des objets dont la taille est d'environ 10 à 100 μm et dont la structure est lamellaire.

Conclusion

Nous avons mis en évidence dans le chapitre précédent l'influence du SDBS sur les propriétés et les caractéristiques des coulis cimentaires et avons pointé l'importance des interactions organo-minérales dans les systèmes non moussés. Ces résultats nous ont amenés à étudier les interactions spécifiques du SDBS avec les différents éléments d'un coulis cimentaire, afin de déterminer l'interaction prédominante et ses effets sur la quantité de SDBS libre dans le milieu.

Dans ce chapitre, nous avons donc montré que lorsque le $K_{Ca(DBS)_2}$ est atteint, le tensioactif précipite dans le coulis cimentaire avec le calcium sous forme de $Ca(DBS)_2(s)$. Ce produit, métastable dans un environnement cimentaire, disparaît au bout de quelques jours pour laisser place à un produit thermodynamiquement stable dont la structure est également lamellaire avec une distance interlamellaire un peu plus grande. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de la concentration en calcium dans la solution interstitielle au cours du temps et le maintien d'une concentration très élevée en alcalins, qui peut déstabiliser le précipité $Ca(DBS)_2$ et entraîner l'interaction de la partie hydrophile avec les ions Na^+ ou K^+ . Les précipités $Ca(DBS)_2(s)$ initialement formés ont, d'après la concentration élevée en calcium dans le coulis cimentaire, une taille de plusieurs dizaines de μm . Dans des coulis « classiques », c'est-à-dire $\%m(ciment) \gg 10 \%$, le SDBS est consommé par la précipitation de $Ca(DBS)_2(s)$ entre 50 et 99 % molaires.

Nous pouvons alors nous demander dans quelles proportions le SDBS est-il consommé lorsque nous formulons les mousses cimentaires ? Est-ce que la quantité de SDBS en solution est suffisante pour les stabiliser ? Quelle est l'influence du tensioactif sur la stabilité à l'échelle d'un film ? Ces questions feront l'objet du CHAPITRE 6. Par ailleurs, la mise en évidence de la présence de $Ca(DBS)_2$ dans les coulis cimentaire amènent des questions relatives à leur rôle dans les systèmes aérés : quelle est l'influence des précipités $Ca(DBS)_2(s)$ sur la stabilité des mousses cimentaires ? Ces objets ont-ils des propriétés interfaciales intéressantes et peuvent-ils permettre de stabiliser des mousses cimentaires ? Nous tâcherons d'apporter des éléments de réponses à ces questions dans le CHAPITRE 7.

Bibliographie

- [1]. S. PARIA AND K. C. KHILAR, *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, **110**(3), p. 75-95.
- [2]. A. W. ADAMSON AND A. P. GAST, *Physical Chemistry of Surfaces*. 6th ed. 1997: Wiley - Interscience, 808.
- [3]. H. WEI, Q. SHEN, Y. ZHAO, Y. ZHOU, D. WANG AND D. XU, *On the crystallization of calcium carbonate modulated by anionic surfactants*. *Journal of Crystal Growth*, 2005, **279**(3-4), p. 439-446.
- [4]. Z. NAN, X. CHEN, Q. YANG, X. WANG, Z. SHI AND W. HOU, *Structure transition from aragonite to vaterite and calcite by the assistance of SDBS*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **325**(2), p. 331-336.
- [5]. J. H. BANG, K. S. SONG, M. G. LEE, C. W. JEON AND Y. N. JANG, *Effect of critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate dissolved in calcium and carbonate source solutions on characteristics of calcium carbonate crystals*. *Materials Transactions*, 2010, **51**(8), p. 1486-1489.
- [6]. K. YANG, L. ZHU AND B. XING, *Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite*. *Environmental Pollution*, 2007, **145**(2), p. 571-576.
- [7]. Đ. TEŽAK, F. STRAJNAR, O. MILAT AND M. STUBIČAR, *Formation of lyotropic liquid crystals of metal dodecyl benzene sulphonates*, in *Surfactants, Micelles, Microemulsions and Liquid Crystals*, A. Weiss, Editor. 1984, Steinkopff: Darmstadt. p. 100-105.
- [8]. D. ROTHSTEIN, J. J. THOMAS, B. J. CHRISTENSEN AND H. M. JENNINGS, *Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time*. *Cement and Concrete Research*, 2002, **32**(10), p. 1663-1671.
- [9]. L. NICOLEAU, A. NONAT AND D. PERREY, *The di- and tricalcium silicate dissolutions*. *Cement and Concrete Research*, 2013, **47**, p. 14-30.
- [10]. P. MUKHERJEE, S. K. PADHAN, S. DASH, S. PATEL AND B. K. MISHRA, *Clouding behaviour in surfactant systems*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, **162**(1-2), p. 59-79.
- [11]. D. K. ROUT, S. CHAUHAN AND A. AGARWAL, *Cloud Point and Microemulsion Phase Behavior of Sodium Linear Alkylbenzene Sulfonate with Tetrabutyl- And Benzyltributyl-Substituted Ammonium Halides*. Vol. 48. 2009, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society, 6.

Chapitre 6

Influence des interactions physico-chimiques organo-minérales sur la stabilité des mousses cimentaires

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	171
2. A L'ECHELLE DU COULIS	171
3. A L'ECHELLE DU FILM	175
3.1. <i>Création du film</i>	176
3.2. <i>Aspect des films et sédimentation des grains de ciment</i>	178
3.3. <i>Temps de vie des films</i>	185
4. A L'ECHELLE DE LA MOUSSE	187
4.1. <i>Au très jeune âge</i>	187
4.2. <i>Après la prise</i>	194
5. CONCLUSION	198
BIBLIOGRAPHIE	199

1. Introduction

Dans le CHAPITRE 3, nous avons mis en évidence que l'effondrement des mousses cimentaires se produisait systématiquement lorsque la quantité de tensioactif introduite augmentait. De plus, nous avons observé une possible corrélation entre la présence de particules de ciment dans les films et la stabilité des mousses cimentaires. Cette étude phénoménologique a permis de mettre en évidence l'importance des interactions entre le tensioactif et le ciment dans la stabilité des mousses cimentaires. Afin de mettre en évidence ces interactions à l'échelle du coulis cimentaire, nous avons tout d'abord, dans le CHAPITRE 4, étudié l'influence du SDBS sur le comportement et les propriétés des suspensions. Cette étude a permis de confirmer l'importance des interactions organo-minérales dans les systèmes non moussés. Dans le CHAPITRE 5, nous avons identifié et compris ces interactions spécifiques en mettant en évidence la consommation importante du SDBS par la réaction de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$, réaction qui devient prépondérante dans les coulis cimentaires.

Nous allons maintenant tâcher de comprendre l'influence de ces interactions sur la stabilité des mousses cimentaires, ainsi que les phénomènes mis en jeu lors de leur déstabilisation. Pour ce faire, nous allons tout d'abord comparer la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires et les domaines de stabilité des mousses. Par la suite, nous déterminerons les conditions de formulation pour la création et la stabilisation de films tirés à partir de coulis cimentaires. Finalement, nous relierons la consommation du SDBS dans le coulis et la stabilité des films avec celle des mousses et donnerons des éléments de réponses sur l'origine de l'effondrement des mousses cimentaires dans les systèmes que nous avons étudiés.

2. A l'échelle du coulis

Nous avons donc vu précédemment que le SDBS était consommé en grande quantité par la précipitation avec le calcium en $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ dans les coulis cimentaires (jusqu'à 99 % molaire pour un rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ égal à 1.10^{-4} mol/g). En comparant cette consommation avec les domaines de stabilité et de faisabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP (Figure 6-1), nous remarquons que le SDBS est toujours consommé à au moins 90 % molaire.

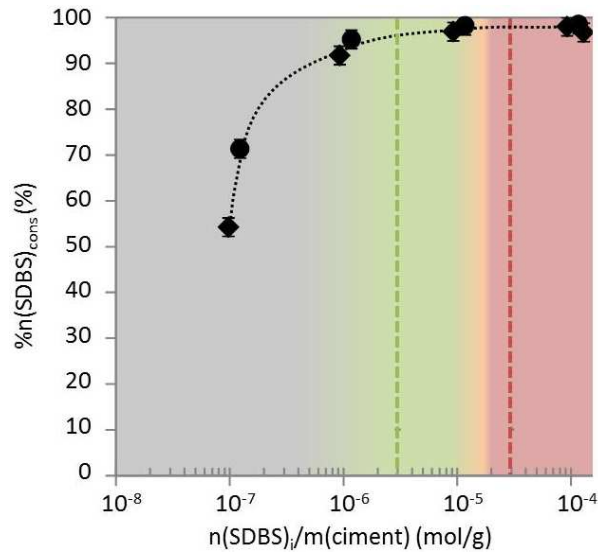


Figure 6-1 : Comparaison de l'évolution du pourcentage molaire de SDBS consommé en fonction du nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment (losange : $\%m(\text{ciment}) = 35 \%$, carré : $\%m(\text{ciment}) = 63 \%$) et des domaines de stabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP (vert : domaine « mousse stable », rouge : domaine « mousse instable », jaune : transition entre les deux domaines et gris : quantité de SDBS insuffisante pour préparer la mousse aqueuse). Les traits en pointillés correspondent aux deux rapports $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ que nous avons étudié dans le CHAPITRE 4, $3 \cdot 10^{-6}$ et $3 \cdot 10^{-5}$ mol/g et qui se situent respectivement dans le domaine « mousse stable » et « mousse instable ».

Nous pouvons donc supposer que la quantité de tensioactif libre dans la solution est insuffisante pour stabiliser des interfaces eau/air. Un manque de tensioactif pourrait alors être responsable de la déstabilisation des mousses cimentaires. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons sélectionné deux rapports $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ appartenant aux domaines « mousse stable » et « mousse instable » (Figure 6-1) et avons comparé la concentration en SDBS libre dans les deux cas ($[\text{SDBS}]_{\text{dosé}}$), pour différentes fractions massiques en ciment (Figure 6-2). Ces rapports sont ceux qui nous ont déjà servi dans le CHAPITRE 4 pour étudier les caractéristiques des coulis cimentaires en fonction de la quantité de SDBS introduite. Nous remarquons que, quelle que soit la fraction massique en ciment dans le coulis, la concentration en SDBS dosée pour le rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ « mousse instable » ($3 \cdot 10^{-5}$ mol/g, en rouge sur la Figure 6-2) est toujours supérieure à celle que l'on retrouve dans les coulis dont le rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ correspond au domaine « mousse stable » ($3 \cdot 10^{-6}$ mol/g, en vert sur la Figure 6-2). Ce résultat très important implique que ce n'est pas le manque de tensioactif libre qui est responsable de l'effondrement des mousses cimentaires lorsque la concentration initiale en SDBS augmente.

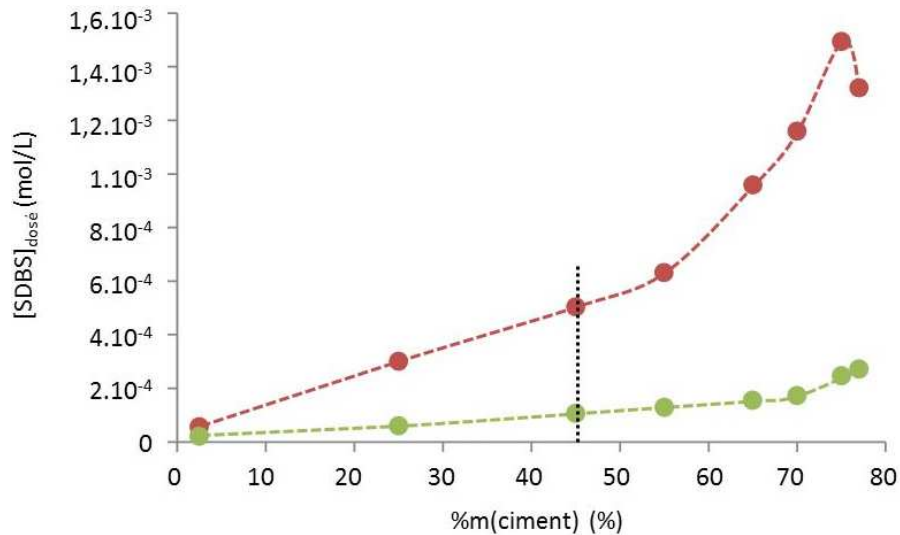


Figure 6-2 : Comparaison de la concentration en SDBS libre dans des coulis cimentaires de différentes fractions massiques en ciment pour deux quantités de SDBS : $n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-6}$ (en vert) et 3.10^{-5} mol/g (en rouge), chacun dans un domaine de stabilité énoncé dans la Figure 6-1. Les traits rouge et vert en pointillés sont un guide visuel pour l'évolution de la concentration en SDBS libre en fonction du pourcentage massique en ciment dans le coulis. Le trait noir en pointillés correspond au pourcentage massique en ciment dans les mousses cimentaires que nous avons formulées.

Nous allons maintenant estimer la concentration en SDBS libre dans les mousses cimentaires formulées, c'est-à-dire pour $\%m(ciment)$ égal à 45 % et $n(SDBS)_i/m(ciment)$ compris entre 1.10^{-6} et 1.10^{-4} mol/g. Notons que nous qualifions le tensioactif de « libre » et non de « dosé » car, parlant ici d'une estimation, le SDBS n'a pas été dosé à proprement parler. Cependant, les deux termes font référence au tensioactif disponible, c'est-à-dire au tensioactif qui n'est pas consommé par la réaction de précipitation avec le calcium ou par adsorption à la surface des grains de ciment. Tout d'abord, en représentant l'évolution de $[SDBS]_{libre}$ en fonction de $n(SDBS)_i/m(ciment)$ pour $\%m(ciment) = 35$ et 63 % (Figure 6-3), nous pouvons conclure que, pour un coulis de $\%m(ciment)$ donné et dans la gamme de $n(SDBS)_i/m(ciment)$ considérée, $[SDBS]_{libre}$ augmente de manière linéaire avec $n(SDBS)_i/m(ciment)$. En connaissant $[SDBS]_{dosé}$ dans un coulis à 45 % massique en ciment pour deux rapports $n(SDBS)_i/m(ciment)$ (Figure 6-2), nous pouvons donc extrapoler la concentration en SDBS libre dans une mousse cimentaire formulée à différentes quantités de SDBS (trait noir en pointillés). En calculant cette concentration pour les différentes mousses cimentaires formulées, nous remarquons qu'elle est comprise entre 9.10^{-5} et 4.10^{-4} mol/L (Tableau 6-1).

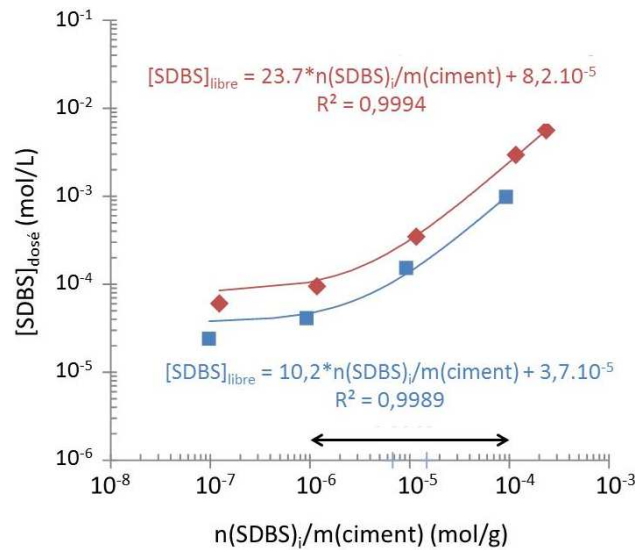


Figure 6-3 : Evolution de la concentration en SDBS dosé en fonction du rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ pour $\%m(ciment) = 35 \%$ (carrés bleu) et 63% (losanges rouges). La double flèche noire représente la gamme de quantités de SDBS par masse de ciment utilisées lors de la formulation des mousses cimentaires.

$n(SDBS)_i/m(ciment)$ (mol/g)	$[SDBS]_i$ (mol/L)	$[SDBS]_{libre \%C=45}$ (mol/L)
$2,25.10^{-6}$	$1,90.10^{-3}$	$9,3.10^{-5}$
$9,16.10^{-6}$	$7,62.10^{-3}$	$2,0.10^{-4}$
$1,98.10^{-5}$	$1,65.10^{-2}$	$3,5.10^{-4}$
$2,15.10^{-5}$	$1,79.10^{-2}$	$3,8.10^{-4}$

Tableau 6-1 : Evaluation de la concentration en SDBS libre dans un coulis cimentaire à 45 % massique en ciment pour différents rapports $n(SDBS)_i/m(ciment)$. En vert : les formulations stables ; en orange : la formulation qui présente un début d'effondrement et en rouge : la formulation qui s'est effondrée.

Il reste donc en solution, dans un coulis cimentaire à 45 % massique en ciment et dont la quantité initiale en SDBS ($n(SDBS)_i/m(ciment)$) correspond à la quantité que l'on retrouve dans les mousses cimentaires étudiées, une concentration très faible en tensioactif ($[SDBS]_{libre \%C=45} < 4.10^{-4}$ mol/L, la CMC du SDBS étant de $1,63.10^{-3}$ mol/L). Afin de vérifier si cette concentration en SDBS libre est suffisante pour stabiliser une mousse aqueuse (non cimentaire), nous avons foisonné une solution de SDBS deux fois plus concentrée en tensioactif que la solution interstitielle d'une mousse cimentaire initialement très concentrée en SDBS ($[SDBS]_i = 1,8.10^{-2}$ mol/L et $[SDBS]_{libre \%C=45} = 3,8.10^{-4}$ mol/L). Nous remarquons que la quantité de tensioactif de la solution à $[SDBS]_i = 8,0.10^{-4}$ mol/L, qui est pourtant plus importante que la quantité de SDBS restant en solution dans les mousses cimentaires étudiées, n'est pas suffisante pour stabiliser entièrement les interfaces eau/air d'une mousse aqueuse (Figure 6-4).

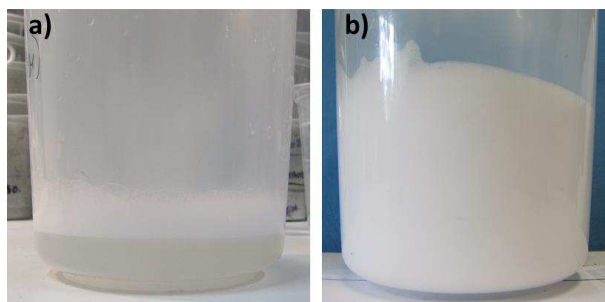


Figure 6-4 : Photographie à $t = 1$ s de mousses aqueuses réalisées au batteur électrique, vitesse maximale, à partir d'une solution moussante de SDBS à a) $8,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L et $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol/L

Nous pouvons donc nous demander si cette concentration est suffisante pour créer et stabiliser des films et des bulles dans les mousses cimentaires. Pour répondre à cette question, nous allons tout d'abord étudier la création et la stabilisation de films tirés à partir de coulis cimentaires contenant du SDBS. Ensuite, nous tâcherons de relier les paramètres de composition du coulis, l'aspect et la stabilité des films.

3. A l'échelle du film

Les expériences de tirage de films se sont déroulées à l'Institut Lumière Matière à Lyon (UMR-5306). Le montage que nous avons utilisé, décrit dans le CHAPITRE 2, a été mis en place par Anne-Laure Biance, Marie Le Merrer et Pauline Petit. Pour rappel, un cadre « en U » est suspendu à une hauteur fixe et un récipient contenant un coulis cimentaire préalablement formulé est déplacé sur l'axe vertical grâce à une platine motorisée. Avec le mouvement de la platine, le cadre est plongé entièrement dans la suspension, avant que le réservoir ne soit descendu à une vitesse v_{tirage} égale à 28 mm/s jusqu'en bas du cadre, afin de créer un film entre les 3 arêtes du cadre et le coulis. L'observation des films se fait par transmission grâce à une source de lumière située d'un côté du cadre et à une caméra située de l'autre. Au moins 10 films sont tirés pour chaque formulation. Les coulis sont agités à la spatule entre chaque tirage, afin d'homogénéiser la suspension et de garantir la reproductibilité des résultats.

Nous avons étudié la création, l'aspect et la stabilité de films tirés à partir de coulis cimentaire de différentes fractions massiques en ciment et contenant différentes concentrations en SDBS.

3.1. Création du film

Nous avons tout d'abord répertorié les formulations pour lesquelles le film peut être créé, c'est-à-dire dont le temps de vie (t_{vie}) est d'au moins quelques secondes. Nous avons observé, selon les formulations, un comportement binaire :

- soit le film reste stable jusqu'à la fin du tirage, c'est-à-dire jusqu'à ce que le haut du réservoir atteigne le bas du cadre, et son temps de vie est alors d'au moins 5 secondes,
- soit le film apparaît lors du début du tirage mais se casse très rapidement, en moyenne après 90 ms. Ce dernier cas a été observé grâce à une caméra rapide (Figure 6-5).

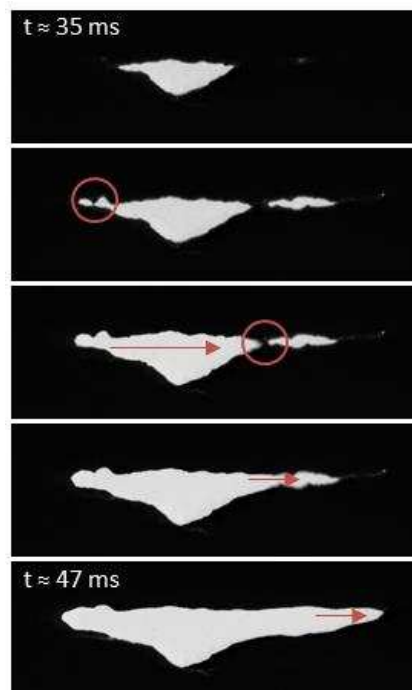


Figure 6-5 : Photographies d'un film tiré à partir d'un coulis à $\%m(\text{ciment}) = 70 \%$ et $[SDBS]_i = 10 \cdot CMC$, se cassant après 0,05 s. Les ronds mettent en évidence les points où les films cassent et les flèches montrent le sens de propagation de la cassure du film.

Nous avons représenté les deux comportements des films tirés à partir des différentes formulations en fonction de la quantité de SDBS introduite par masse de ciment, du pourcentage massique en ciment et de la contrainte seuil du coulis (Figure 6-6).

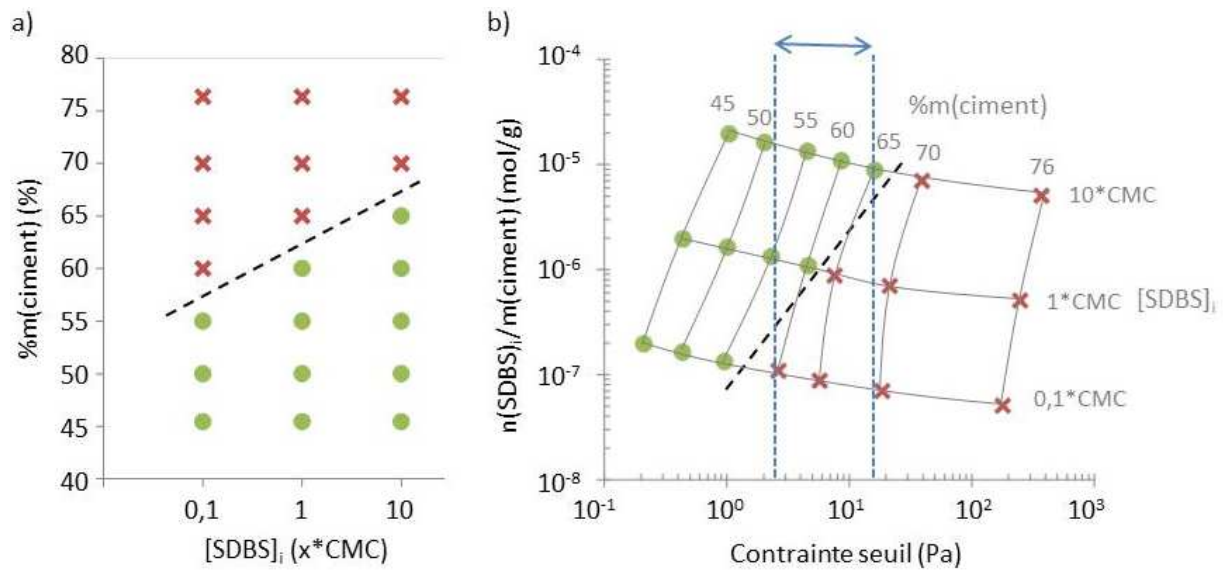


Figure 6-6 : Possibilité de tirer un film en fonction a) du pourcentage massique en ciment et de la concentration initiale en SDBS b) du nombre de moles initiales de SDBS par masse de ciment et de la contrainte seuil de la pâte. Croix rouge : temps de vie du film très faible (< 0,1 s); rond vert : temps de vie du film d'au moins quelques secondes (> 5 s). b) Les lignes continues représentent les points à isopourcentage massique en ciment et isoconcentration initiale en SDBS. Les traits en pointillés et la double flèche bleue mettent en évidence les contraintes seuils pour lesquelles nous retrouvons les 2 domaines.

Tout d'abord, nous remarquons que la possibilité de créer un film dépend de plusieurs paramètres du coulis, tous interconnectés :

- la concentration initiale en tensioactif ($[SDBS]_i$)
- le pourcentage massique en ciment ($\%m(ciment)$)
- la quantité de SDBS introduite par masse de ciment ($n(SDBS)_i/m(ciment)$) (qui réunit les deux paramètres précédents)
- la contrainte seuil, qui est la contrainte au-delà de laquelle la suspension s'écoule (déterminée dans le CHAPITRE 4).

Considérons d'abord les deux premiers paramètres, $[SDBS]_i$ et $\%m(ciment)$ (Figure 6-6.a). Le changement de domaine pour les formulations étudiées dépend de leur pourcentage massique en ciment, ainsi que de leur concentration en SDBS. Les paramètres favorisant la création d'un film à partir d'un coulis cimentaire contenant du tensioactif sont donc, à contrainte seuil égale, la quantité de tensioactif et le caractère dilué de la suspension. L'effet de la concentration en SDBS dans le coulis peut se comprendre facilement. En effet, l'augmentation de la quantité de tensioactif promeut la formation du film car elle facilite la création d'interfaces eau/air. Pour l'effet du pourcentage massique en ciment du coulis, l'explication est moins évidente. En effet, il y a plusieurs possibilités. L'augmentation de la quantité de particules dans le coulis peut entraîner l'accumulation de grains de ciment sur le cadre et donc une augmentation de

l'épaisseur du film au début du tirage. Il se peut que la quantité d'eau disponible soit inférieure à la quantité nécessaire pour former un film aussi épais, ou que le poids du film ainsi tiré cause sa déstabilisation. Une autre explication pourrait être l'apparition de contraintes visqueuses trop importantes lorsque le pourcentage massique en ciment augmente. Afin de vérifier ce dernier point, nous avons représenté la possibilité de tirer un film en fonction de $n(SDBS)_i/m(ciment)$ et de la contrainte seuil du coulis (Figure 6-6.b). Nous remarquons que, pour une même contrainte seuil (sur le domaine encadré en bleu), il est possible de tirer un film pour les forts $n(SDBS)_i/m(ciment)$ et impossible pour les faibles $n(SDBS)_i/m(ciment)$. La contrainte seuil n'est donc pas le seul paramètre influençant la possibilité de tirer un film.

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que pour les quantités de SDBS introduites dans les mousses cimentaires – stables et instables – que nous avons formulées ($1.10^{-6} < n(SDBS)_i/m(ciment) < 1.10^{-4}$ mol/g à $\%m(ciment) = 45 \%$), la quantité de SDBS est toujours suffisante pour créer et stabiliser des films quelques secondes.

Après avoir abordé l'influence de la composition du coulis sur la création du film, nous allons maintenant discuter l'influence de ce paramètre sur l'aspect du film au moment de sa formation (quantité et homogénéité de la répartition des particules entraînées lors du tirage) et après quelques secondes (sédimentation des grains de ciment dans le film).

3.2. Aspect des films et sédimentation des grains de ciment

Les photographies de films à l'instant $t = 0$, c'est-à-dire lorsque la surface du coulis atteint le bas du cadre, sont présentées à la Figure 6-7. Les films ont été tirés à partir de coulis de différentes concentrations initiales en SDBS (0,1 ; 1 et 10 fois la CMC) et pourcentages massiques en ciment (de 45 à 65 %).

Premièrement, nous remarquons deux types de films :

- Ceux pour lesquels les particules sont entraînées sous forme d'agrégats de quelques millimètres ($\%m(ciment) = 65 \%$)
- Ceux pour lesquels les particules sont entraînées de manière plus homogène ($\%m(ciment) < 65 \%$)

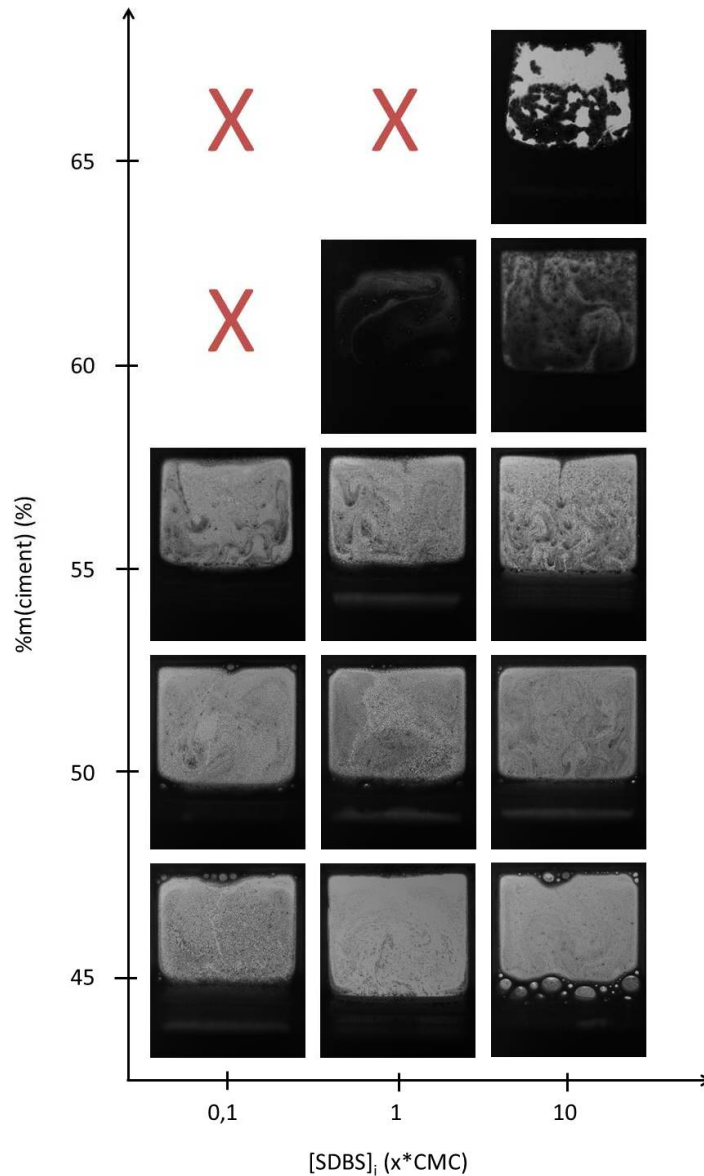


Figure 6-7 : Evolution de l'aspect des films à $t = 0$ en fonction de la concentration initiale en SDBS (en CMC) et du pourcentage massique en ciment dans le coulis (en %). Les croix rouges représentent les films dont le temps de vie est inférieur à 0,1 s.

Pour le premier, les grains de ciment sont initialement entraînés dans le film de manière assez homogène (Figure 6-8, temps t), puis les particules cessent d'être entraînées et restent agglomérées tandis que la surface totale du film augmente. Des espaces sans particule apparaissent alors (Figure 6-8, temps $t + 50$ ms) et s'élargissent (Figure 6-8, temps $t + 100$ ms) jusqu'à ce que des agrégats de plusieurs mm se détachent. Par ailleurs, les bords du cadre sont recouverts de pâte. La surface du film tiré est donc inférieure à celle des films correspondant à d'autres compositions. Nous n'avons pas accès à l'épaisseur des films, mais nous supposons qu'elle est importante, compte tenu de la présence de nombreux grains de ciment autour du cadre. Ces différences peuvent laisser présager un autre mode de stabilisation.

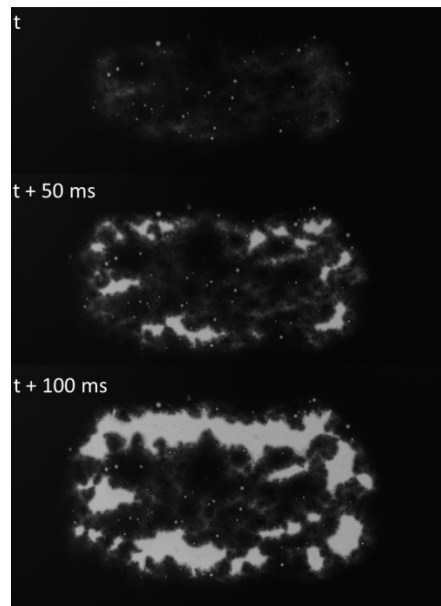


Figure 6-8 : Evolution de l'aspect du film lors du tirage pour un coulis à 65 % massique en ciment et $[SDBS]_i = 10 \cdot CMC$

Pour le second type de film, les grains sont étalés dans le film. Qualitativement, nous observons que la quantité de particules entraînées augmente avec le pourcentage massique en ciment de la pâte. Cette plus grande quantité de particules dans les films est davantage due à une augmentation de la quantité de particules dans le coulis qu'à une augmentation de sa contrainte seuil (Figure 6-9).

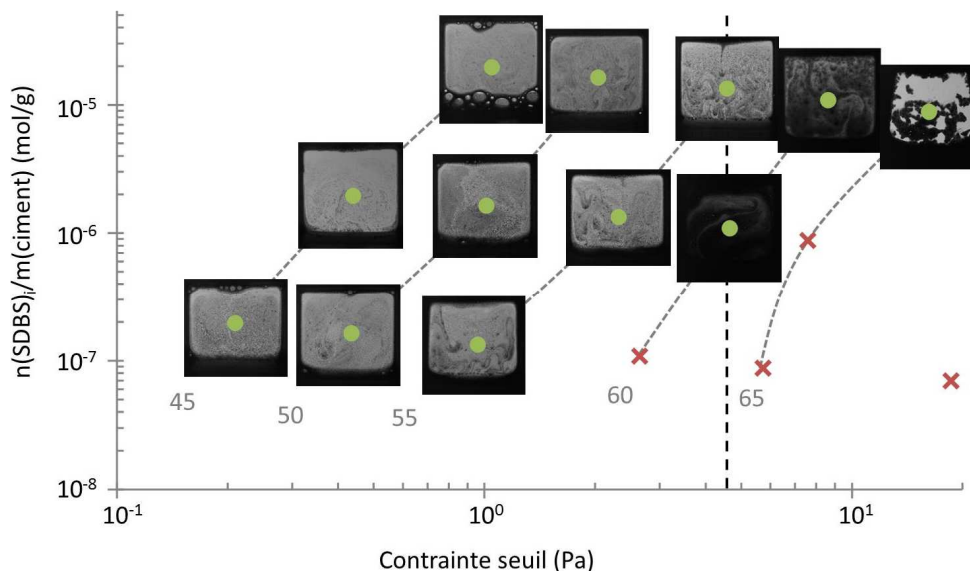


Figure 6-9 : Evolution de l'aspect des films à $t = 0$ en fonction du nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment et de la contrainte seuil du coulis. Les traits gris en pointillés sont un guide visuel pour les échantillons ayant le même %m(ciment) (chiffres inscrits en gris, de 45 à 65 %). Le trait noir en pointillés est un guide visuel pour les échantillons dont les coulis, à 55 et 65 % massique en ciment, ont la même contrainte seuil.

En effet, pour des films tirés à partir de deux coulis de formulations différentes ($\%m(\text{ciment}) = 55$ et $[SDBS]_i = 10 \cdot \text{CMC}$; $\%m(\text{ciment}) = 60$ % et $[SDBS]_i = 1 \cdot \text{CMC}$) mais de contraintes seuil très proches (autour de 50 Pa), le film qui entraîne le plus de particules est celui dont le pourcentage massique en ciment est le plus élevé. Il apparaît également que, même si les grains sont dispersés dans le film (par opposition aux grains agglomérés dans le premier type de film), leur répartition est plus ou moins homogène selon les formulations. Si l'on considère un pourcentage massique en ciment égal à 60 %, nous remarquons qualitativement que pour $[SDBS]_i$ égal à 10 fois la CMC, la répartition des particules dans le film est moins homogène que pour un coulis où $[SDBS]_i$ est égal à 1 fois la CMC (Figure 6-7).

Pour confirmer ces observations qualitatives, nous avons analysé plus finement l'intensité de la lumière transmise à travers les films à $t = 0$. Pour ce faire, nous avons tracé l'histogramme des films, c'est-à-dire la distribution des intensités de l'image, exprimées ici en pourcentage de pixels correspondant à un niveau de gris compris entre 0 (noir) et 255 (blanc) et représenté à la Figure 6-10. Nous supposons que, plus il y a de particules au niveau d'un pixel, plus l'intensité correspondante sera près de 0 dans le niveau de gris (en sachant que 1 pixel $\approx 15 \cdot 15 \mu\text{m}$ du film). De cette manière, nous pouvons déterminer l'homogénéité de répartition des particules dans le film (monodispersité de la distribution des intensités) ainsi que la quantité de particules entraînées (niveau de gris).

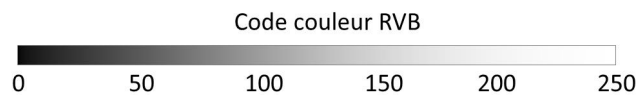


Figure 6-10 : Niveau de gris des histogrammes des films.

Pour les films tirés à partir de coulis à 60 % massique en ciment (Figure 6-11), nous pouvons ainsi déterminer que la composition pour laquelle la répartition des particules dans le film est la plus homogène est la composition où la concentration en SDBS est la plus faible. Par ailleurs, la position des histogrammes montre que la quantité de particules entraînées dans le film tiré à partir du coulis le moins concentré en SDBS est plus importante. Pour les films tirés à partir de coulis plus dilués en particules, la quantité de grains entraînée est moins importante et les différences de répartitions entre les différentes concentrations en SDBS sont donc moins évidentes. En traçant leur histogramme, il s'avère que l'homogénéité des films tirés à partir de coulis dont $\%m(\text{ciment})$ est égal à 55 et 50 % augmente également lorsque la concentration en SDBS diminue car la répartition des pixels sur l'échelle des gris est plus monodisperse et un pourcentage plus important de pixels ont la même couleur (respectivement Figure

6-12 et Figure 6-13). Il semble cependant que pour 45 % massique en ciment, la tendance soit inversée (Figure 6-14).

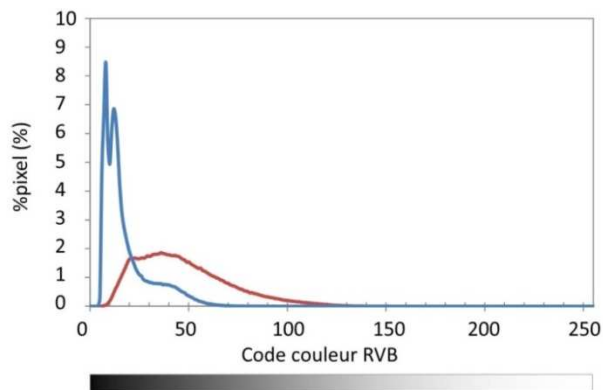


Figure 6-11 : Histogramme de films tirés à partir de coulis à 60 % massique en ciment, $[SDBS]_i = 1*CMC$ (en bleu) et $[SDBS]_i = 10*CMC$ (en rouge).

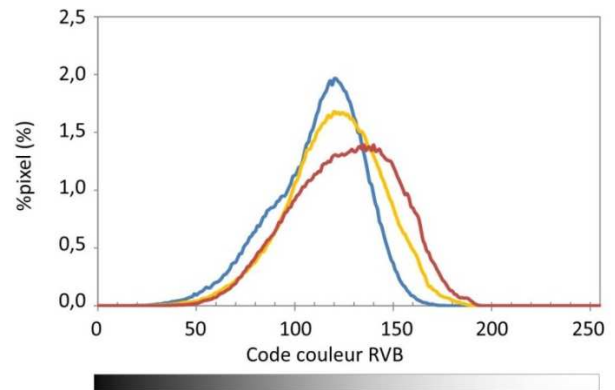


Figure 6-12 : Histogramme de films tirés à partir de coulis à 55 % massique en ciment, $[SDBS]_i = 0,1*CMC$ (en bleu), $[SDBS]_i = 1*CMC$ (en jaune) et $[SDBS]_i = 10*CMC$ (en rouge).

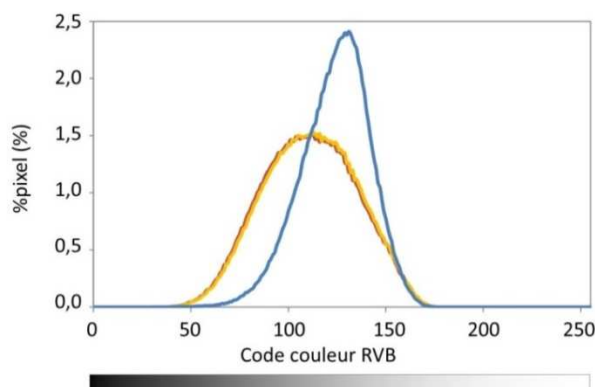


Figure 6-13 : Histogramme de films tirés à partir de coulis à 50 % massique en ciment, $[SDBS]_i = 0,1*CMC$ (en bleu), $[SDBS]_i = 1*CMC$ (en jaune) et $[SDBS]_i = 10*CMC$ (en rouge).

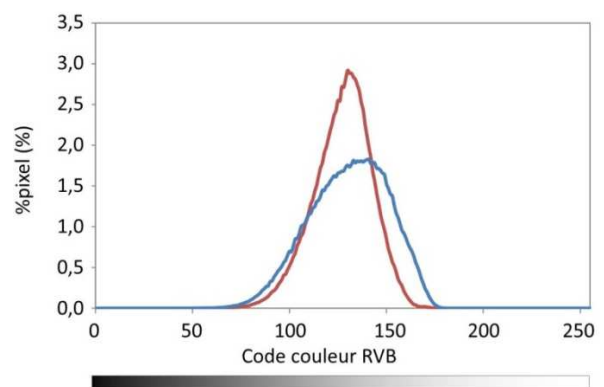


Figure 6-14 : Histogramme de films tirés à partir de coulis à 45 % massique en ciment, $[SDBS]_i = 0,1*CMC$ (en bleu) et $[SDBS]_i = 10*CMC$ (en rouge).

Comparons maintenant les films tirés à partir de coulis de même $[SDBS]_i$ ($10*CMC$) mais de $\%m(ciment)$ différents, en termes d'homogénéité de répartition des particules dans le film et de sédimentation (Figure 6-15 et Figure 6-16). Tout d'abord, les histogrammes montrent que l'homogénéité des films diminue avec le pourcentage massique en ciment jusqu'à 55 % puis augmente à 60 % pour finalement donner lieu à un film très hétérogène (Figure 6-15). Ensuite, l'évolution temporelle de l'aspect des films (Figure 6-16) montre que les particules sédimentent plus vite lorsque $\%m(ciment)$ augmente.

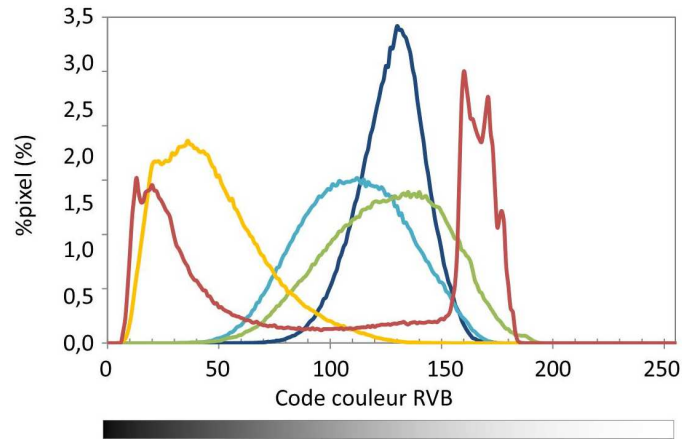


Figure 6-15 : Histogramme de films tirés à partir de coulis à $[SDBS]_i = 10 * CMC$ et $\%m(ciment) = 45$ (bleu foncé) ; 50 (bleu clair) ; 55 (vert) ; 60 (en orange) ; 65 % (en rouge).

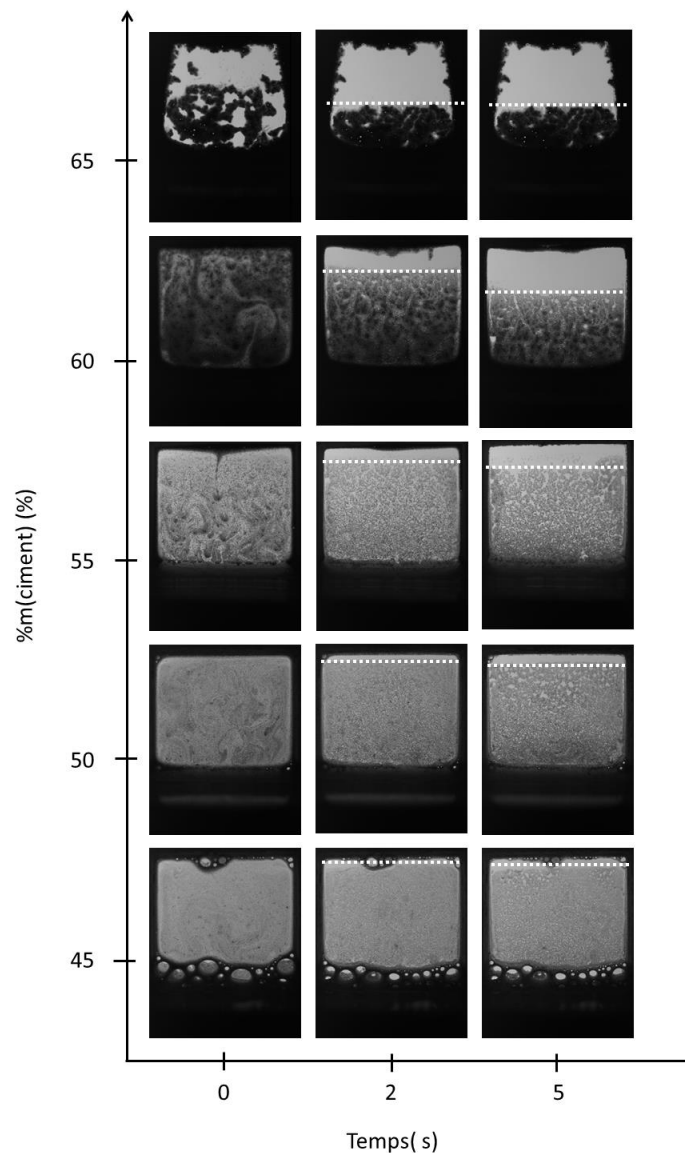


Figure 6-16 : Evolution temporelle de l'aspect des films tirés à partir d'un coulis dont la concentration initiale en SDBS est égale à 10 fois la CMC en fonction du pourcentage massique en ciment.

Afin de déterminer la différence de comportement à l'échelle des grains de ciment entre les films tirés à partir de coulis de différentes concentrations en SDBS, nous avons observé les grains contenus dans deux films tirés à partir de coulis à 55 % massique à 0,1 et 10 fois la CMC avec une loupe binoculaire. Les clichés sont présentés à la Figure 6-17.

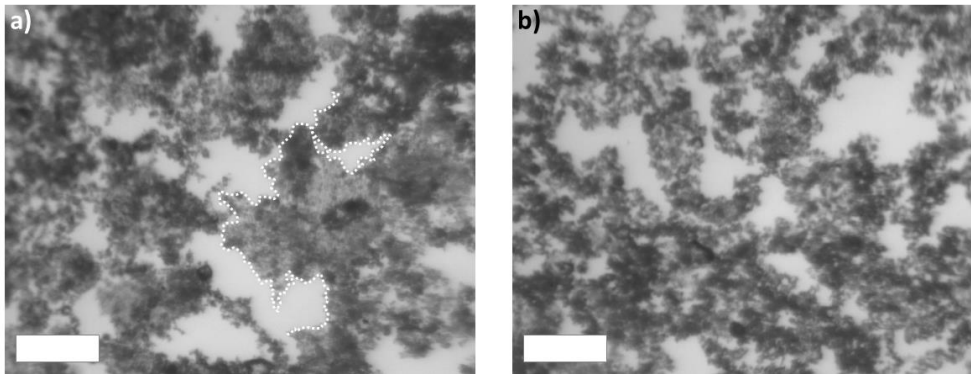


Figure 6-17 : Clichés de microscopie de films tirés à partir de coulis à 55 % massique en ciment et différentes $[SDBS]_i$: a) $0,1 \cdot CMC$ et b) $10 \cdot CMC$. Barre d'échelle : 100 μm . Les pointillés blancs sont un guide visuel mettant en évidence une « plaque » de particules.

Il semble que, lorsque la concentration en SDBS est faible (Figure 6-17.a), nous distinguons des agrégats compacts. Les grains sont reliés les uns aux autres de manière continue et forment des sortes de « plaques » de type gel. Lorsque la concentration en SDBS augmente, l'assemblage est plus fractal (Figure 6-17.b). Ceci pourrait être expliqué par le ralentissement, voire l'inhibition, de la croissance des C-S-H dans le coulis avant le tirage, lorsque la concentration en SDBS augmente (CHAPITRE 4, PARTIE 4.2). Pour les faibles concentrations en SDBS, les grains forment un réseau gel grâce au C-S-H, tandis que pour les fortes concentrations en SDBS, les particules s'agrègent de manière plus discrète. Par ailleurs, la concentration en SDBS peut également modifier la charge de surface des particules [1] qui s'agrègent alors plus ou moins selon le nombre de couches de SDBS adsorbé à leur surface.

D'après Kralchevsky [2], les particules dans un film sont soumises à des forces capillaires d'immersion supérieures à l'agitation thermique, même pour des particules de 100 nm, pouvant causer leur agrégation. Pour des particules de latex micrométriques confinées dans un film stabilisé par des bicouches lipidiques [3], le potentiel d'interaction associé aux forces d'attraction capillaires est de l'ordre de $10^4 \times k_b T$, rendant l'agrégation des particules irréversible. Même pour des tensions de surfaces très basses (0,064 mN/m dans l'article) et des particules dont le rayon est d'environ 10 nm, le potentiel d'interaction associé aux forces capillaires d'immersion est de l'ordre de l'énergie thermique. Cependant, il a été montré que, lorsque des particules adsorbées à

une interface fluide sont chargées et leur distance interparticulaire L largement supérieure au carré de leur rayon (R_p^2) [4], les forces de répulsion électrostatiques s'opposent aux forces d'attraction capillaires et la contribution de l'une et de l'autre dépendent de l'uniformité des charges de surface. En effet, lorsque la charge de surface est répartie uniformément, les forces électrostatiques sont plus grandes que les forces capillaires, entraînant une répulsion entre particules. Au contraire, lorsque la charge de surface est anisotrope, ce qui arrive notamment lorsqu'elle est faible, les forces capillaires diminuent moins vite avec la distance interparticulaire L ($1/L^3$) que les forces électrostatiques ($1/L^4$). En considérant maintenant des particules micrométriques chargées dont la distance interparticulaire est assez faible ($L = 3R_p$) [5], les forces capillaires sont supérieures aux forces électrostatiques et les particules s'agrègent. Leur charge de surface augmentant linéairement avec la racine carrée du nombre d'agrégation, les agrégats se repoussent plus fortement que des particules uniques, limitant l'agrégation des particules au-delà d'une certaine taille.

Dans notre étude, lorsque le pourcentage massique en ciment augmente, les distances interparticulaires diminuent, provoquant ainsi l'agrégation des grains de ciment et leur sédimentation. Par ailleurs, l'augmentation de $\%m(\text{ciment})$ provoque également l'augmentation de la quantité de particules entraînées, qui peut influencer sur l'épaisseur des films et également favoriser la sédimentation des particules. En effet, en comparant l'homogénéité de répartition des particules dans le film (Figure 6-15) et leur sédimentation (Figure 6-16), il s'avère que, de manière générale, les films les plus homogènes sédimentent moins vite que les plus hétérogènes. Pour le cas du film à 60 % massique en ciment, la sédimentation plus rapide, malgré une plus grande homogénéité de répartition des particules, peut être due à la quantité de particules entraînées plus importante qui augmente l'épaisseur du film et donc facilite leur sédimentation.

Après avoir étudié l'influence de la composition du coulis sur l'aspect du film (quantité et homogénéité de répartition des particules entraînées lors du tirage, sédimentation des grains de ciment dans le film), nous allons discuter de l'influence de la composition du coulis sur le temps de vie du film afin de relier son aspect à sa stabilité.

3.3. Temps de vie des films

Les temps de vie ont été déterminés entre le moment où la surface du coulis atteint le bas du film (t_0) et le moment où le film casse ($t_{\text{vie film}}$). Pour chaque formulation, les temps de vie ont été déterminés sur au moins 10 tirages. Les résultats

sont des moyennes de ces 10 mesures et sont présentés en fonction du pourcentage massique et de la concentration en tensioactif des coulis à la Figure 6-18.

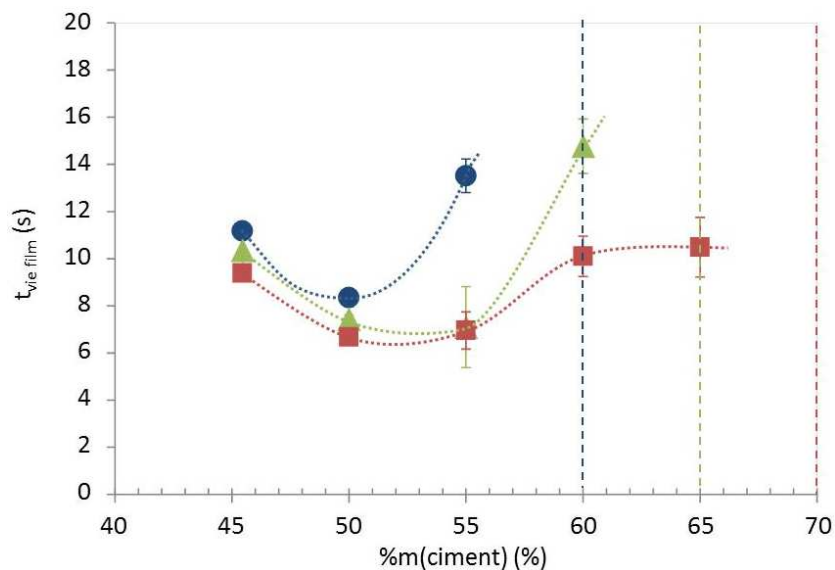


Figure 6-18 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différents coulis selon leur pourcentage massique en ciment et la concentration initiale en SDBS (rond bleu : 0,1*CMC, triangle vert : 1*CMC et carré rouge : 10*CMC). Les traits verticaux représentent le pourcentage massique en ciment des coulis auxquels le film a un temps de vie inférieur à 0,1 s, pour les différentes concentrations en SDBS (bleu : 0,1*CMC, vert : 1*CMC et rouge 10*CMC). Les traits en pointillés reliant les points sont un guide visuel.

Tout d'abord, nous remarquons que le temps de vie des films sont compris entre 6 et 15 secondes et varient selon le pourcentage massique en ciment et la concentration en SDBS du coulis à partir duquel ils sont tirés. Il semble donc que la quantité de SDBS introduite dans les mousses cimentaires stables et instables soit suffisante pour créer et stabiliser des films quelques secondes. Lorsque $\%m(ciment)$ augmente, le temps de vie des films diminue, puis ré-augmente jusqu'à ce que l'on se trouve dans l'impossibilité de créer un film (au-delà des traits verticaux en pointillés) pour les trois concentrations en SDBS testées. Il semble que cette tendance soit la même que celle de l'évolution de l'homogénéité des films en fonction du pourcentage massique en ciment du coulis (Figure 6-15), excepté pour le coulis à 65 % massique qui, comme mentionné dans la partie discutant des Figure 6-7 et Figure 6-8, présente une morphologie différente et donc probablement un mécanisme de stabilisation différent. Pour un pourcentage massique en ciment donné, le temps de vie diminue lorsque la concentration en SDBS augmente. Cette observation corrobore le résultat principal décrit dans le CHAPITRE 3, qui met en évidence l'effet déstabilisant du SDBS au-delà d'une certaine quantité ($n(SDBS)_i/m(ciment) \geq 2.10^{-5} \text{ mol/g}$ pour $\%m(ciment) = 45 \%$ et procédé CRPP, soit $[SDBS]_i \geq 10*CMC$). Si l'on reprend les observations précédentes sur l'homogénéité des

films (Figure 6-11 à Figure 6-15), la sédimentation des grains de ciment (Figure 6-16) et leur agrégation dans les films (Figure 6-17), nous pouvons déduire que l'homogénéité spatiale des grains de ciment est déterminante pour la stabilité des films. Cette répartition résulte elle-même de l'état d'agrégation des grains de ciment. Lorsque $[SDBS]_i$ augmente, les grains de ciment s'agrègent. Les films deviennent inhomogènes, les particules sédimentent et $t_{vie\ film}$ diminue. Cette observation est appuyée par les résultats de la PARTIE 2.2 du CHAPITRE 4, montrant la sédimentation des grains de ciment dans les coulis lorsque la quantité de SDBS introduite augmente.

Nous avons donc montré que la quantité de SDBS libre dans les coulis cimentaires était faible mais suffisante pour stabiliser des films et souligné l'importance de l'état d'agrégation des grains de ciment sur l'homogénéité et la stabilité des films. Comment ces résultats à l'échelle d'un film peuvent-ils être reliés à la formation et à la stabilité des mousses cimentaires ?

4. A l'échelle de la mousse

Tout d'abord, nous allons mettre en relation la quantité de SDBS libre et la stabilisation des interfaces eau/air dans les mousses cimentaires au très jeune âge (c'est-à-dire lors de leur formation et quelques minutes après), puis nous allons utiliser l'étude de l'aspect et de la stabilité des films pour expliquer l'aspect des bulles à la surface des mousses cimentaires et leur déstabilisation pour les fortes concentrations en SDBS. Enfin, nous étudierons la morphologie des cellules des mousses cimentaires après la prise afin de confirmer ces observations et de déduire un mécanisme de déstabilisation.

4.1. Au très jeune âge

Nous avons déterminé dans la partie 2 que la concentration en SDBS libre était supérieure dans le cas des mousses instables que dans le cas des mousses stables (Figure 6-2 et Tableau 6-1) et avons déduit que le manque de SDBS n'était pas responsable de l'effondrement des mousses cimentaires. Afin de vérifier cette hypothèse, nous allons calculer la quantité de SDBS nécessaire pour stabiliser les interfaces et vérifier si la quantité de SDBS dans les mousses cimentaires de différents $n(SDBS)_i/m(ciment)$ est suffisante.

En mesurant la masse volumique et la taille des bulles après la formation des mousses cimentaires, comme décrit dans le CHAPITRE 2, il est possible d'estimer l'aire interfaciale par unité de volume de la mousse ($S_{interface}$) grâce à la relation suivante :

$$S_{interface} = \frac{3\phi_{air}}{R_{MC}} \quad 6-1$$

avec ϕ_{air} la fraction en air de la mousse et R_{MC} le rayon moyen des bulles. Pour un mètre cube de mousse, nous obtenons donc les différentes valeurs de $S_{interface}$ suivant la formulation considérée (Tableau 6-2). Le nombre de molécules de tensioactif qui tapisse l'interface ($N_{interface}$) par mètre cube de mousse s'obtient en considérant la surface par tête polaire du SDBS ($a = 60 \text{ \AA}^2$) selon l'équation 6-2 :

$$N_{interface} = \frac{S_{interface}}{a} \quad 6-2$$

Le volume effectif de mousse pour 100 g d'échantillon (V_{MC}) est calculé à partir de la masse volumique de la mousse cimentaire (ρ_{MC}) selon l'équation 6-3 :

$$V_{MC} = \frac{0,1}{\rho_{MC}} \quad 6-3$$

avec V_{MC} en m^3 et ρ_{MC} en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

$n(\text{SDBS})_i / m(\text{ciment})$ (mol/g)	ρ_{MC} ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	ϕ_{air}	R_{MC} (μm)	$S_{interface}$ par m^3 de mousse ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)	$N_{interface}$ par m^3 de mousse (m^{-3})	V_{MC} 100 g de mousse (m^3)
2,25.10⁻⁶	267	0,73	220	1,00.10 ⁴	1,67.10 ²²	3,75. 10 ⁻⁴
9,16.10⁻⁶	252	0,75	211	1,06.10 ⁴	1,77.10 ²²	3,97. 10 ⁻⁴
1,98.10⁻⁵	240	0,76	253	9,01.10 ³	1,50.10 ²²	4,17.10 ⁻⁴
2,15.10⁻⁵	189	0,81	112	2,17.10 ⁴	3,62.10 ²²	5,29.10 ⁻⁴

Tableau 6-2 : Comparaison des différentes surfaces d'interfaces dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP. En vert : les formulations stables ; en orange : la formulation qui présente un début d'effondrement et en rouge : la formulation qui s'est effondrée.

Supposons que pour être stabilisées, toutes les interfaces doivent être recouvertes de tensioactif. Nous définissons alors le nombre de moles de SDBS restant en solution ($n(\text{SDBS})_{restant}$), c'est-à-dire qui n'est pas consommé par la précipitation avec le calcium, l'adsorption à la surface des grains de ciment et qui ne stabilise pas les interfaces eau/air (équations 6-4 et 6-5) :

$$n(\text{SDBS})_{restant} = n(\text{SDBS})_i - n(\text{SDBS})_{cons} - n(\text{SDBS})_{interface} \quad 6-4$$

$$n(\text{SDBS})_{cons} = n(\text{SDBS})_i - n(\text{SDBS})_{dosé} \quad 6-5$$

avec $n(SDBS)_i$ le nombre de moles de SDBS introduit, $n(SDBS)_{cons}$ le nombre de moles de SDBS consommé par la réaction de précipitation avec le calcium et l'adsorption à la surface des grains de ciment (autrement dit le nombre de moles de SDBS qui n'est pas libre en solution pour stabiliser les interfaces eau/air) et $n(SDBS)_{interface}$ le nombre de moles de SDBS stabilisant les interfaces eau/air. Supposons dans un premier temps que tout le SDBS que l'on introduit est disponible pour stabiliser les interfaces eau/air. $n(SDBS)_{cons}$ est alors nul et la consommation du SDBS par le calcium et l'adsorption à la surface des grains de ciment négligée. Nous obtenons les quantités de SDBS restant en solution et les concentrations en SDBS dans le volume ($[SDBS]_{volume}$) – c'est-à-dire dans la solution interstitielle – suivantes (Tableau 6-3) :

$n(SDBS)_i/m(\text{ciment})$ (mol/g)	$[SDBS]_i$ (mol/L)	$n(SDBS)_{interface}$ pour 100 g de mousse (μmol)	$n(SDBS)_{restant}$ pour 100 g de mousse (μmol)	$[SDBS]_{volume}$ (mol/L)
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	10,4	93,3	$1,71 \cdot 10^{-3}$
$9,16 \cdot 10^{-6}$	$7,62 \cdot 10^{-3}$	11,7	404,0	$7,41 \cdot 10^{-3}$
$1,98 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	10,4	889,5	$1,63 \cdot 10^{-2}$
$2,15 \cdot 10^{-5}$	$1,79 \cdot 10^{-2}$	31,8	945,9	$1,73 \cdot 10^{-2}$

Tableau 6-3 : Comparaison des différentes quantités de SDBS restant en solution pour 100 g de mousse dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP. En vert : les formulations stables ; en orange : la formulation qui présente un début d'effondrement et en rouge : la formulation qui s'est effondrée.

Lorsque l'on ne tient pas compte de la consommation du SDBS par le calcium ni par l'adsorption à la surface des grains de ciment, la quantité de tensioactif introduite est bien assez importante pour stabiliser toutes les interfaces eau/air et la concentration en SDBS dans le volume est supérieure à $1,7 \cdot 10^{-3}$ mol/L, c'est-à-dire supérieure à la CMC.

Cependant, nous avons montré dans le CHAPITRE 5 qu'une majorité du SDBS était consommée par la réaction prépondérante de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ dans les coulis cimentaires. D'après le Tableau 6-1, la concentration en SDBS libre dans les différentes mousses cimentaires formulées est comprise entre $9 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L. En remplaçant $[SDBS]_i$ (deuxième colonne du Tableau 6-3) par $[SDBS]_{libre \%C=45}$ du Tableau 6-1, nous obtenons le Tableau 6-4. Si le nombre de moles de SDBS restant dans la solution interstitielle pour 100 g d'échantillon ($n(SDBS)_{restant}$) est supérieur ou égal à 0, alors la quantité de SDBS introduite est suffisante pour stabiliser les interfaces eau/air, malgré la consommation du SDBS par la réaction de précipitation de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$.

$n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ (mol/g)	$[\text{SDBS}]_{\text{libre } \%C=45}$ (mol/L)	$n(\text{SDBS})_{\text{restant}}$ pour 100 g de mousse (μmol)	% $S_{\text{interface}}$ non recouverte par du SDBS (%)
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	- 5,3	51
$9,16 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	- 1,2	8,8
$1,98 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	+ 8,9	0
$2,15 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	- 11,1	35

Tableau 6-4 : Comparaison des différentes quantités de SDBS restant en solution et des pourcentages d'interface non recouverte par du SDBS pour 100 g de mousse dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP. Première colonne : en vert, les formulations stables ; en orange, la formulation qui présente un début d'effondrement et en rouge, la formulation qui s'est effondrée. Quatrième colonne : en vert, formulations ayant assez de SDBS pour stabiliser les interfaces ; en rouge, formulations n'ayant pas assez de SDBS pour stabiliser les interfaces.

D'après le Tableau 6-4, la quantité de tensioactif libre dans la solution interstitielle est suffisante pour couvrir la surface des bulles uniquement pour la formulation où l'on observe le début de l'effondrement de la mousse cimentaire ($n(\text{SDBS})_{\text{restant}} = 8,9 \mu\text{mol}$ pour 100 g d'échantillon). Pour toutes les autres, une proportion non négligeable (entre 8 et 50 %) de la surface ne peut pas être couverte de tensioactif. Il semblerait donc que, dans le cas des mousses cimentaires stables, un autre mécanisme de stabilisation de la mousse opère.

Nous sommes partis du postulat que pour être stabilisées, toutes les interfaces doivent être recouvertes de tensioactif. Or, nous avons remarqué dans le CHAPITRE 3 que les bulles situées à la surface des mousses cimentaires sont couvertes de grains de ciment pour les faibles concentrations en SDBS (Figure 6-19.a et b) et que les films deviennent transparents lorsque la concentration en SDBS augmente (Figure 6-19.c et d). Ainsi, nous supposons que le pourcentage d'interface qui n'est pas stabilisé par des tensioactifs peut être en partie compensé par la présence de particules de ciment dans les films. En effet, même en supposant que les grains de ciment ne stabilisent pas les films à proprement parler (adsorption à l'interface eau/air [1]), leur présence dans le film permet la gélification de l'interface eau/air grâce aux C-S-H et donc le durcissement et le maintien de l'interface [6-8]. En considérant cette fois la surface des bulles recouverte par des grains de ciment, nous avons pu comparer l'approximation de cette surface au pourcentage de surface dépourvue de tensioactifs pour stabiliser l'interface (Tableau 6-5).

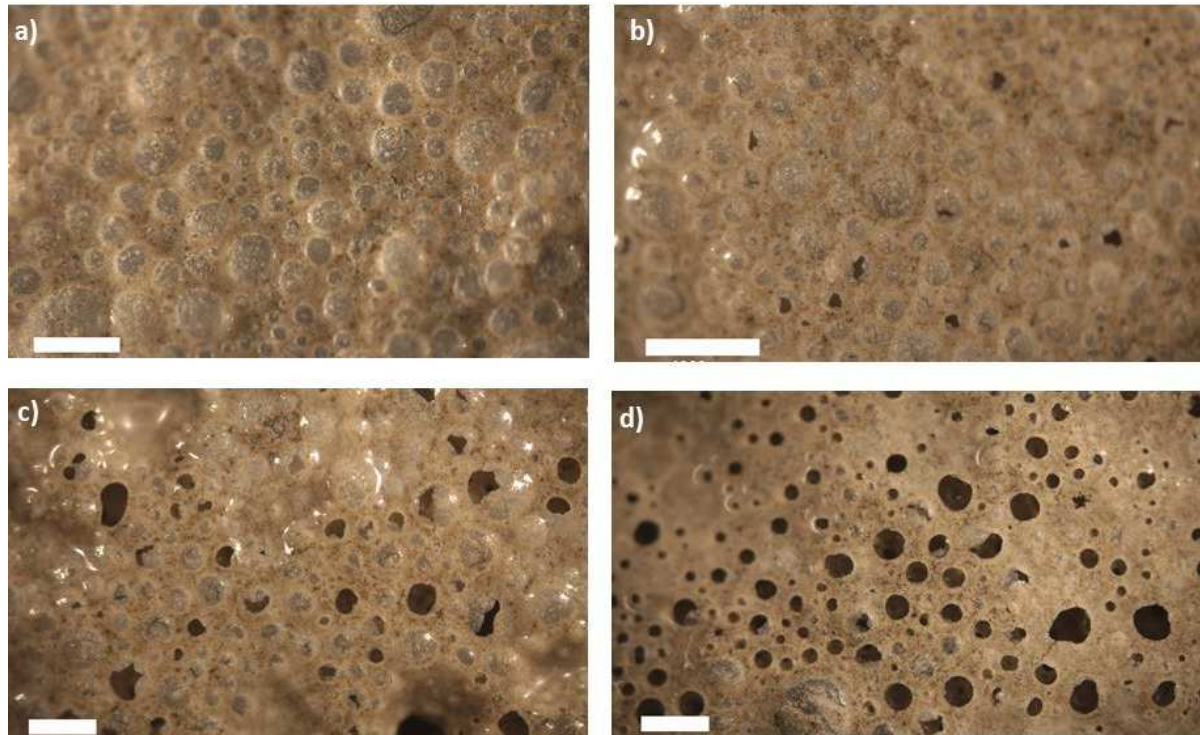


Figure 6-19 : Observation par stéréomicroscopie de l'aspect de la surface des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP aux quatre rapports $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ décrits précédemment. Barre d'échelle : 1 mm.

$n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ (mol/g)	$[\text{SDBS}]_{\text{libre } \%C=45}$ (mol/L)	$n(\text{SDBS})_{\text{restant}}$ pour 100 g de mousse (mol)	$\%S_{\text{interface non recouverte}}$ par du SDBS (%)	$\%S_{\text{bulles en surface recouvertes}}$ par des grains de ciment (%)
$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	- 5,3	51	100
$9,16 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	- 1,2	8,8	90
$1,98 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	+ 8,9	0	60
$2,15 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	- 11,1	35	10

Tableau 6-5 : Comparaison des différentes quantités de SDBS restant en solution, des pourcentages d'interface non recouverte par du SDBS pour 100 g de mousse dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP ainsi que de l'estimation du pourcentage des bulles à la surface de la mousse recouverte par des grains de ciment (Figure 6-19). Première colonne : en vert, les formulations stables ; en orange, la formulation qui présente un début d'effondrement et en rouge, la formulation qui s'est effondrée. Quatrième et cinquième colonne : en vert, formulations ayant assez de particules pour compléter le tensioactif manquant aux interfaces ; en rouge, formulations n'ayant pas assez de particules pour compléter le tensioactif manquant aux interfaces.

Si l'on compare $\%S_{\text{interface}}$ non recouverte par du SDBS et l'approximation de $\%S_{\text{bulles en surface}}$ recouvertes par des grains de ciment évaluée à partir des images de stéréomicroscopie, nous remarquons que les mousses stables ($n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 2,25 \cdot 10^{-6}$ et $9,16 \cdot 10^{-6}$ mol/g, en vert sur la première colonne de la Tableau 6-5) ont un pourcentage de surface non recouverte par du SDBS inférieur au pourcentage de surface

de bulles en surface recouvertes par des grains de ciment. Le manque de molécules tensioactives aux interfaces eau/air est donc compensé par la présence de grains de ciment dans les films. Au contraire, pour la mousse instable ($n(SDBS)_i/m(ciment) = 2,15 \cdot 10^{-5}$ mol/g, en rouge sur la première colonne de la Tableau 6-5), il apparaît que le pourcentage de surface non recouverte par du SDBS est supérieur au pourcentage de surface de bulles en surface recouvertes par des grains de ciment, impliquant que la quantité de ciment dans les films n'est pas suffisante pour compenser le manque de molécules tensioactives aux interfaces eau/air et donc pour stabiliser la mousse, qui finit par s'effondrer. Si l'on considère maintenant la formulation pour laquelle nous observons un début d'effondrement ($n(SDBS)_i/m(ciment) = 1,98 \cdot 10^{-5}$ mol/g, en orange sur la première colonne du Tableau 6-5), nous remarquons que $\%S_{interface}$ non recouverte par du SDBS est nul. Pourtant, la mousse cimentaire est bien dans le domaine d'instabilité. Nous pouvons supposer que la stabilisation par des tensioactifs uniquement est moins efficace que lorsque qu'il y a des particules de ciment dans les films des particules. En effet, la gélification des interfaces maintient l'intégrité du film et limite les effets du drainage, de la coalescence et du mûrissement d'Ostwald, tandis qu'un film stabilisé uniquement par des molécules tensioactives est sujet à des déstabilisations plus importantes [6-8].

La masse volumique et la taille des bulles des mousses formulées avec le protocole CRPP diminuent avec la concentration initiale en SDBS. En considérant le protocole LCR, qui donne des masse volumiques et des tailles de bulles moins dépendantes de la concentration en SDBS (Tableau 6-6), nous n'obtenons aucun déficit en SDBS pour stabiliser l'interface eau/air pour la formulation instable (ligne rouge - Tableau 6-7) mais un excès très faible. Concernant les mousses formulées avec le procédé CRPP, le manque de molécules tensioactives pour stabiliser les interfaces à $n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol/g est donc provoqué par la diminution du rayon des bulles et de la masse volumique de la mousse cimentaire lors de l'augmentation de la concentration en SDBS.

$n(SDBS)_i/m(ciment)$ (mol/g)	ρ_{MC} ($kg \cdot m^{-3}$)	ϕ_{air}	R_{MC} (μm)	$S_{interface}$ par m^3 de mousse ($m^2 \cdot m^{-3}$)	$N_{interface}$ par m^3 de mousse (m^{-3})	V_{MC} (m^3)
$1,45 \cdot 10^{-6}$	267	0,73	168	$1,31 \cdot 10^4$	$2,19 \cdot 10^{22}$	$3,75 \cdot 10^{-4}$
$1,96 \cdot 10^{-6}$	305	0,70	155	$1,35 \cdot 10^4$	$2,24 \cdot 10^{22}$	$3,28 \cdot 10^{-4}$
$4,91 \cdot 10^{-6}$	282	0,72	138	$1,57 \cdot 10^4$	$2,61 \cdot 10^{22}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$
$9,73 \cdot 10^{-6}$	309	0,69	123	$1,69 \cdot 10^4$	$2,82 \cdot 10^{22}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$
$1,95 \cdot 10^{-5}$	291	0,71	123	$1,74 \cdot 10^4$	$2,89 \cdot 10^{22}$	$3,44 \cdot 10^{-4}$

Tableau 6-6 : comparaison des différentes quantités d'interface dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé LCR. En vert : les formulations stables ; en rouge : la formulation qui s'est effondrée.

$n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ (mol/g)	$[\text{SDBS}]_{\text{libre } \%C=45}$ (mol/L)	$n(\text{SDBS})_{\text{restant}}$ pour 100 g de mousse (μmol)	%S _{interface non recouverte} par du SDBS (%)
1,45.10 ⁻⁶	8,1.10 ⁻⁵	- 10,3	70
1,96.10 ⁻⁶	8,8.10 ⁻⁵	- 7,4	60
4,91.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁴	- 6,4	47
9,73.10 ⁻⁶	2,0.10 ⁻⁴	- 0,6	7
1,95.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻⁴	+ 6,0	0

Tableau 6-7 : Comparaison des différentes quantités de SDBS restant en solution et des pourcentages d'interface non recouverte par du SDBS pour 100 g de mousse dans les mousses cimentaires formulées avec le procédé LCR. Première colonne : en vert, les formulations stables ; en rouge, la formulation qui s'est effondrée.

Concernant la mousse instable formulée avec le procédé LCR, nous pouvons faire le même constat qu'avec la mousse formulée avec le procédé CRPP et présentant un début d'effondrement ($n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment}) = 1,98.10^{-5}$ mol/g, en orange sur la première colonne de du Tableau 6-5). Même si la totalité des interfaces eau/air peut être recouverte de molécules tensioactives, la stabilisation par des tensioactifs uniquement est moins efficace que lorsque les interfaces sont gélifiées.

Nous pouvons expliquer ces changements de couvertures de bulles et donc de stabilité par l'agrégation puis la sédimentation des grains de ciment (PARTIES 3.2 et 3.3), ainsi que par le ralentissement, voire l'inhibition de la croissance des C-S-H lorsque la concentration en SDBS augmente (CHAPITRE 4, PARTIE 4.2). Kralchevsky a étudié, en plus des forces de capillarité exercées sur des particules dans un film, celles exercées sur des particules en flottaison [2]. Ces forces peuvent s'apparenter aux forces d'attraction capillaires ayant lieu dans les films (plus épais que $2 \times R_p$) et les bords de Plateau des mousses cimentaires. Le potentiel d'interaction lié à la force attractive de flottaison est supérieure à l'énergie thermique pour des particules dont le rayon est supérieur ou égal à 7 μm , ce qui englobe environ 60 % des grains de ciment (PARTIE 1 du CHAPITRE 2). En l'absence de la formation d'un gel de C-S-H à l'interface, les grains de ciment s'agrègent et sédimentent en quittant les films qui deviennent entièrement stabilisés par le SDBS.

La stabilisation des mousses cimentaires dépend donc de la quantité de tensioactifs libres en solution et de la présence de grains de ciment dans les films. Lorsque la quantité de tensioactif n'est pas suffisante pour stabiliser l'intégralité des interfaces eau/air, la présence de particules de ciment dans les films permet d'une part de compenser le déficit de tensioactif aux interfaces eau/air et d'autre part de renforcer cette interface. Lorsque la quantité de tensioactif est suffisante pour stabiliser les interfaces eau/air, la stabilité de la mousse est cependant assurée uniquement lorsque les bulles sont recouvertes de grains de ciment. En effet, la présence de grains de ciment

dans les films promeut leur stabilité [6-8], particulièrement alors que la prise et le durcissement de la matrice sont ralentis, voire inhibés, lorsque le SDBS est introduit en trop grande quantité (CHAPITRE 4, PARTIE 3). Afin d'améliorer la compréhension des mécanismes de déstabilisation mis en jeu lors de l'ajout de SDBS en grande quantité, nous allons étudier l'influence de la quantité de SDBS sur la morphologie de la mousse cimentaire après la prise cimentaire.

4.2. Après la prise

Nous avons prélevé un bloc d'environ 1 cm³ des mousses cimentaires de rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $2,25.10^{-6}$ et $1,98.10^{-5}$ mol/g, respectivement une mousse stable et une mousse subissant un début d'effondrement. Nous avons métallisé ces blocs de mousse solide pendant 75 s avant de les observer en microscopie électronique à balayage. Les clichés sont présentés à la Figure 6-20.

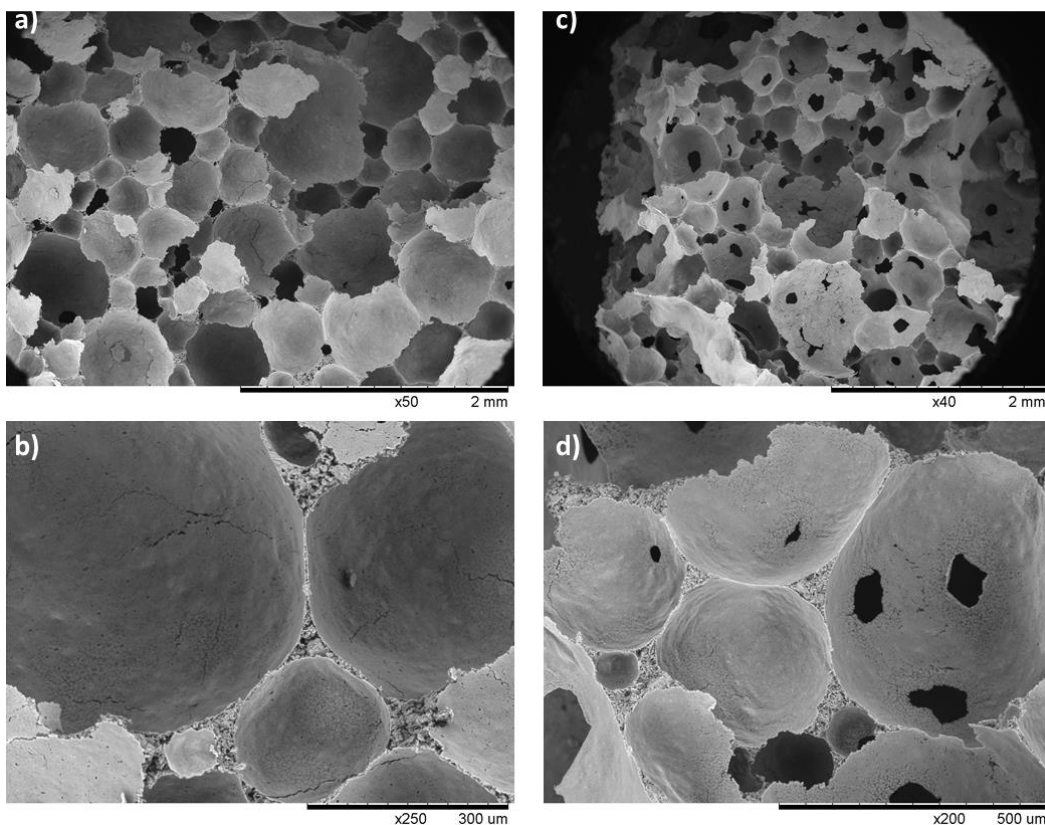


Figure 6-20 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons de mousses cimentaires de rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à a) b) $2,25.10^{-6}$ et c) d) $1,98.10^{-5}$ mol/g.

La différence majeure dans la morphologie de ces deux mousses est la connectivité des pores. En effet, pour l'échantillon le moins concentré en SDBS ($n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $2,25 \cdot 10^{-6}$ mol/g) et correspondant à la mousse stable, la porosité est fermée (Figure 6-20.a et b – absence de trous noirs), tandis que pour l'échantillon le plus concentré en SDBS ($n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $1,98 \cdot 10^{-5}$ mol/g) et correspondant au début d'effondrement de la mousse cimentaire, la porosité est ouverte (Figure 6-20.c et d – présence de trous noirs). Cette différence de connectivité entre les pores confirme l'hypothèse faite dans la partie 4.1, s'appuyant sur le maintien de l'intégrité des films séparant les bulles grâce à la gélification des interfaces par nucléation-croissance des C-S-H et l'altération de cette intégrité lorsque les films sont stabilisés uniquement par des molécules tensioactives, entraînant la déstabilisation de la mousse. En effet, nous pouvons supposer que la présence de parois incomplètes entre les cellules est due à l'absence de particules de ciment dans les films, donc à l'absence de gélification des interfaces eau/air. Par ailleurs, la présence de ces zones dépourvues de particules entre les pores peut avoir provoqué du mûrissement ou de la coalescence dans la mousse au jeune âge. Par ailleurs, la forme sphérique des pores nous laisse penser que le drainage a été limité. En effet, les pores d'une mousse ayant subi un drainage important sont facettés, à cause de l'assèchement des films et des bords de Plateau (CHAPITRE 1).

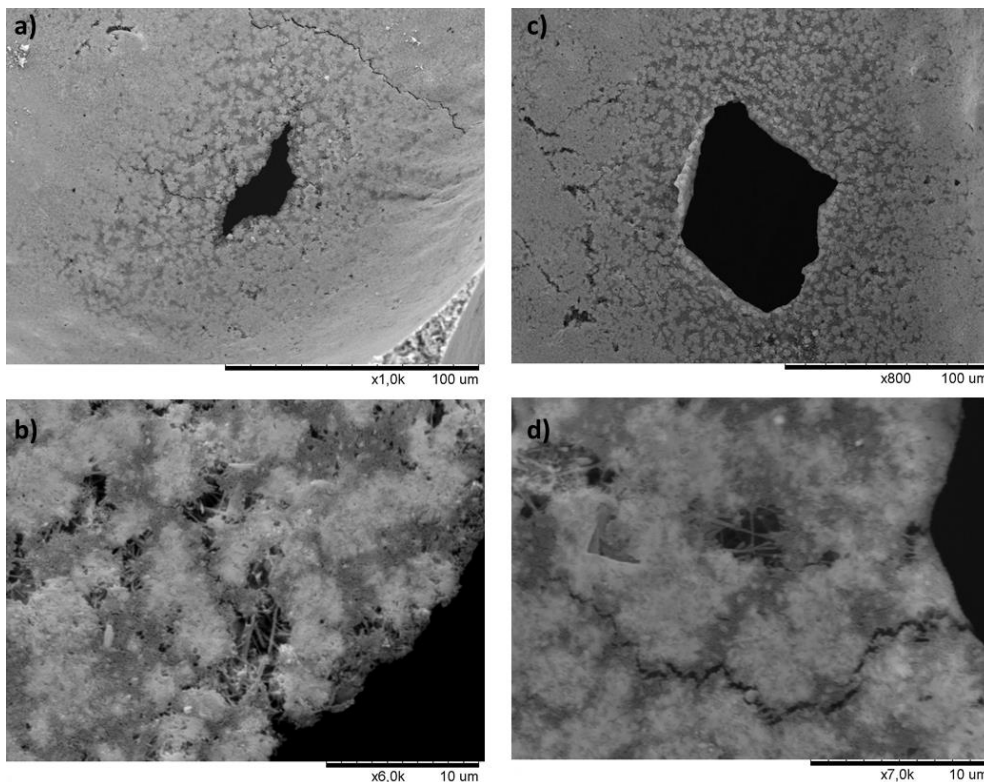


Figure 6-21 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'un échantillon de mousse cimentaire de rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $1,98 \cdot 10^{-5}$ mol/g.

En augmentant le grossissement et en focalisant l'image sur les ouvertures entre les cellules, nous remarquons que la paroi les entourant est rugueuse (Figure 6-21.a et c). En agrandissant encore (Figure 6-21.a et c), nous remarquons des agrégats discrets que l'hydratation n'a pas permis de connecter complètement pour former une surface continue. Cette observation confirme celle faite sur les coulis seuls (CHAPITRE 4) et lors des tirages de films (Figure 6-19) : les grains sont reliés les uns aux autres de manière continue en formant des « plaques » de type gel lorsque la concentration en SDBS est faible (Figure 6-17.a), tandis qu'ils forment des agrégats beaucoup plus discrets lorsque la concentration en SDBS augmente (Figure 6-17.b). Il semble donc que les mêmes phénomènes d'agrégation des grains de ciment et de ralentissement/inhibition de la nucléation-croissance des C-S-H aux interfaces eau/air ont lieu dans les mousses cimentaires à forte concentration en SDBS.

En observant l'aspect des bords de Plateau, nous pouvons remarquer que les grains de ciment qui y sont contenus sont, en effet, plus nombreux et plus compacts dans le cas de la mousse cimentaire subissant un début d'effondrement ($n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $1,98 \cdot 10^{-5}$ mol/g, Figure 6-22.d, e et f) que dans le celui de la mousse cimentaire stable ($n(SDBS)_i/m(ciment)$ égal à $2,25 \cdot 10^{-6}$ mol/g, Figure 6-22.a, b et c). Cette compacité des particules dans les bords de Plateau et leur nombre important pourrait expliquer le faible drainage dans les mousses et donc la forme sphérique des pores [6].

Si l'on observe macroscopiquement les mousses cimentaires après la prise (Figure 6-23), nous remarquons, lorsque la concentration en SDBS augmente, l'apparition de pores plus larges (Figure 6-23.b) qui finissent par atteindre environ 0,5 cm (Figure 6-23.c) pour la mousse cimentaire qui subit un début d'effondrement. Pour la mousse cimentaire qui s'est effondrée (Figure 6-23.d), nous observons une déformation de ces pores, initialement sphériques. En effet, à $t = 0$, les bulles à la surface de ces mousses avaient un diamètre compris entre 200 et 500 μm , respectivement pour la mousse la plus concentrée et la moins concentrée en SDBS. Cette observation, combinée à celle de l'aspect des cellules après la prise cimentaire (Figure 6-20 et Figure 6-21), nous permet de conclure que de la coalescence ou du mûrissement a eu lieu avant le durcissement de la matrice.

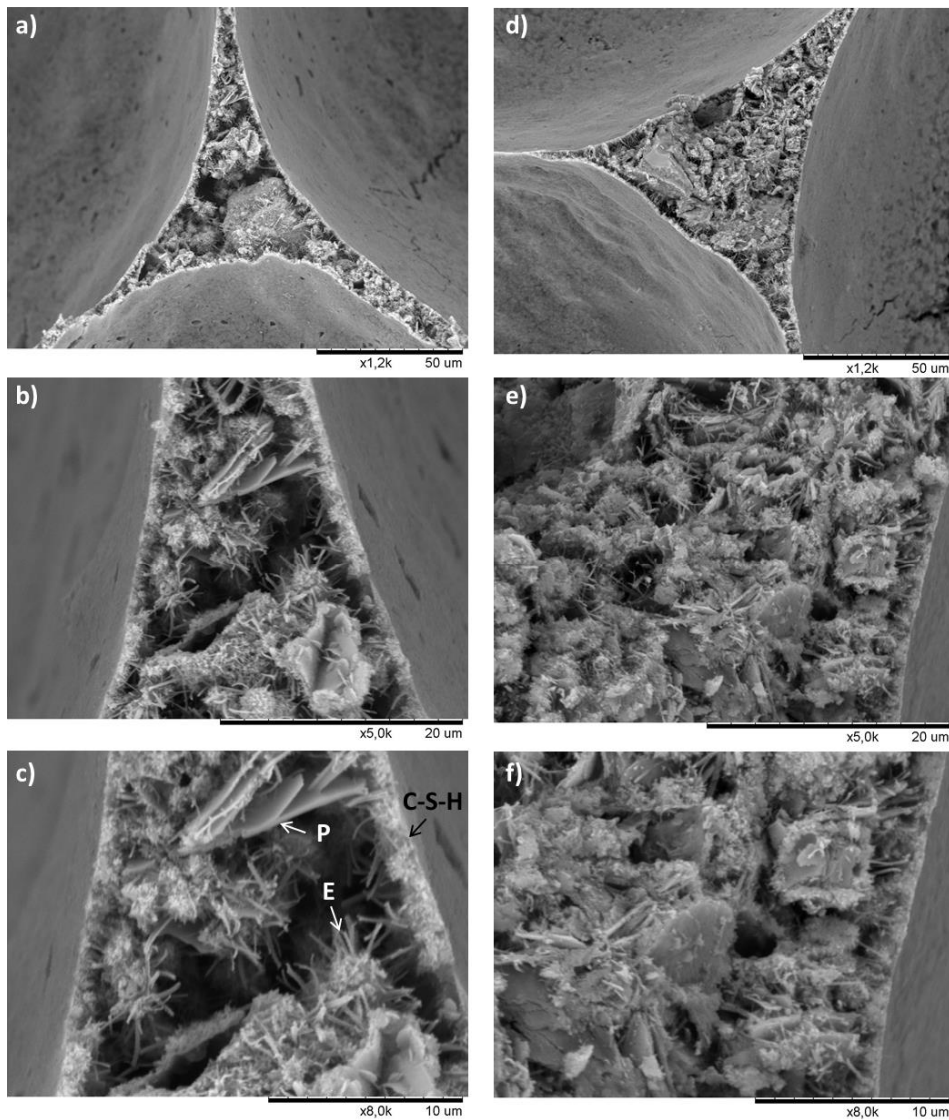


Figure 6-22 : Clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons de mousses cimentaires de rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ égal à a) b) c) $2,25 \cdot 10^{-6}$ et d) e) f) $1,98 \cdot 10^{-5}$ mol/g. c) P = portlandite ; E = ettringite.

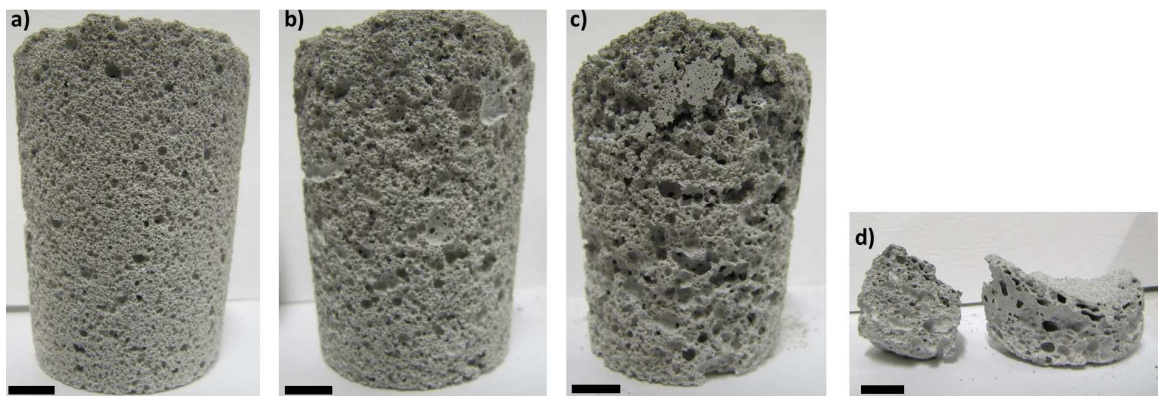


Figure 6-23 : Photographies des mousses cimentaires de rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ égal à a) $2,25 \cdot 10^{-6}$; b) $9,16 \cdot 10^{-6}$; c) $1,98 \cdot 10^{-5}$; d) $2,15 \cdot 10^{-5}$ mol/g, après la prise. Barre d'échelle : 1 cm.

5. Conclusion

Il semble donc que l'augmentation de la concentration en SDBS dans les mousses cimentaires entraîne d'une part l'agrégation des grains de ciment (CHAPITRE 4, PARTIE 2.2 et CHAPITRE 6, PARTIES 3.2 et 4), d'autre part le ralentissement/l'inhibition de la nucléation-croissance des C-S-H (CHAPITRE 4, PARTIE 4.2 et CHAPITRE 6, PARTIE 3.2 et 4), provoquant la sédimentation des grains de ciment. De ce fait, une partie des films ne contient plus de grains de ciment (CHAPITRE 6, PARTIE 4) et sont uniquement stabilisés par des tensioactifs. C'est alors lorsque la quantité de tensioactif ne suffit pas à stabiliser toutes les interfaces, ou lorsque la quantité d'interface stabilisée uniquement par du SDBS est trop importante, que la mousse est sujette à la déstabilisation. En effet, nous pouvons supposer que les parties de films dépourvues de particules et de gel C-S-H favorisent le mûrissement d'Ostwald et la coalescence dans les mousses cimentaires au jeune âge. Avec le temps, le diamètre des bulles augmente et leur nombre diminue, entraînant ainsi un effondrement de la mousse. Cette déstabilisation est par ailleurs aggravée lorsque la prise cimentaire est retardée, voire inhibée par l'introduction de SDBS en trop grande quantité, affaiblissant ainsi la matrice de la mousse (CHAPITRE 4, PARTIE 3).

Une étude complémentaire traitant de l'influence de la présence de superplastifiant sur la stabilité des mousses cimentaires est décrite dans l'Annexe 1. Avant de complexifier le système en y ajoutant un dispersant, nous allons étudier les propriétés interfaciales des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_{2(s)}$ et tenter d'en tirer profit.

Bibliographie

- [1]. P. PETIT, I. JAVIERRE, P. H. JÉZÉQUEL AND A. L. BIANCE, *Generation and stability of bubbles in a cement based slurry*. Cement and Concrete Research, 2014, **60**, p. 37-44.
- [2]. P. A. KRALCHEVSKY AND K. NAGAYAMA, *Capillary forces between colloidal particles*. Langmuir, 1994, **10**(1), p. 23-36.
- [3]. P. A. KRALCHEVSKY AND N. D. DENKOV, *Capillary forces and structuring in layers of colloid particles*. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2001, **6**(4), p. 383-401.
- [4]. K. D. DANOV AND P. A. KRALCHEVSKY, *Interaction between like-charged particles at a liquid interface: Electrostatic repulsion vs. electrocapillary attraction*. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, **345**(2), p. 505-514.
- [5]. P. V. PETKOV, K. D. DANOV AND P. A. KRALCHEVSKY, *Monolayers of charged particles in a Langmuir trough: Could particle aggregation increase the surface pressure?* Journal of Colloid and Interface Science, 2016, **462**, p. 223-234.
- [6]. F. CARN, A. COLIN, O. PITOIS, M. VIGNES-ADLER AND R. BACKOV, *Foam drainage in the presence of nanoparticle-surfactant mixtures*. Langmuir, 2009, **25**(14), p. 7847-7856.
- [7]. I. LESOV, S. TCHOLAKOVA AND N. DENKOV, *Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014, **426**, p. 9-21.
- [8]. C. MONTEUX, G. G. FULLER AND V. BERGERON, *Shear and dilational surface rheology of oppositely charged polyelectrolyte/surfactant microgels adsorbed at the air-water interface. Influence on foam stability*. Journal of Physical Chemistry, 2004, **108**(42), p. 16473-16482.

Chapitre 7

Utilisation de particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ pour stabiliser des interfaces eau/air et eau/huile

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	203
2. PRECIPITATION NON CONTROLÉE DE $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ DANS LES MOUSSES CIMENTAIRES.....	203
3. OBJETS $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$: PROPRIÉTÉS INTERFACIALES ?	205
3.1. <i>Stabilisation de films à partir de solutions SDBS/CaCl_2</i>	205
3.1.1. Aspect des films.....	206
3.1.2. Temps de vie des films	207
3.2. <i>Stabilisation d'émulsions à partir de solutions SDBS/CaCl_2, avec et sans particules $\text{Ca}(\text{DBS})_2$</i>	211
3.3. <i>Stabilisation de mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/CaCl_2</i>	214
3.3.1. Obtention des mousses aqueuses	215
3.3.2. Stabilité et morphologie des mousses aqueuses.....	217
4. STABILISATION DE FILMS TIRES À PARTIR DE COULIS CIMENTAIRES CONTENANT DES PRÉCIPITÉS $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ PRÉFORMÉS.....	219
5. STABILISATION DE MOUSSES MINÉRALES À PARTIR DE MOUSSES AQUEUSES STABILISÉES PAR DES PARTICULES DE $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$	223
6. CONCLUSION.....	227
BIBLIOGRAPHIE	229

1. Introduction

Dans le CHAPITRE 5, nous avons montré que la réaction prépondérante du tensioactif dans le coulis cimentaire est la précipitation avec le calcium sous forme de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$. En effet, dans des coulis « classiques » ($\%m(\text{ciment}) \gg 10 \%$), la quantité de SDBS qui précipite avec le calcium est comprise entre 50 et 99 % molaires, selon la quantité de tensioactif introduite. La mise en évidence de la présence de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ dans les coulis cimentaire nous amène donc à nous demander quelle serait l'influence de ces précipités sur la stabilité des mousses cimentaires ? Plus particulièrement, serait-il possible de tirer profit de particules préformées, issues de la précipitation du SDBS avec le calcium, pour stabiliser des mousses cimentaires dans des domaines de composition en SDBS où elles étaient précédemment instables ?

2. Précipitation non contrôlée de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ dans les mousses cimentaires

Nous avons montré dans la CHAPITRE 5 que le SDBS introduit dans les coulis cimentaires est majoritairement consommé par la précipitation non contrôlée de $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$. Nous avons également mis en évidence que, dans les coulis cimentaires, la chute de la consommation en SDBS ayant lieu à la stœchiométrie ($n(\text{SDBS})_i/n(\text{Ca}^{2+})_i = 2$) n'est observée que pour les suspensions diluées en ciment ($\%m(\text{ciment}) \leq 35 \%$) et très concentrées en SDBS ($[\text{SDBS}]_i = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ pour $\%m(\text{ciment}) = 35 \%$, soit 100 fois la CMC), c'est-à-dire dans des conditions loin du domaine de formulation des mousses cimentaires. Nous considérons donc que le rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{Ca}^{2+})_i$ dans les mousses cimentaires est inférieur à 2. Puisque les courbes de consommation du SDBS dans le système SDBS/ CaCl_2 ($[\text{CaCl}_2]_i = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$) et dans le système SDBS/coulis cimentaire ($\%m(\text{ciment})$ égal à 35 et 63 %) ont la même allure, nous avons fait coïncider leurs points de manière à estimer les rapports $n(\text{SDBS})_i/n(\text{Ca}^{2+})_i$ dans le système SDBS/coulis cimentaire. L'évolution de la consommation du SDBS dans les coulis cimentaires ($\%m(\text{ciment})$ égal à 35 et 63 %) est représentée en fonction du rapport $n(\text{SDBS})_i/m(\text{ciment})$ et de l'estimation de $n(\text{SDBS})_i/n(\text{Ca}^{2+})_i$ à la Figure 7-1 et comparée avec les domaines de stabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP.

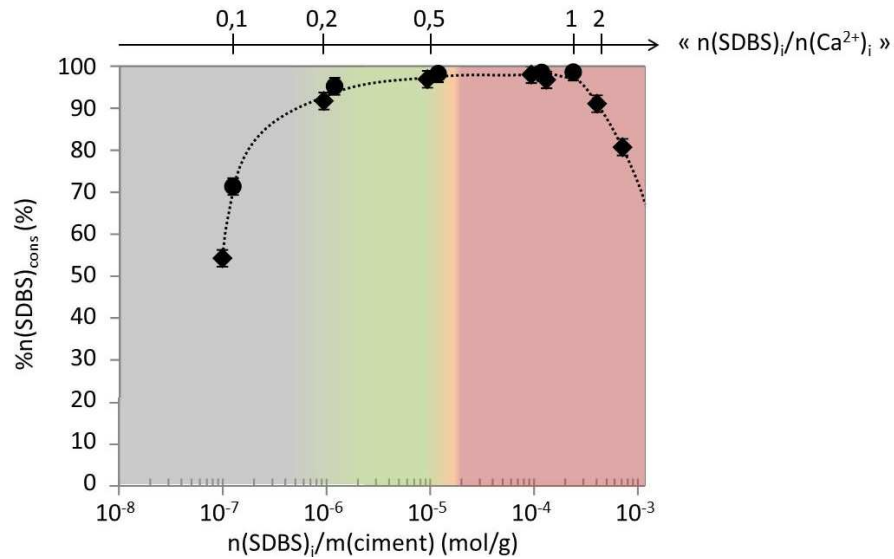


Figure 7-1 : Comparaison de l'évolution du pourcentage molaire de SDBS consommé en fonction du nombre de moles de SDBS introduit par masse de ciment et de l'estimation du nombre de moles de SDBS introduit par mole de calcium (losange : $\%m(ciment) = 35 \%$, carré : $\%m(ciment) = 63 \%$), avec des domaines de stabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP (vert : domaine « mousse stable », rouge : domaine « mousse instable », jaune : transition entre les deux domaines et gris : quantité de SDBS insuffisante pour préparer la mousse aqueuse). Le trait noir en pointillés est un guide visuel.

Du fait de l'utilisation d'une mousse aqueuse de concentration en SDBS égale à la CMC ($1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/L), la plus faible concentration initiale en SDBS possible dans une mousse cimentaire est $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L (après « dilution » de la mousse aqueuse dans l'eau du coulis). De ce fait, la quantité de SDBS introduite dans les mousses cimentaires étudiées ($\%m(ciment) = 45 \%$) est toujours supérieure ou égale à $1,5 \cdot 10^{-6}$ moles par gramme de ciment. Nous pouvons déduire que le rapport $n(SDBS)_i/n(Ca^{2+})$ dans les mousses cimentaires est compris entre 0,2 et 2 (Figure 7-1).

Afin d'estimer la taille des précipités formés dans les mousses cimentaires à 45 % massique en ciment, faisons tout d'abord correspondre la concentration en SDBS dans les systèmes SDBS/ $CaCl_2$ ($[SDBS]_i$) avec le rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ dans les systèmes SDBS/coulis cimentaires à 45 % massique en ciment (Tableau 7-1). Ensuite, il s'agit de faire correspondre les rapports $n(SDBS)_i/n(Ca^{2+})$ dans les mousses cimentaires avec les rapports $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)$ dans les systèmes SDBS/ $CaCl_2$ et les tailles de précipités associés (PARTIE 1.2 du CHAPITRE 5). Il apparaît alors que précipitation non contrôlée du SDBS avec le calcium dans les mousses cimentaires à 45 % massique en ciment entraîne la formation d'agréats mesurant entre 10 et 100 μm de diamètre (Tableau 7-1).

Système SDBS/ $CaCl_2$			Mousse cimentaire %m(ciment) = 45 %		
$[SDBS]_i$ (mol/L)	$n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$	Taille des précipités (μm)	$n(SDBS)_i/m(\text{ciment})$ (mol/g)	Approximation de $n(SDBS)_i/n(Ca^{2+})$	Approximation de la taille des précipités (μm)
1.10^{-3}	$\leq 0,2$	10-100	$1,2.10^{-6}$	$\approx 0,2$	10-100
	0,5 à 2	0,5			
5.10^{-3}	$\leq 0,5$	10-100	$6,1.10^{-6}$	Entre 0,2 et 0,5	
	1	0,5 ; 20			
	2	0,5			
1.10^{-2}	≤ 1	10-100	$1,2.10^{-5}$	$\approx 0,5$	
	2	0,5			
5.10^{-2}	≤ 2	10-100	$6,1.10^{-5}$	Entre 0,5 et 1	

Tableau 7-1 : Comparaison des compositions en SDBS et en calcium dans le système SDBS/ $CaCl_2$ et dans les mousses cimentaires formulées à 45 % massique en ciment afin de déterminer la taille de précipités $Ca(DBS)_2$ formés dans les mousses cimentaires de différents rapports $n(SDBS)_i/m(\text{ciment})$.

Nous pouvons donc nous demander quelle est l'influence de ces précipités sur la stabilité des mousses cimentaires et plus particulièrement s'il est possible de tirer profit de la présence de ces précipités pour stabiliser des mousses cimentaires. Nous allons tout d'abord étudier les propriétés interfaciales des objets $Ca(DBS)_2 (s)$ en stabilisant des films, des émulsions et des mousses aqueuses à l'aide de solutions SDBS/ $CaCl_2$ de différentes compositions : concentration en réactifs (SDBS et $CaCl_2$) et rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$. Ensuite, nous allons préformer des précipités $Ca(DBS)_2 (s)$ et les introduire dans les coulis pour étudier leur influence sur la stabilisation de films. Enfin, nous utiliserons ces objets pour formuler des mousses cimentaires *via* l'incorporation d'une mousse aqueuse SDBS/ $CaCl_2$, et étudierons l'influence de la composition de la mousse aqueuse sur la stabilité des mousses cimentaires. Dans la suite de ce chapitre, nous noterons $[réactif]_i$ la concentration initiale en réactif dans la solution de SDBS/ $CaCl_2$ utilisée et $[réactif]_{coulis}$ la concentration de ce même réactif dans le coulis ou la mousse cimentaire.

3. Objets $Ca(DBS)_2 (s)$: propriétés interfaciales ?

3.1. Stabilisation de films à partir de solutions SDBS/ $CaCl_2$

Nous avons réalisé des solutions SDBS/ $CaCl_2$ de différents rapports $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 et 10,0) et de différentes $[SDBS]_i$ (1.10^{-3} ; 5.10^{-3} et 1.10^{-2} mol/L). Après avoir laissé les solutions s'équilibrer environ 6 h,

nous avons tiré des films à partir de ces solutions et mesuré leurs temps de vie (t_{vie}), en prenant soin de les homogénéiser avant chaque tirage. Pour rappel, le protocole de tirage est décrit dans la PARTIE 5 du CHAPITRE 2.

3.1.1. Aspect des films

Tout d'abord, comparons l'aspect des films tirés à partir d'une solution de SDBS pur (Figure 7-2.a) et d'une solution SDBS/ $CaCl_2$ (Figure 7-2.b) à $[SDBS]_i$ identique.

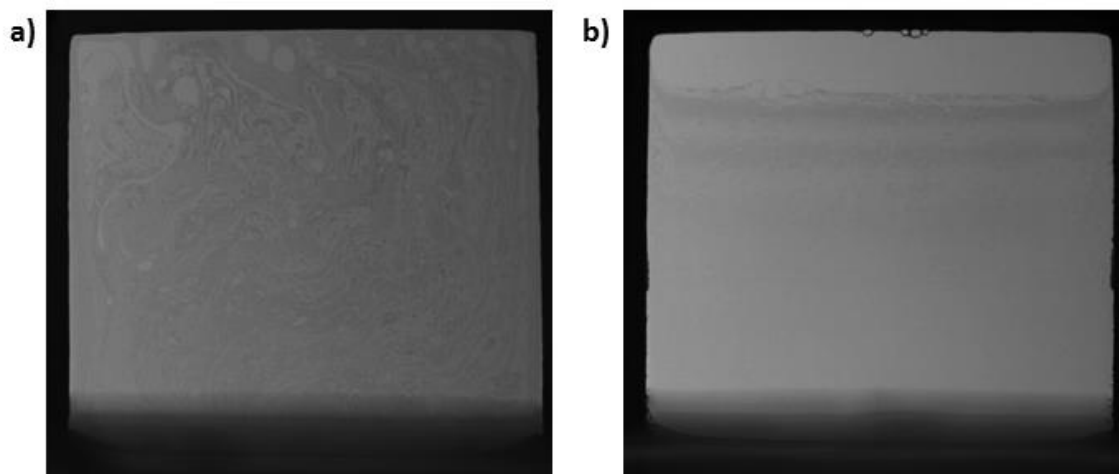


Figure 7-2 : Aspect des films tirés à partir de solutions à $[SDBS]_i = 1.10^{-2}$ mol/L a) sans $CaCl_2$ et b) avec $CaCl_2$, où $[CaCl_2]_i = 2.10^{-3}$ mol/L, 3 ms avant la rupture du film. Retouche des photographies : - 40 % de luminosité et + 40 % de contraste.

Nous remarquons une différence importante de l'aspect du film avant rupture en fonction de la présence ou non de chlorure de calcium dans la solution. Dans le cas du SDBS seul, le film présente des zones claires et foncées qui se déplacent au cours du temps sous forme de "tourbillons". Cette observation peut être expliquée par des différences locales de concentrations en SDBS à l'interface qui provoquent un gradient de tension de surface et entraîne, par effet Marangoni [1], des mouvements du liquide contenu dans le film visant à équilibrer le système. Dans le cas du système SDBS/ $CaCl_2$, nous observons la présence de lignes horizontales (interférences), mais pas de « tourbillons ». Il semblerait donc qu'il y ait moins de mouvement au niveau du liquide contenu dans le film en présence de $CaCl_2$, ce qui nous laisse penser que l'interface est plus rigide.

3.1.2. Temps de vie des films

Comparons maintenant les temps de vie des films tirés à partir des différentes solutions SDBS/ CaCl_2 ($0,1 \leq n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i \leq 10,0$; $1.10^{-3} \leq [\text{SDBS}]_i \leq 1.10^{-2}$ mol/L). Pour chaque concentration en SDBS étudiée, nous avons comparé les résultats obtenus avec des solutions de SDBS pur (Figure 7-3).

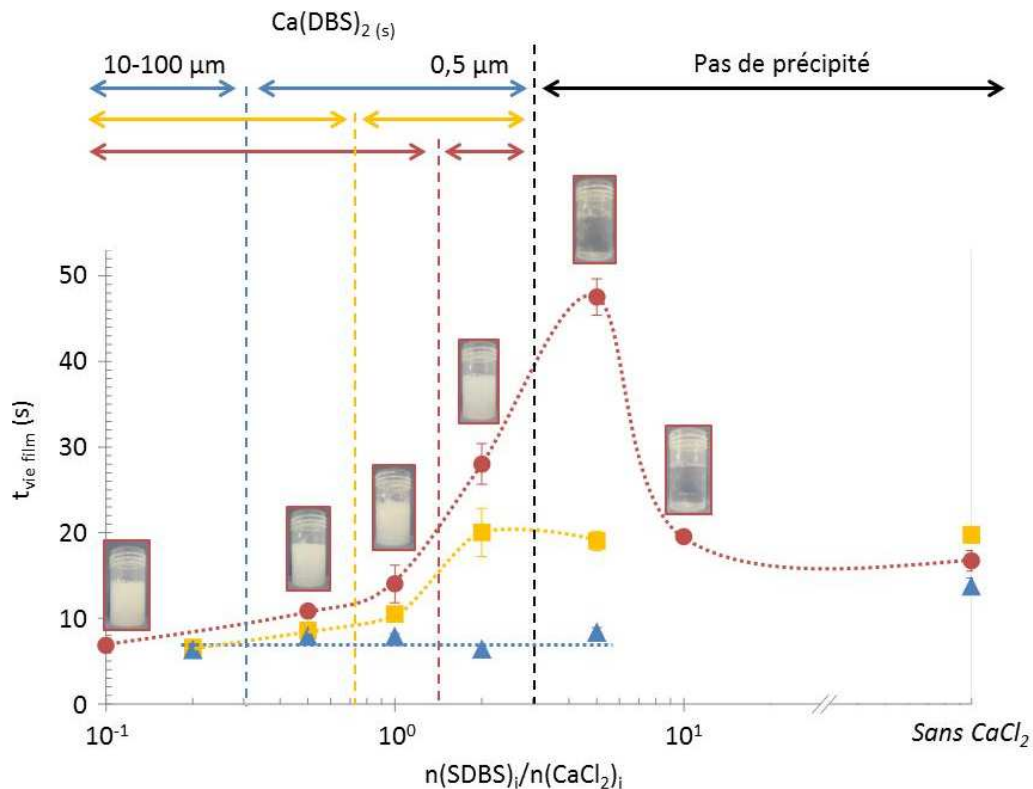


Figure 7-3 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différentes solutions SDBS/ CaCl_2 selon leur concentration initiale en SDBS (\blacktriangle : 1.10^{-3} mol/L ; \blacksquare : 5.10^{-3} mol/L et \bullet : 1.10^{-2} mol/L) et le rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$. Les points correspondant aux films tirés à partir des solutions de SDBS sans CaCl_2 sont positionnés à l'extrémité droite du graphique (rapport infini). Les doubles flèches représentent l'étendue des différents domaines des phases obtenues (de gauche à droite) : domaine « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) 10-100 μm » ; domaine « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) 0,5 μm » ; domaine « pas de précipité ». Les traits en pointillés verticaux représentent les limites de ces différents domaines. Pour l'étendue des domaines (double flèches) et leur limites (traits en pointillés), le même code de couleur que les symboles est utilisé. Le noir est utilisé pour les domaines et les limites communs aux trois concentrations initiales en SDBS. Les traits en pointillés reliant les points sont un guide visuel.

Tout d'abord, les temps de vie sont dépendants de la concentration initiale en SDBS, excepté pour les faibles rapports $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ ($\leq 0,2$). En effet, nous observons différentes allures selon $[\text{SDBS}]_i$. Pour $[\text{SDBS}]_i = 1.10^{-3}$ mol/L (triangles bleu

sur la Figure 7-3), le temps de vie des films est constant et égal à 8 s, quel que soit le rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$. Pour $[SDBS]_i = 5.10^{-3}$ mol/L (carrés jaunes sur la Figure 7-3), le temps de vie des films augmente avec le rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ (de 8 à 20 s). Pour $[SDBS]_i = 1.10^{-2}$ mol/L (ronds rouges sur la Figure 7-3), le temps de vie des films atteint un maximum pour $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i = 5$ (48 s) avant de décroître à 20 s pour $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i = 10$. En comparant les temps de vie des films tirés à partir des solutions avec et sans $CaCl_2$, il apparaît que l'ajout de calcium augmente les temps de vie de façon significative uniquement pour $[SDBS]_i = 1.10^{-2}$ mol/L lorsque $1 < n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i \leq 10$. Cet intervalle où $t_{vie\ film}$ est amélioré correspond d'une part au domaine où la taille des particules formées lors de la précipitation du SDBS avec le calcium est d'environ $0,5\ \mu m$ ($t_{vie\ film} = 28$ s) et d'autre part au domaine où il n'y a pas de précipité dans la solution ($t_{vie\ film} = 48$ s). Il est donc probable qu'il y ait différents mécanismes de stabilisation des films avec des solutions SDBS/ $CaCl_2$ influencés par divers paramètres :

- un mécanisme de stabilisation par adsorption de particules (type Pickering) à l'interface eau/air. Ce mécanisme n'est opérant que pour des précipités $(Ca(DBS)_2 (s))$ d'une taille d'environ $0,5\ \mu m$,
- un mécanisme de stabilisation par du tensioactif classique en présence d'électrolytes. Dans ce cas, la concentration en calcium et en chlorure qui peuvent modifier la charge des interfaces eau/air [2], ainsi que la concentration en SDBS libre sont des paramètres clés.

Afin de déterminer le rôle du tensioactif libre (n'ayant pas précipité), nous pouvons représenter les résultats précédents en fonction de la concentration en SDBS libre ($[SDBS]_{dosé}$), c'est-à-dire en fonction du tensioactif qui a été dosé dans le CHAPITRE 5 (Figure 7-4).

Nous observons deux comportements en fonction de la concentration initiale en tensioactif. Dans le cas des films tirés à partir des solutions dont la concentration initiale en SDBS est inférieure ou égale à 5.10^{-3} mol/L (triangles et carrés sur la Figure 7-4), nous remarquons que $t_{vie\ film}$ augmente linéairement avec $[SDBS]_{dosé}$ jusqu'à un palier (trait noir continu). Dans le cas des films tirés à partir de la solution où $[SDBS]_i$ est égal à 1.10^{-2} mol/L (ronds sur la Figure 7-4), $t_{vie\ film}$ augmente rapidement avec $[SDBS]_{dosé}$ et atteint un maximum, bien supérieur au palier des films tirés à partir des solutions moins concentrées en SDBS (48 s au lieu de 19 s ; trait noir en pointillés). Puis, $t_{vie\ film}$ chute à 19 s lorsque $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ est égal à 10 et ainsi rejoint le palier mis en évidence dans l'autre comportement (point rouge sur le trait continu sur la Figure 7-4). Dans cette solution, la concentration en SDBS libre est très proche de celle de la solution où $t_{vie\ film}$

atteint son maximum à 48 s. Le temps de vie du film ne dépend donc pas seulement de la concentration en SDBS libre dans la solution à partir de laquelle il est tiré.

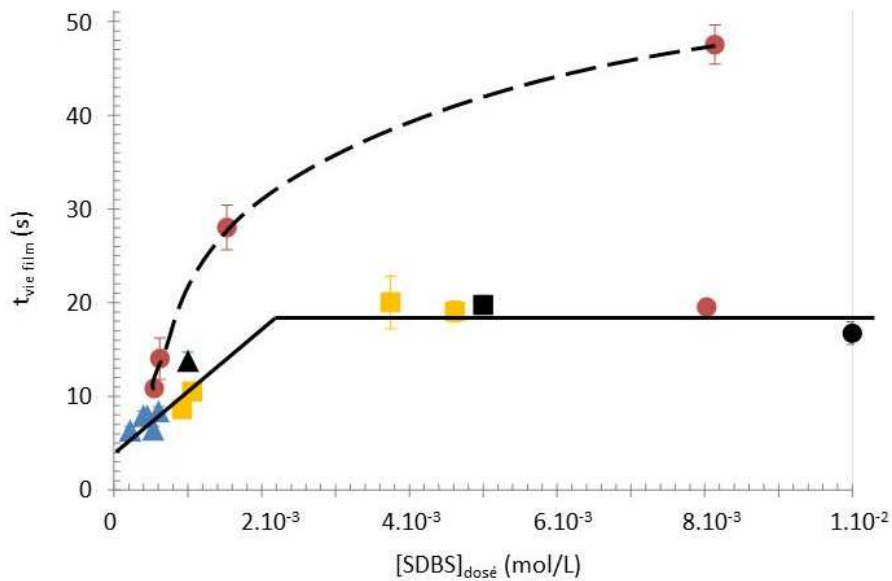


Figure 7-4 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différentes solutions selon leur concentration initiale en SDBS (▲ : 1.10^{-3} mol/L ; ■ : 5.10^{-3} mol/L et ● : 1.10^{-2} mol/L) en fonction de la concentration en SDBS libre en solution. Les temps de vie des films tirés à partir des solutions de SDBS sans CaCl_2 sont représentés en noir. Les traits noirs représentent les deux comportements observés en fonction de la concentration initiale en SDBS.

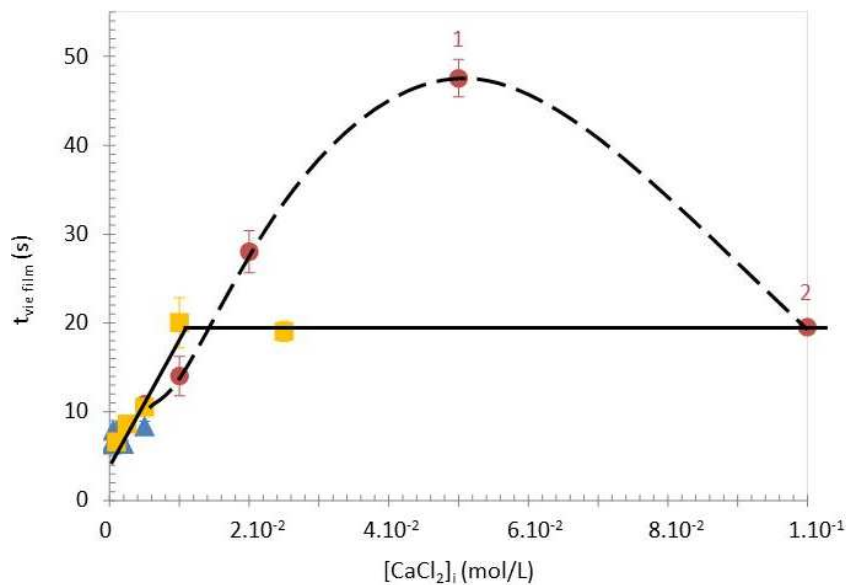


Figure 7-5 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différentes solutions selon leur concentration initiale en SDBS (▲ : 1.10^{-3} mol/L ; ■ : 5.10^{-3} mol/L et ● : 1.10^{-2} mol/L) en fonction de la concentration initiale en CaCl_2 . Les traits noirs représentent les deux comportements observés en fonction de la concentration initiale en SDBS. Les points notés « 1 » et « 2 » seront discutés dans le paragraphe suivant.

En traçant les temps de vie en fonction de la concentration initiale en chlorure de calcium, nous observons les deux mêmes comportements que décrits précédemment. Cependant, pour la concentration initiale en SDBS égale à 1.10^{-2} mol/L (points rouges sur la Figure 7-5) et dans la zone où il n'y a pas de précipité, c'est-à-dire où les ions sont libres en solution (les deux points les plus à droite du graphique, notés « 1 » et « 2 »), il semble y avoir une concentration initiale en CaCl_2 optimale pour le temps de vie du film. Cette observation est en accord avec la littérature [2], où il a été démontré que l'ajout de sel dans une solution de SDS peut avoir deux effets sur la stabilité des films : à faible concentration, le sel augmente les charges électrostatiques présentes à l'interface, ce qui augmente la répulsion entre les deux interfaces du film et donc sa stabilité (correspond au point noté « 1 » sur la Figure 7-5). A forte concentration, les ions écrantent les charges de façon très efficace, réduisant la répulsion électrostatique entre les interfaces et donc la stabilité du film (correspond au point noté « 2 » sur la Figure 7-5).

Comparons maintenant les résultats obtenus pour les films tirés à partir de deux solutions SDBS/ CaCl_2 :

- la première, où $[\text{SDBS}]_i = 1.10^{-2}$ mol/L et $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 2$ (Figure 7-6.a)
- la seconde, où $[\text{SDBS}]_i = 5.10^{-3}$ mol/L et $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 5$. (Figure 7-6.b)

Le temps de vie du film issu de la première solution est supérieur à celui obtenu à partir de la seconde (Figure 7-3), alors que la concentration en SDBS libre est inférieure dans la première solution (Figure 7-4) et que la concentration initiale en CaCl_2 dans les deux solutions est proche (Figure 7-5). Ces deux paramètres ne sont donc pas les seuls à influencer le temps de vie des films. Il est donc possible que la présence de particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) d'une taille d'environ $0,5 \mu\text{m}$ en quantité importante (Figure 7-6) favorise la stabilisation des films.

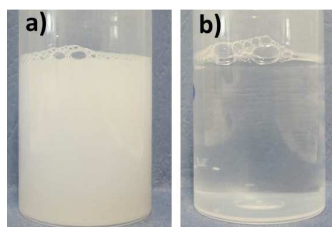


Figure 7-6 : Comparaison de l'aspect des échantillons a) $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 2$ et $[\text{SDBS}]_i = 1.10^{-2}$ mol/L ; b) $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 5$ et $[\text{SDBS}]_i = 5.10^{-3}$ mol/L.

En effet, en représentant les temps de vie des films en fonction des différents domaines de tailles d'objets obtenus dans les solutions SDBS/ CaCl_2 (Figure 7-7), nous remarquons que les temps de vie des films issus des solutions contenant des particules

de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de $0,5 \mu\text{m}$ sont supérieurs à ceux des films mis en forme à partir des solutions contenant des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de $10\text{-}100 \mu\text{m}$, bien que les concentrations en SDBS libre soient inférieures car $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i < 1$ (voir CHAPITRE 5).

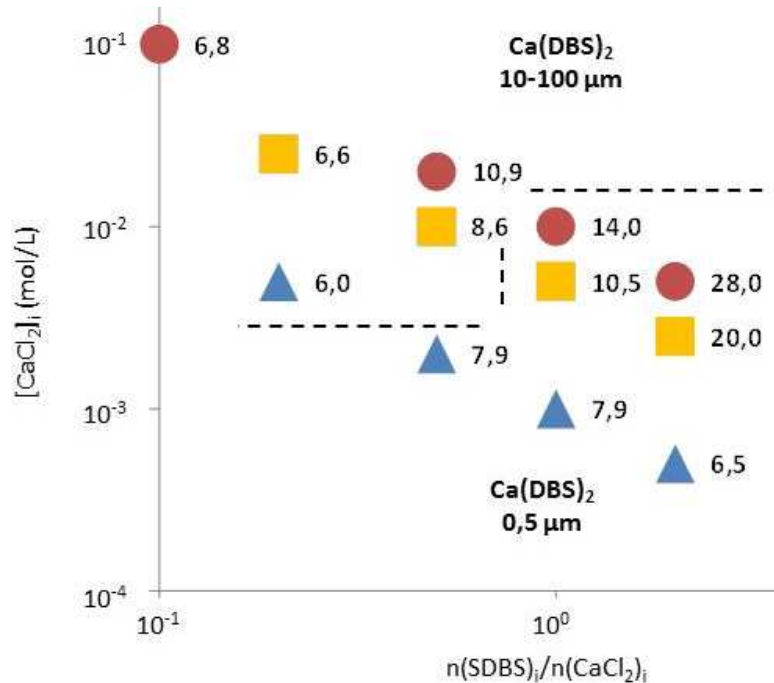


Figure 7-7 : Diagramme représentant l'évolution des temps de vie des films tirés à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 de concentration initiale en CaCl_2 et de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ variables, en fonction des différents domaines de tailles d'objet obtenus et pour différentes concentration initiales en SDBS (\blacktriangle : 1.10^{-3} mol/L ; \blacksquare : 5.10^{-3} mol/L et \bullet : 1.10^{-2} mol/L). Les temps de vie sont inscrits à côté de chaque point représentant la composition de la solution à partir duquel le film a été tiré.

Afin de vérifier la capacité des particules à stabiliser des interfaces, nous avons essayé de réaliser des émulsions à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 avec et sans particules. Nous avons ensuite comparé dans les deux cas la possibilité de réaliser une émulsion et nous avons estimé leur stabilité.

3.2. Stabilisation d'émulsions à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 , avec et sans particules $\text{Ca}(\text{DBS})_2$

Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser une solution SDBS/ CaCl_2 pour laquelle il se forme des précipités en grande quantité et dont la taille est située entre $0,5$ et $1 \mu\text{m}$ de diamètre. Nous avons donc préparé une solution de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ égal à 2 et où $[\text{SDBS}]_i$ est égal à 5.10^{-3} mol/L (Figure 7-8.a).

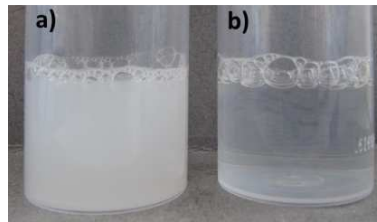


Figure 7-8 : Photographies de a) l'échantillon de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 2$ et $[\text{SDBS}]_i = 5.10^{-3}$ mol/L après 6 h et b) du surnageant de ce même échantillon.

Afin de démontrer le caractère stabilisant des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s), nous avons comparé deux émulsions à 90 % de phase aqueuse et 10 % d'huile (dodécane). Les émulsions ont été réalisées avec une agitation à l'Ultra-Turrax T25 (JANKE & KUNKEL, IKA). L'axe de l'appareil est composé de deux cylindres concentriques (un rotor et un stator) séparés par un entrefer. La phase huile est ajoutée à la phase aqueuse alors que la vitesse du rotor est de 24000 rpm et l'agitation est maintenue pendant 30 secondes. Le mouvement du rotor permet d'aspirer le mélange biphasique dans l'entrefer et de le fragmenter en gouttes. La première émulsion, que nous appellerons « émulsion avec particules », a été préparée en utilisant comme phase aqueuse une solution SDBS/ CaCl_2 de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ égal à 2 et où $[\text{SDBS}]_i$ est égal à 5.10^{-3} mol/L, que nous avons laissé équilibrer 6 h. La seconde, que nous appellerons « émulsion sans particule », a elle été préparée en utilisant le surnageant de la solution précédente, obtenu par ultracentrifugation à 50000 rpm pendant 2 heures (Figure 7-8.b). Elles ont donc toutes les deux le même environnement chimique (concentration en DBS^- , en Ca^{2+} , en Cl^- et en Na^+), mais la première possède des précipités $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) d'environ $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre et l'autre n'en possède pas. Notons que compte tenu du produit de solubilité déterminé précédemment ($K_{\text{Ca}(\text{DBS})_2} = 3,2.10^{-11}$, déterminé à la PARTIE 1.1.2 du CHAPITRE 5) et du rapport stœchiométrique entre le tensioactif et le sel, la quantité maximale de tensioactif libre est de $1,25.10^{-3}$ mol/L dans l'émulsion avec particules, qui est suffisante pour stabiliser une émulsion dans des conditions classiques (sans ajout de sel).

Dans les deux cas, nous obtenons une émulsion directe (Figure 7-9) dont les gouttes ont un diamètre compris entre 1 et $5 \mu\text{m}$ (Figure 7-10). C'est en diluant quelques gouttes d'émulsion avec de l'eau puis avec de l'huile que nous avons pu déterminer leur sens (direct ou inverse).

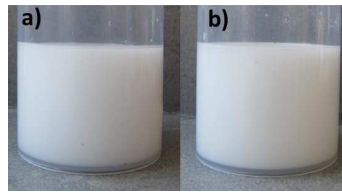


Figure 7-9 : Aspect des émulsions à $t = 0$ a) avec particules et b) sans particule.

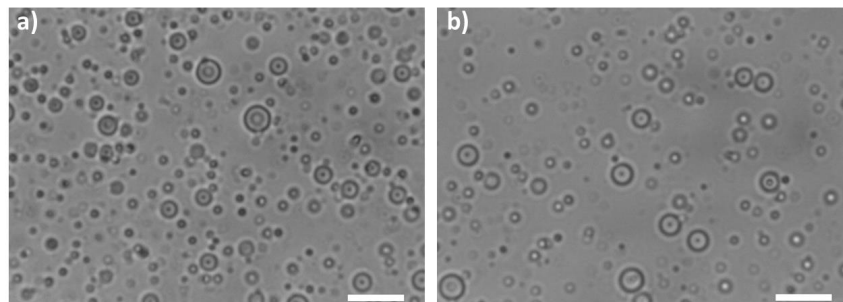


Figure 7-10 : Clichés de microscopie optique des émulsions à $t = 0$ a) avec les particules et b) sans particule. Les émulsions ont été diluées avec de l'eau afin de permettre l'observation des gouttes. Barre d'échelle : $10 \mu\text{m}$.

En comparant l'aspect des émulsions à $t = 0$ (Figure 7-9) et après 24 heures (Figure 7-11.a et d), nous remarquons tout d'abord qu'elles présentent toutes deux un début de crémage. En observant la surface des deux émulsions, nous remarquons que celle qui a été préparée sans particule présente une pellicule d'huile à la surface (Figure 7-11.d), ce qui n'est pas le cas de l'émulsion avec particules (Figure 7-11.a). Au bout de 5 jours, cette différence s'accroît (Figure 7-11.b et e) et les deux émulsions continuent de crêmer.

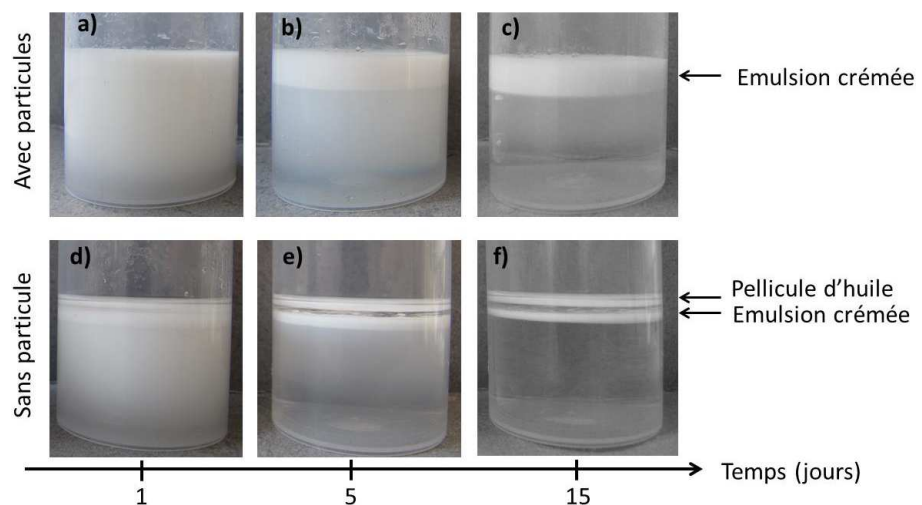


Figure 7-11 : Evolution temporelle de l'aspect des émulsions a) b) c) avec particules et d) e) f) sans particule.

Nous pouvons donc conclure que l'émulsion sans particules s'est déjà déstabilisée au bout de 24 heures (Figure 7-11.d, pellicule d'huile à la surface) tandis que celle qui a été formulée avec la solution contenant les particules est toujours stable après 15 jours (Figure 7-11.c). La différence de stabilité entre les émulsions avec et sans particules est confirmée par les observations en microscopie optique. En effet, nous remarquons que la taille des gouttes de l'émulsion avec particules n'a pas changée après 24 heures (Figure 7-10.a et Figure 7-12.a), tandis que l'on voit apparaître des gouttes de taille plus grande dans la phase supérieure de l'émulsion sans particule (Figure 7-10.b et Figure 7-12.b), signe de la coalescence des gouttes. La présence de particules dans la solution SDBS/ $CaCl_2$ est donc bénéfique pour la stabilité des émulsions.

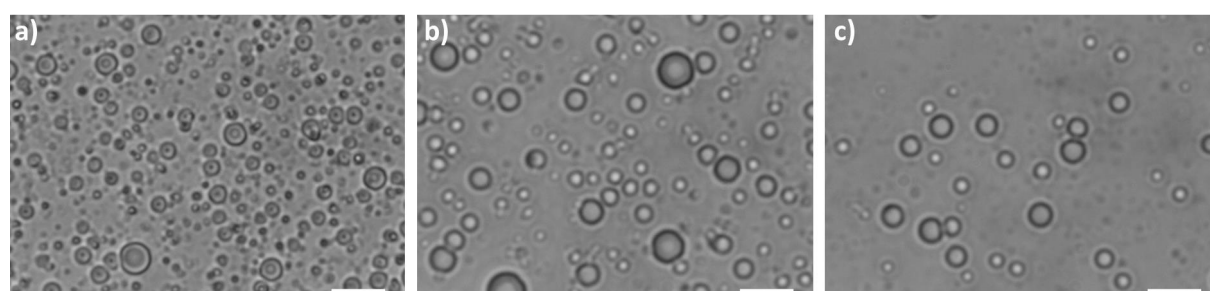


Figure 7-12 : Clichés de microscopie optique des émulsions à $t = 24$ h où la phase aqueuse a) contient les particules $Ca(DBS)_2$ (s) et b) c) n'en contient pas. b) : phase supérieure (crémée) c) : phase inférieure. Barre d'échelle : $10 \mu m$.

Nous pouvons alors conclure que, à environnement chimique comparable, la présence de particules de $Ca(DBS)_2$ (s) de taille inférieure au micromètre dans la phase aqueuse améliore la stabilité des interfaces eau/huile. Nous allons maintenant réaliser des mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/ $CaCl_2$ afin d'utiliser les propriétés stabilisantes des particules de $Ca(DBS)_2$ (s) pour stabiliser les interfaces eau/air.

3.3. Stabilisation de mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/ $CaCl_2$

Pour ce faire, nous avons préparé des solutions SDBS/ $CaCl_2$ de différents rapports $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 et 10,0) et de différentes $[CaCl_2]_i$ (de $5 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Après avoir laissé les solutions s'équilibrer 6 h, nous avons foisonnées avec un batteur de cuisine pendant 1 minute, afin d'obtenir une mousse aqueuse. Nous traiterons d'abord de la possibilité de former, de manière répétable, une mousse aqueuse à partir de différentes solutions SDBS/ $CaCl_2$. Ensuite, nous discuterons leur stabilité et de leur morphologie.

3.3.1. Obtention des mousses aqueuses

Nous avons réalisé le diagramme de faisabilité des mousses aqueuses à partir des différentes solutions SDBS/ CaCl_2 et l'avons comparé aux domaines de phases et de tailles de précipités obtenus dans chaque cas (Figure 7-13). Notons tout d'abord que pour les solutions les plus concentrées en CaCl_2 , l'ensemble du liquide ne peut être foisonné (notées d'une étoile sur la Figure 7-13). En effet, il reste une partie liquide au fond du bécher. Ces solutions ont donc une moins bonne moussabilité. Par la suite, nous ne considérerons et n'utiliserons que la partie foisonnée des solutions.

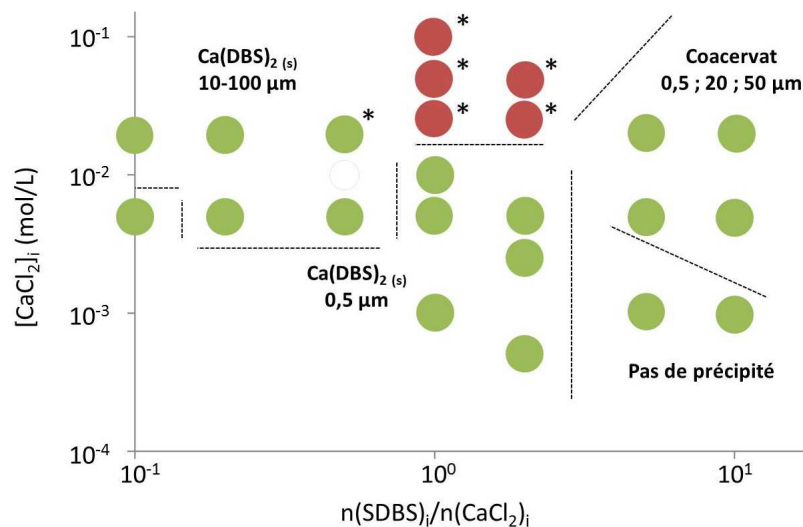


Figure 7-13 : Diagramme de faisabilité des mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 de concentration initiale en CaCl_2 et de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ variables, en fonction des différents domaines de phases et de taille d'objet obtenus. ● : obtention d'une mousse aqueuse de manière répétable et ● : obtention de mousse aqueuse non répétable. Les points marqués d'une étoile correspondent aux mousses dont une partie de la solution n'a pas pu être foisonnée.

Nous remarquons que l'obtention de mousse aqueuse à partir de solutions de SDBS/ CaCl_2 est possible dans chacun des domaines de phase et de taille déterminés dans le CHAPITRE 5. Cependant, une partie du domaine « $\text{Ca}(\text{DBS})_2 (s)$ 10-100 μm » ne permet pas l'obtention de mousses aqueuses de manière répétable. En effet, pour les solutions SDBS/ CaCl_2 de rapports $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i = 1$ et 2 et dont la concentration initiale en SDBS est la plus importante testée (de $2,5 \cdot 10^{-2}$ à 10^{-1} mol/L), nous n'obtenons pas de mousse aqueuse de manière reproductible (Figure 7-14). Nous avons supposé que la sédimentation importante des objets formés dans les solutions SDBS/ CaCl_2 concentrées en SDBS ($[\text{SDBS}]_i \geq 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et dont le rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ est inférieur ou égal à 2 (Figure 7-15) pouvait être responsable de l'absence de reproductibilité des mousses aqueuses obtenues.

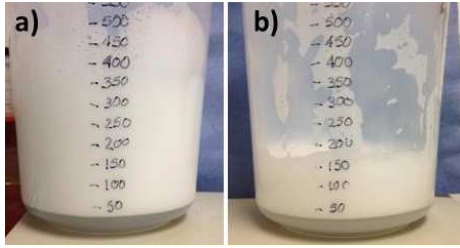


Figure 7-14 : Deux essais différents de moussage à partir d'une même solution SDBS/ CaCl_2 de concentration initiale en CaCl_2 égale à 10^{-1} mol/L et de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ égal à 1. Photographies prises à $t = 0$. Ces essais illustrent le manque de répétabilité dans ce cas.

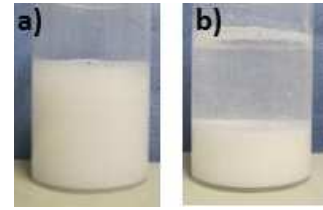


Figure 7-15 : Aspect de la solution SDBS/ CaCl_2 de concentration initiale en CaCl_2 égale à 10^{-1} mol/L et de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ égal à 1 a) à $t = 0$ et b) après 5 minutes.

En effet, si les précipités sont petits, ils peuvent permettre de minimiser le drainage d'une mousse par blocage dans les bords de Plateau [3], mais s'ils sont trop grands (une centaine de μm), ils ne peuvent être contenus dans les films et les bords de Plateau et détruisent la structure de la mousse. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tenté de modifier la distribution granulométrique des précipités de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) par ultrasons. Pour ce faire, nous avons plongé une sonde à ultrasons dans l'échantillon. Pour compenser la chaleur dégagée par le fonctionnement de la sonde, la solution est refroidie tout au long du traitement avec un bain de glace. L'appareil a été réglé à une fréquence de 1/1 (1 seconde de marche puis 1 seconde d'arrêt), à 40 % d'amplitude et pour un temps de marche compris entre 5 et 20 minutes. L'aspect des échantillons obtenus avant et après dispersion à différents temps de traitement aux ultrasons est présenté à la Figure 7-16. L'augmentation du volume de précipité au fond des piluliers lorsque le temps de traitement aux ultrasons augmente témoigne du changement de l'état de dispersion des agrégats de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s). Cependant, l'observation des échantillons par microscopie optique montre que même si quelques particules sont dispersées (Figure 7-17.b), il reste toujours des agrégats de taille importante (Figure 7-17.a). Suite à un tel traitement, l'obtention de mousses aqueuses à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 concentrées en SDBS ($[\text{SDBS}]_i \geq 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et dont le rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ est inférieur ou égal à 2 devient répétable.



Figure 7-16 : a) Sans ultrasons et après b) 5 minutes ; c) 10 minutes et d) 20 minutes d'ultrasons, fréquence 1s/1s, amplitude 40 %.

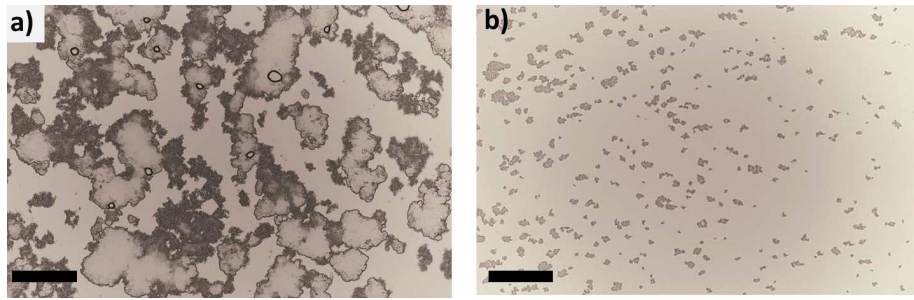


Figure 7-17 : Clichés de microscopie optique de l'échantillon de la Figure 7-16.d a) au centre et b) au bord de la lame. La barre d'échelle est de 10 μm .

Les particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) ont tendance à s'agréger car, précipitées, elles sont de charge nulle. De plus, les chaînes alkyl pendantes du DBS^- peuvent induire des interactions de van der Waals, favorisant leur agrégation. Un apport d'énergie par ultra-sons devient alors une étape essentielle dans le cas des agrégats de taille importante.

Nous avons donc montré qu'il est possible d'obtenir une mousse aqueuse à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 sur toutes les gammes de concentrations testées, avec un traitement préalable par ultra-sons pour les plus gros agrégats. Nous allons maintenant comparer la stabilité des mousses obtenues à partir des différentes solutions de SDBS/ CaCl_2 .

3.3.2. Stabilité et morphologie des mousses aqueuses

Tout d'abord, nous allons comparer l'aspect des mousses obtenues pour les rapports $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ et concentrations en CaCl_2 extrêmes après 20 minutes (Figure 7-18).

Dans les domaines « coacervat » et « pas de précipité » (respectivement Figure 7-18.b et d), nous remarquons une quantité importante de liquide au fond du bécher. Le drainage est donc important dans ces deux domaines. Dans les domaines « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) – 0,5 μm » et « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) – 10-100 μm » (respectivement Figure 7-18.c et a), nous remarquons que le drainage est moins important pour le domaine où les précipités sont les plus petits (particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm de diamètre). Cette observation est donc en accord avec le résultat obtenu dans la PARTIE 3.2, où nous avons mis en évidence l'amélioration de la stabilité des émulsions réalisées avec des solutions SDBS/ CaCl_2 lorsque les particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) sont présentes.

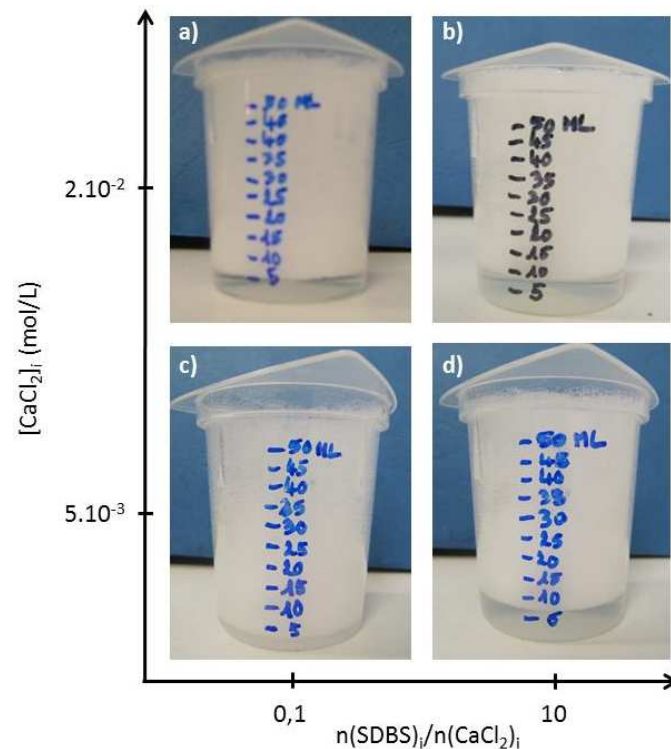


Figure 7-18 : Evolution de l'aspect des mousses aqueuses après 20 minutes en fonction de la concentration initiale en CaCl_2 et du rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$. $[\text{CaCl}_2]_i$ (en mol/L) – $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ – domaine : a) $2.10^{-2} - 0,1$ – « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) 10-100 μm » ; b) $2.10^{-2} - 10$ – « coacervat » ; c) $5.10^{-3} - 0,1$ – « $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) 0,5 μm » et d) $5.10^{-3} - 10$ – « pas de précipité ».

Remarquons que ces précipités sont très différents de ceux utilisés par Zhang *et al.* [4]. Dans leur article, il s'agit de jouer sur la température de kraft d'un tensioactif anionique par l'addition de sel. Les "particules" disparaissent donc par élévation de température. Ces objets ont été utilisés afin d'obtenir des mousses thermo-sensibles. L'inconvénient majeur étant les faibles taux de foisonnement possibles, seules des mousses humides (fraction liquide de 50 % puis 30-40 % après quelques secondes) ont pu être obtenues. Au contraire, dans notre cas les précipités résultent d'un équilibre thermodynamique gouverné par la constante de solubilité. Ils sont donc peu sensibles à la température, mais disparaissent par dilution. D'autre part, la fraction liquide des mousses aqueuses que nous obtenons est comprise entre 6 % et 12 %.

Après avoir montré qu'il est possible de stabiliser des mousses aqueuses avec des solutions SDBS/ CaCl_2 , particulièrement grâce à la présence de particules $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm , nous allons maintenant étudier la stabilisation de films et de mousses formés à partir de coulis cimentaires et de solutions SDBS/ CaCl_2 .

4. Stabilisation de films tirés à partir de coulis cimentaires contenant des précipités $Ca(DBS)_2$ préformés

Nous avons réalisé des solutions SDBS/ $CaCl_2$ de différents rapports $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ (0,2 ; 1,0 et 5,0) et de différentes concentrations initiales en SDBS $[SDBS]_{solution}$ ($2,5 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$ et $2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Après avoir laissé les solutions s'équilibrer environ 6 h, nous les avons mélangées avec un coulis cimentaire de pourcentage massique égal à 73 %, afin d'obtenir au final un coulis à 55 % massique en ciment. Ce pourcentage massique en ciment a été choisi de manière à ce qu'il soit suffisamment proche de celui des mousses cimentaires (45 %) tout en étant suffisamment élevé pour permettre une meilleure stabilité vis-à-vis de la sédimentation des grains de ciment dans le coulis. Les résultats obtenus ont donc été comparés avec les coulis formulés avec du SDBS et sans $CaCl_2$ ajouté, au même $\%m(ciment)$. La concentration en SDBS dans le coulis, notée $[SDBS]_{coulis}$, est donc de $1,55 \cdot 10^{-4}$; $1,55 \cdot 10^{-3}$ ou $1,55 \cdot 10^{-2}$ mol/L selon la solution SDBS/ $CaCl_2$ utilisée, soit respectivement environ 0,1 ; 1,0 ou 10,0 fois la CMC du SDBS (notation utilisée dans la suite du chapitre). Les films ont ensuite été tirés à partir des coulis 30 minutes après leur formulation, en prenant soin de les homogénéiser avant chaque tirage. Pour rappel, le protocole de tirage est décrit dans la PARTIE 5 du CHAPITRE 2.

Nous avons vu dans la PARTIE 3.2 du CHAPITRE 6 que l'aspect des films obtenus à partir de coulis cimentaires varie à la fois avec le pourcentage massique en ciment et avec la concentration initiale en SDBS. A la Figure 7-19, nous comparons l'aspect des films mis en forme à partir de coulis formulés avec des solutions de SDBS/ $CaCl_2$ et à partir de coulis ne comportant que du SDBS. Les photographies des films à $t = 0$ sont représentées en fonction de la concentration en SDBS dans le coulis ($[SDBS]_{coulis}$) et de la solution avec laquelle le coulis a été préparé (sans $CaCl_2$ ou la valeur du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$). Tout d'abord, nous remarquons que la quantité de particules de ciment entraînées dans les films est plus importante lorsque les coulis sont formulés avec les solutions SDBS/ $CaCl_2$. D'autre part, il semble que les films soient moins homogènes lorsque $[SDBS]_{coulis}$ augmente. Cette observation est en accord avec les résultats de la PARTIE 3.2 du CHAPITRE 6, où nous avons observé que, de manière général, la répartition des particules de ciment dans le film est moins homogène lorsque la concentration en SDBS augmente. Nous avons conclu que cette observation résultait de l'état d'agrégation des particules de ciment : l'agrégation devient plus importante lorsque la concentration en SDBS augmente. Par ailleurs, nous ne pouvons pas conclure sur l'effet du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ de la solution utilisée sur l'aspect du film.

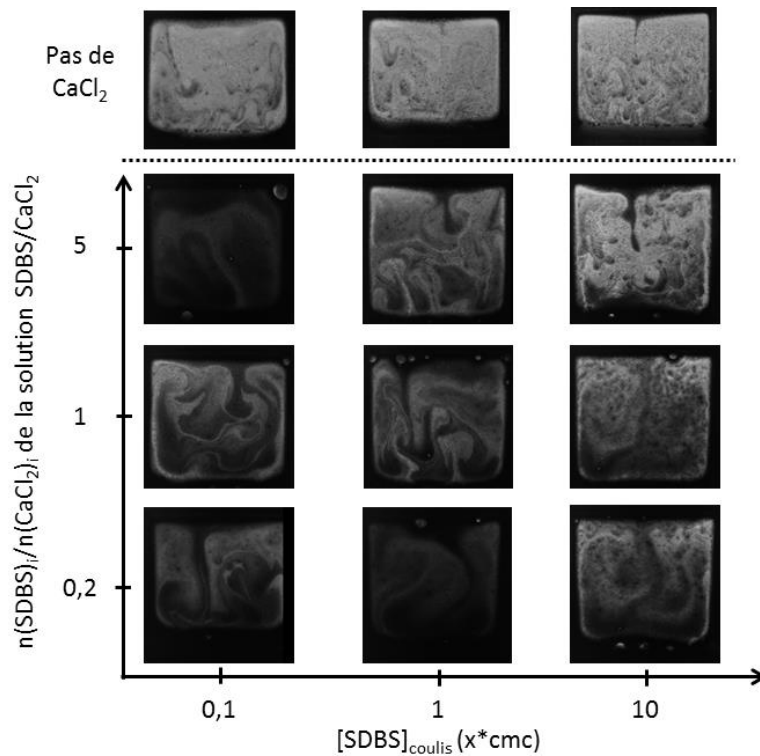


Figure 7-19 : Evolution de l'aspect des films à $t = 0$ en fonction de la concentration initiale en SDBS dans le coulis (en CMC) et du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ de la solution SDBS/ $CaCl_2$ utilisée pour formuler le coulis.

Comparons maintenant les temps de vie des films obtenus à partir de ces mêmes coulis cimentaires ($n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ égal à 0,2 – 1 – 5 et $[SDBS]_{coulis}$ proche de 0,1 ; 1 ou 10 fois la CMC du SDBS). Pour chaque formulation, les temps de vie correspondent à une moyenne sur au moins 10 tirages. Les résultats sont des moyennes de ces 10 mesures. Pour chaque concentration en SDBS étudiée, nous avons comparé les résultats obtenus uniquement avec du SDBS (Figure 7-20). Tout d'abord, nous remarquons que le temps de vie des films est supérieur pour les coulis dont la concentration en SDBS est la plus élevée. Cette constatation rejoint les observations faites lors des tirages réalisés à partir des coulis formulés avec du SDBS et sans $CaCl_2$ (PARTIE 3.2 du CHAPITRE 6). En reliant le temps de vie des films à leur aspect, nous ne pouvons cependant pas établir un lien évident entre l'homogénéité de répartition des particules dans le film et la stabilité de ce dernier (Figure 7-19 et Figure 7-20), même si, globalement, les coulis les plus concentrés en SDBS donnent des films plus hétérogènes et moins stables.

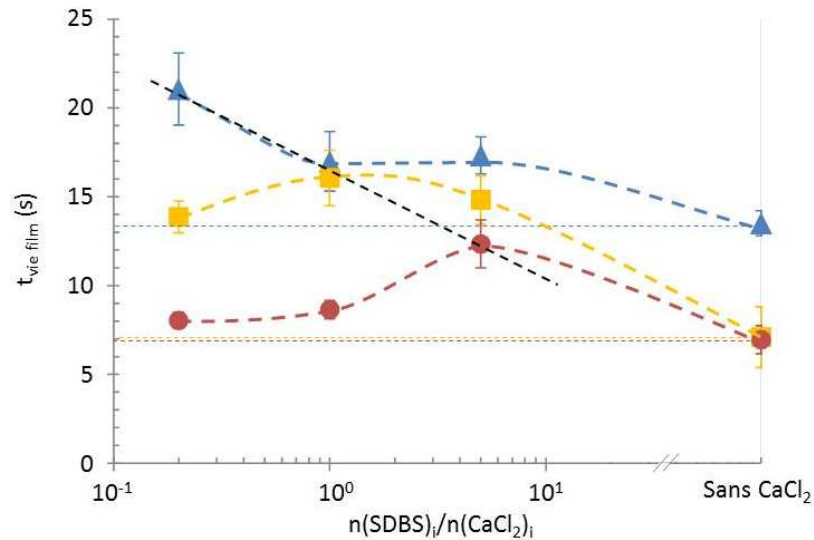


Figure 7-20 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différents coulis selon leur concentration initiale en SDBS (\blacktriangle : 0,1*CMC, \blacksquare : 1*CMC et \bullet : 10*CMC) en fonction du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ de la solution SDBS/ $CaCl_2$ utilisée pour formuler les coulis cimentaires. Les traits horizontaux mettent en évidence le temps de vie des films tirés à partir de coulis cimentaires formulés avec des solutions de SDBS sans $CaCl_2$. Le trait noir en pointillés montre l'évolution du maximum en fonction du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ de la solution utilisée pour formuler les coulis. Les traits en pointillés reliant les points sont un guide visuel.

Par ailleurs, en comparant les films tirés à partir de coulis formulés avec SDBS/ $CaCl_2$ et avec du SDBS seul, nous remarquons que les temps de vie des premiers sont supérieurs ou égaux aux seconds. Cette différence est particulièrement notable pour $[SDBS]_{coulis}$ proche de la CMC (carrés jaunes sur la Figure 7-20), où les temps de vie des films tirés à partir de coulis formulés avec le mélange SDBS/ $CaCl_2$ sont compris entre 13 et 17 s, tandis que le temps de vie du film tiré à partir d'un coulis formulé avec du SDBS seul est seulement de 7 s. Afin de mettre en évidence cette observation, nous avons représenté les temps de vie des films tirés à partir des coulis formulés avec SDBS/ $CaCl_2$ en pourcentage par rapport au temps de vie des films tirés à partir de coulis formulés avec du SDBS seul (Figure 7-21).

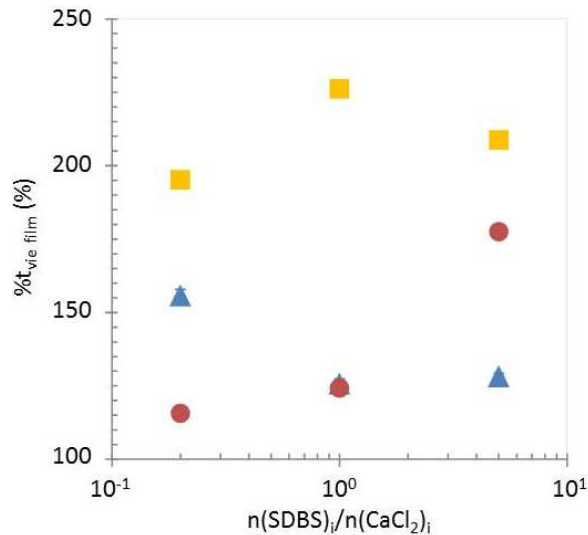


Figure 7-21 : Evolution des temps de vie des films tirés à partir de différents coulis selon leur concentration initiale en SDBS (▲ : 0,1*CMC, ■ : 1*CMC et ● : 10*CMC) en fonction du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ de la solution SDBS/ $CaCl_2$ utilisée pour formuler les coulis cimentaires. Les temps de vie sont exprimés en pourcentage par rapport au temps de vie des films obtenus à partir de coulis avec SDBS et sans $CaCl_2$.

Dans cette représentation, il est évident que le temps de vie des films tirés à partir de coulis formulés avec SDBS/ $CaCl_2$ sont supérieurs à ceux des films tirés à partir de coulis formulés avec du SDBS seulement, particulièrement pour $[SDBS]_{coulis}$ proche de 1 fois la CMC (carrés jaunes sur la Figure 7-21), où les temps de vie des films tirés à partir de coulis formulés avec SDBS/ $CaCl_2$ atteignent entre 195 et 225 % des temps de vie des films tirés à partir des coulis formulés avec SDBS seulement. Par ailleurs, en comparant les temps de vie des films avec (Figure 7-20) et sans ciment (Figure 7-3), nous n'observons pas de correspondance entre les deux. En effet, d'une part, dans le cas des films tirés à partir de solutions de SDBS/ $CaCl_2$, l'ajout de calcium a un effet bénéfique sur la stabilité des films uniquement pour $[SDBS]_{coulis} = 1.10^{-2}$ mol/L et $2 \leq n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i < 5$ (ronds rouges sur la Figure 7-3). Dans le cas des films tirés à partir de coulis cimentaires formulés avec des solutions de SDBS/ $CaCl_2$, l'ajout de calcium a un effet bénéfique sur la stabilité des films pour toutes les formulations. D'autre part, les films les plus stables sont les plus concentrés en SDBS dans le premier cas (ronds rouges) et les moins concentrés en SDBS dans le dernier cas (triangles bleus). Le système cimentaire modifie donc la stabilité des films. Nous pouvons cependant noter qu'en absence ou en présence de ciment, les films les moins stables sont ceux pour lesquels les solutions SDBS/ $CaCl_2$ contiennent des particules de $Ca(DBS)_2$ (s) de grande taille : 10-100 μm (Figure 7-7 et Figure 7-22).

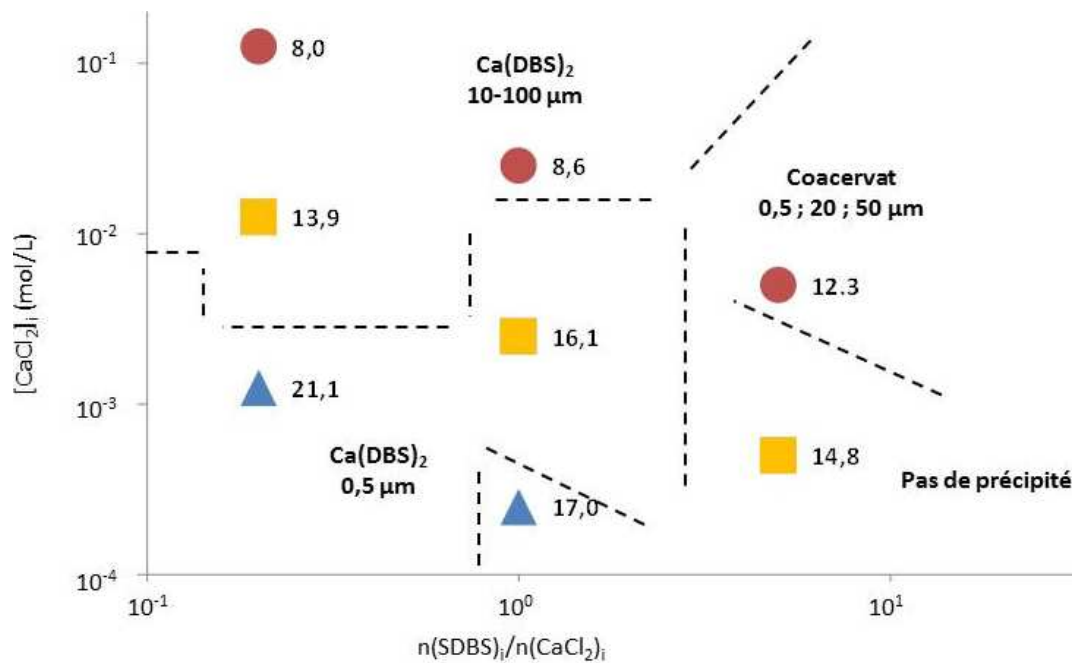


Figure 7-22 : Diagramme représentant l'évolution des temps de vie des films tirés à partir de coulis formulés avec des solutions SDBS/ CaCl_2 de concentration initiale en CaCl_2 et de rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ variables, en fonction des différents domaines de phases et de taille d'objet obtenus et pour différentes concentration initiales en SDBS (▲ : $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L ; ■ : $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et ● : $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L). Les temps de vie sont inscrits à côté de chaque point qui représente la composition de la solution utilisée pour formuler le coulis à partir duquel le film a été tiré.

Nous avons donc mis en évidence l'effet stabilisant de particules préformées de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm sur la stabilité des films tirés à partir de coulis cimentaires. Nous allons maintenant transférer cet effet sur la stabilisation de mousses cimentaires.

5. Stabilisation de mousses minérales à partir de mousses aqueuses stabilisées par des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s)

Pour formuler des mousses cimentaires à partir de mousses aqueuses stabilisées par des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s), nous avons utilisé un protocole similaire au protocole CRPP, que nous appellerons « protocole CRPP- CaCl_2 » et dont le schéma est présenté à la Figure 7-23. Dans le protocole CRPP, nous mélangions au coulis une mousse aqueuse de SDBS de concentration égale à la CMC, pour aérer le coulis de la même manière pour tous les échantillons, ainsi qu'une solution concentrée de SDBS, pour ajuster la quantité SDBS introduite. La source de SDBS était donc issue d'un mélange « mousse aqueuse » et « solution concentrée ». Dans le protocole CRPP- CaCl_2 , nous avons utilisé des mousses aqueuses de SDBS/ CaCl_2 de différentes compositions à la place du mélange « mousse

aqueuse » et « solution concentrée » utilisé dans le protocole CRPP. Tout d’abord, des solutions de SDBS/ $CaCl_2$ de différents rapports $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ (0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 et 10,0) et de différentes concentrations en réactifs ont été préparées. Après avoir laissé les solutions s’équilibrer environ 6 h, nous les avons foisonnées puis mélangées à la spatule à un coulis de $\%m(ciment)$ égal à 76 % de manière à obtenir une mousse à 45 % massique en ciment. La masse de mousse aqueuse et de coulis est donc constante pour tous les échantillons. Seule la composition de la mousse aqueuse varie..

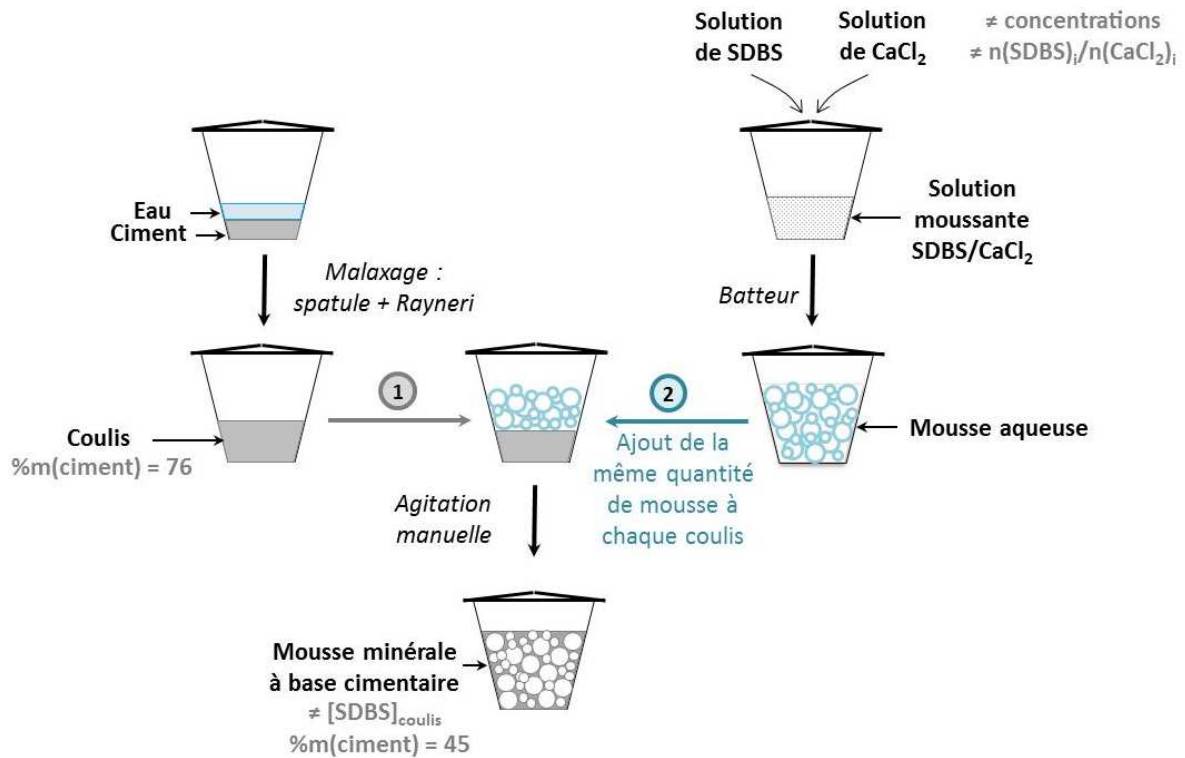


Figure 7-23 : Protocole de formulation de mousses minérales à partir de mousses aqueuses SDBS/ $CaCl_2$ (ou « protocole CRPP $CaCl_2$ »).

Le diagramme de comportement des mousses cimentaires obtenues est présenté à la Figure 7-24, en fonction de la concentration initiale de $CaCl_2$ et du rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ utilisé pour formuler la mousse cimentaire. Nous avons mis en avant sur ce même diagramme le domaine d’instabilité des mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP, c’est-à-dire sans $CaCl_2$ (domaine en fond rosé, en haut à droite du diagramme). De manière à représenter leur domaine d’instabilité sur le diagramme, bien que la solution moussante ne contienne pas de $CaCl_2$, nous avons exprimé la concentration en SDBS dans le mélange « mousse aqueuse » et « solution concentrée », en fonction de $[CaCl_2]_i$, via le rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$. La limite entre le domaine en fond rosé et le domaine blanc représente donc la concentration en SDBS du mélange « mousse aqueuse » et « solution concentrée » pour laquelle la mousse cimentaire subit un début d’effondrement.

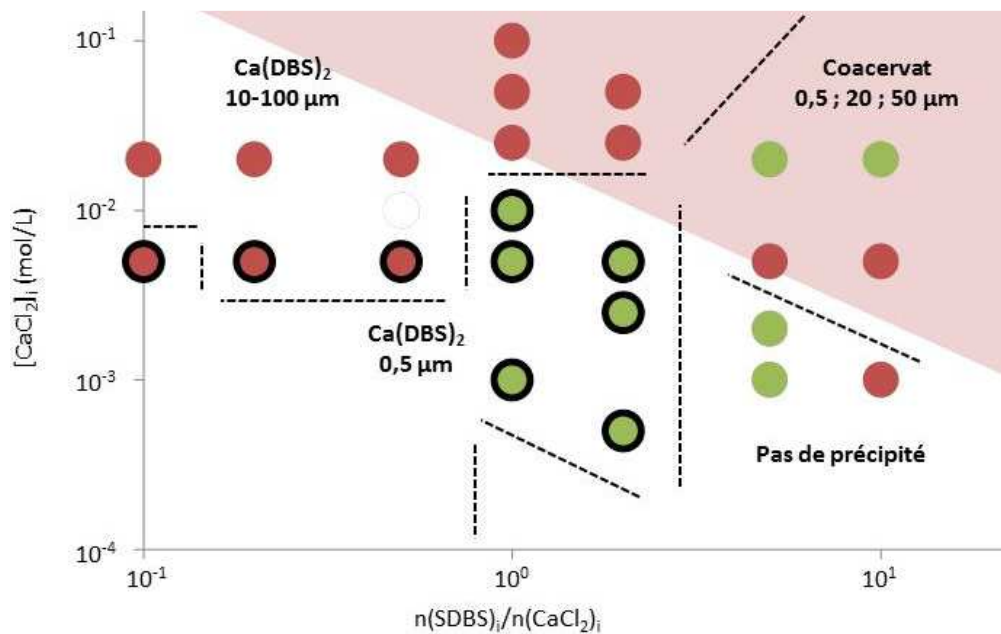


Figure 7-24 : Diagramme de comportement des mousses cimentaires formulées avec une mousse aqueuse SDBS/ CaCl_2 en fonction de la concentration en CaCl_2 et du rapport $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ des solutions utilisées pour faire les mousses aqueuses. Les points verts correspondent aux mousses stables et les points rouges aux mousses instables. Les points avec un contour noir correspondent aux mousses dont les bulles en surface sont recouvertes de grains de ciment et les points sans contours correspondent aux mousses dont les bulles ont des surfaces dépourvues de grains de ciment. Les traits en pointillés délimitent les domaines de taille de précipités formés dans les solutions SDBS/ CaCl_2 utilisées pour faire la mousse aqueuse et formuler la mousse minérale. Le domaine en fond rosé correspond aux mousses cimentaires instables formulées avec le procédé CRPP.

Tout d'abord, nous pouvons noter que le diagramme de comportement des mousses cimentaires formulées avec une mousse aqueuse SDBS/ CaCl_2 n'est pas simplement dépendant de la quantité de tensioactif introduite, comme cela a été observé pour les mousses cimentaires formulées avec le procédé CRPP. En effet, les domaines de stabilité sont répartis d'une manière plus complexe. Les quantités initiales en SDBS pour lesquelles les mousses cimentaires sont stables lorsqu'elles sont formulées avec le procédé CRPP, deviennent instables lorsqu'elles sont formulées à partir d'une mousse aqueuse SDBS/ CaCl_2 et *vice versa*. De plus, la corrélation entre la présence de grains de ciment dans les films et la stabilité des mousses cimentaire n'est pas vérifiée dans tout le diagramme et semble dépendre du type de solution utilisée pour obtenir la mousse aqueuse. En effet, nous remarquons l'obtention de mousses stables dont les bulles sont recouvertes de grains de ciment (ronds verts entourés de noir sur la Figure 7-24) pour les mousses cimentaires formulées à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 contenant des précipités de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) d'environ 0,5 μm de diamètre. Pour les mousses cimentaires formulées à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 contenant des précipités de

$Ca(DBS)_2(s)$ d'environ 10-100 μm de diamètre, certaines contiennent des grains de ciment dans les films ($[CaCl_2]_i \geq 2.10^{-2}$ mol/L), d'autres en sont dépourvues ($[CaCl_2]_i = 5.10^{-3}$ mol/L), mais toutes sont instables. Notons que dans ce domaine, les solutions SDBS/ $CaCl_2$ de rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ égal à 1 et 2 utilisées pour formuler les mousses cimentaires ont été traitées par ultrasons, de la même manière que dans la PARTIE 3.3.1. Malgré la dispersion de certains agrégats, ce traitement n'a pas suffi à obtenir des particules dont la taille permet de stabiliser les mousses cimentaires. Dans les autres domaines (« pas de précipité » et « coacervat »), des mousses stables et instables sont obtenues, toutes dépourvues de grains de ciment dans les films. Enfin, en comparant ces résultats à ceux que nous avons obtenus pour le temps de vie des films (Figure 7-7 et Figure 7-22), nous remarquons que les plus faibles temps de vie obtenus pour les solutions contenant des particules de $Ca(DBS)_2(s)$ de 10-100 μm sont en accord avec l'obtention de mousses cimentaires instables.

Notons que les mousses cimentaires formulées avec une solution de SDBS/ $CaCl_2$ de rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ égal à 2 et de $[CaCl_2]_i$ égale à 5.10^{-3} mol/L ont une masse volumique moyenne de 210 kg/m^3 , ce qui est très proche du cahier des charges de l'entreprise LafargeHolcim.

Nous pouvons donc conclure que la stabilité des mousses cimentaires formulées à partir de solutions SDBS/ $CaCl_2$ dépend en partie de la taille des précipités formés. L'absence de corrélation entre la stabilité des mousses cimentaires et la présence de grains de ciment dans les films laisse penser que le résultat du chapitre 6, à savoir la présence de grains de ciment dans les films, n'est pas l'unique critère.

Par ailleurs, en observant les mousses cimentaires obtenues à partir de solutions SDBS/ $CaCl_2$ par microscopie électronique à balayage, il semble que l'on retrouve la morphologie des précipités $Ca(DBS)_2(s)$ (Figure 7-25) au niveau de la paroi des pores (Figure 7-26). Cette observation pourrait confirmer la présence des particules aux interfaces eau/air dans les mousses cimentaires et donc leurs propriétés stabilisantes.

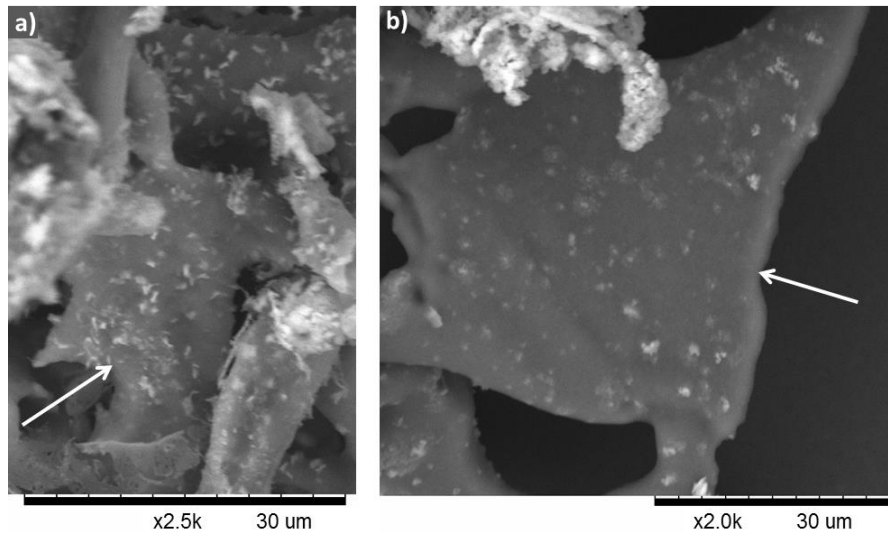


Figure 7-25 : Clichés de microscopie électronique à balayage de précipités $Ca(DBS)_2$ (s) issus d'une solution SDBS/ $CaCl_2$ dont la concentration initiale en $CaCl_2$ est de $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L et le rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ est égal à 2.

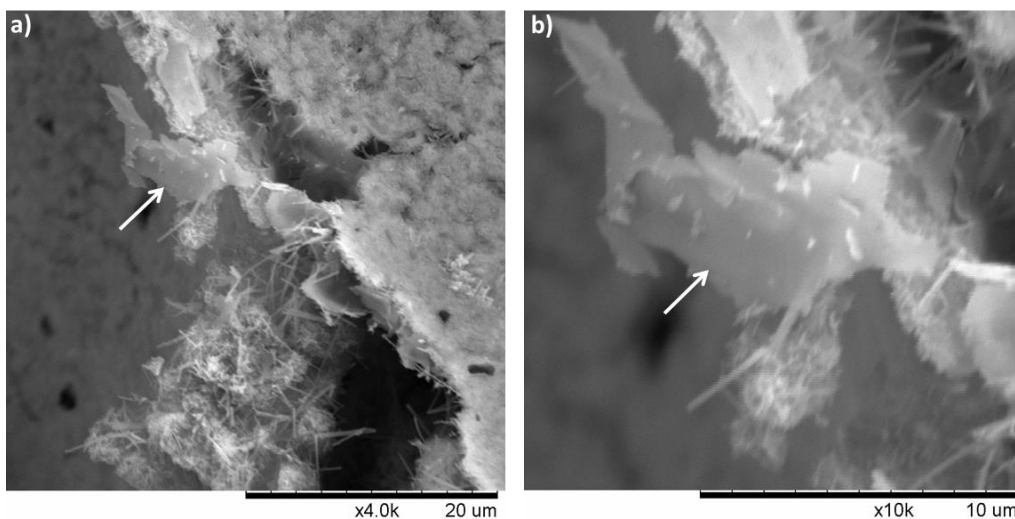


Figure 7-26 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une mousse cimentaire obtenue à partir d'une solution SDBS/ $CaCl_2$ dont la concentration initiale en $CaCl_2$ est de 10^{-2} mol/L et le rapport $n(SDBS)_i/n(CaCl_2)_i$ est égal à 1.

6. Conclusion

Nous avons montré dans le CHAPITRE 5 que, dans des coulis « classiques » ($\%m(ciment) \gg 10 \%$), le SDBS précipite avec le calcium libéré par les grains de ciment entre 50 et 99 % molaires. En établissant un parallèle entre les résultats obtenus dans les systèmes SDBS/ $CaCl_2$ et SDBS/coulis cimentaire, nous avons pu déduire avec le CHAPITRE 7 que le rapport $n(SDBS)_i/n(Ca^{2+})$ dans les mousses cimentaires est compris entre 0,5 et 2,0. De ce fait, nous avons conclu que la précipitation non contrôlée du SDBS avec le

calcium entraîne la formation d'agrégats mesurant entre 10 et 100 μm de diamètre. Nous avons alors souhaité étudier l'influence de ces précipités sur la stabilité des mousses cimentaires et particulièrement la possibilité d'utiliser des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) préformées pour stabiliser des mousses cimentaires.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié les propriétés interfaciales des objets $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) en stabilisant des films, des émulsions et des mousses aqueuses à l'aide de solutions SDBS/ CaCl_2 de différents rapports $n(\text{SDBS})_i/n(\text{CaCl}_2)_i$ et concentrations en réactifs. Nous avons mis en évidence que les temps de vie des films tirés à partir de solutions contenant des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm sont supérieurs à ceux des films tirés à partir de solutions contenant des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 10-100 μm , bien que les concentrations en SDBS libre soient inférieures. Ce résultat a été confirmé par la stabilisation de mousses aqueuses obtenues à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 . Par la suite, nous avons étudié la stabilisation d'émulsions à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 de même composition mais dont les particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm ont été retirées dans un cas et conservées dans l'autre. Nous avons alors montré que la présence de particules hybrides améliore la stabilité des interfaces, pour un environnement chimique identique. Le caractère stabilisant de particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) préformées de 0,5 μm de diamètre a été démontrée pour des films obtenus à partir de coulis cimentaires. Dans une seconde étape, nous avons étendu cette approche pour des systèmes en volume (mousses cimentaires), où nous retrouvons une stabilité quand des particules hybrides de 0,5 μm de diamètre sont utilisées, ce qui n'est pas le cas pour des tailles de 10-100 μm . Dans les autres domaines (« coacervat » et « pas de précipité »), la stabilité des mousses cimentaires formulées à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 dépend d'autres paramètres que nous n'avons pas identifiés. Par ailleurs, l'absence globale de corrélation entre la stabilité des mousses cimentaires et la présence de grains de ciment dans les films laisse penser que la stabilisation des mousses cimentaires formulées à partir de solutions SDBS/ CaCl_2 suit un mode différent de ce que nous avons mis en évidence précédemment (CHAPITRE 6).

Ces résultats nécessitent une étude plus poussée, afin de mettre en évidence les mécanismes mis en jeu dans chacun des domaines obtenus pour les mélanges SDBS/ CaCl_2 . Cependant, le rôle stabilisant des précipités $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) de 0,5 μm de diamètre a bien été démontré. Nous avons donc su transformer un inconvénient majeur de la formulation de mousses cimentaires avec du SDBS, à savoir la précipitation non contrôlée du tensioactif avec le calcium, en avantage en tirant profit des propriétés stabilisantes de particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_2$ (s) préformées.

Bibliographie

- [1]. E. RIO AND A. L. BIANCE, *Thermodynamic and mechanical timescales involved in foam film rupture and liquid foam coalescence*. ChemPhysChem, 2014, **15**(17), p. 3692-3707.
- [2]. N. SCHELERO, G. HEDICKE, P. LINSE AND R. V. KLITZING, *Effects of counterions and co-ions on foam films stabilized by anionic dodecyl sulfate*. Journal of Physical Chemistry B, 2010, **114**(47), p. 15523-15529.
- [3]. F. CARN, A. COLIN, O. PITOIS, M. VIGNES-ADLER AND R. BACKOV, *Foam drainage in the presence of nanoparticle-surfactant mixtures*. Langmuir, 2009, **25**(14), p. 7847-7856.
- [4]. L. ZHANG, A. MIKHAILOVSKAYA, P. YAZHGUR, F. MULLER, F. COUSIN, D. LANGEVIN, N. WANG AND A. SALONEN, *Precipitating Sodium Dodecyl Sulfate to Create Ultrastable and Stimulable Foams*. Angewandte Chemie - International Edition, 2015, **54**(33), p. 9533-9536.

Conclusion

L'étude de systèmes cimentaires simplifiés, mais représentatifs des matériaux réels, à trois échelles de taille (film unique, coulis et mousse) nous a permis non seulement de mettre en évidence le caractère essentiel des interactions entre les molécules tensioactives et la partie minérale, mais également de les identifier et de les utiliser pour améliorer la stabilité des mousses cimentaires.

En effet, nous avons mis en évidence un paramètre de formulation simple, jouant un rôle déterminant dans la déstabilisation des mousses cimentaires, quel que soit le procédé de moussage testé : la quantité de tensioactif introduite. De manière totalement contre-intuitive, l'augmentation de la quantité de tensioactif provoque la déstabilisation de la mousse cimentaire. Le tensioactif modifie les propriétés physiques du coulis (augmentation de la contrainte seuil et de la compacité des grains), sa réactivité (retard de l'hydratation, diminution du caractère liant) ainsi que sa structure (inhibition de la croissance des C-S-H, apparition d'une phase lamellaire). L'analyse détaillée des interactions entre le tensioactif et les différents éléments du coulis cimentaire nous a permis de mettre en évidence la précipitation importante du SDBS avec le calcium libéré par les grains de ciment. Ensuite, grâce à l'étude de films uniques réalisée à l'ILM et les résultats précédemment cités, il nous a été possible de confirmer et d'expliquer la corrélation entre la déstabilisation des mousses cimentaires et l'absence de grains de ciment dans les films. La présence des grains de ciment dans les films permet de diminuer la quantité de tensioactif nécessaire pour stabiliser les interfaces/eau, de diminuer le drainage, ainsi que de renforcer la stabilité des films (formation d'un gel C-S-H). Lorsque la concentration en SDBS augmente, la formation du gel est retardée voire inhibée, les floccs de grains de ciment sont plus compacts et sédimentent, laissant alors une partie des films uniquement stabilisée par des tensioactifs qui sont davantage sujets à la coalescence et au mûrissement (pas de barrière solide). Si la quantité de tensioactif libre n'est pas suffisante, ou si la réaction d'hydratation est trop retardée pour figer la matrice et empêcher la coalescence/le mûrissement des bulles, alors la mousse cimentaire s'effondre. Nous avons également étendu cette étude à un système plus complexe et plus proche des matériaux réels en y ajoutant du superplastifiant. Par la suite, nous avons su tirer profit de la forte interaction entre le tensioactif et la partie minérale, en préformant des particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_{2(s)}$ qui aident à la stabilisation des interfaces eau/air dans les mousses cimentaires. Nous avons ainsi transformé un inconvénient majeur en solution efficace, puisque ce procédé nous a permis de formuler des mousses cimentaires stables dans la gamme de masse volumique désirée par l'entreprise LafargeHolcim (autour de 200 kg/m^3 , contre 250 kg/m^3 pour le procédé utilisant seulement du SDBS).

Il reste cependant à approfondir la compréhension du mécanisme de stabilisation des mousses cimentaires formulées à partir de particules de $\text{Ca}(\text{DBS})_{2(s)}$, ainsi qu'à optimiser ce protocole en remplaçant par exemple le SDBS par un autre agent tensioactif, ou en remplaçant le calcium par un autre métal, permettant ainsi de former un précipité ayant potentiellement de meilleures propriétés stabilisantes ou des propriétés particulières (accélérer la prise, apporter une meilleure résistance mécanique...).

Pour élucider le rôle des particules de ciment dans la stabilisation des interfaces, nous pourrions nous appuyer sur l'étude des bulles uniques réalisée par Petit *et al.* [1] et faire varier par exemple la taille des grains de ciment afin d'observer si celle-ci influence la présence des grains de ciment dans les films et la stabilité des bulles, même à haute concentration en tensioactif. A nouveau cette étude devrait être menée parallèlement sur les mousses.

Afin d'améliorer la compréhension globale des mécanismes de stabilisation des mousses cimentaires, il serait intéressant de poursuivre l'étude des systèmes formulés avec du SDBS, mais de se dispenser du phénomène de prise cimentaire en utilisant des particules de carbonate de calcium à la place du ciment. Comme nous avons montré que la précipitation du SDBS avec le calcium avait également lieu dans les coulis de carbonate de calcium, il serait intéressant de mener une étude avec le SDBS et le carbonate de calcium, afin de découpler la consommation du SDBS par la partie minérale avec son effet retard sur la prise cimentaire. Ce système permettrait également de mieux appréhender l'impact des particules dans le vieillissement des mousses (drainage, mûrissement, coalescence).

Enfin, pour favoriser le transfert technologique et permettre d'utiliser les précipités de $\text{Ca}(\text{DBS})_{2(s)}$ comme stabilisant de mousses cimentaires, il serait intéressant tout d'abord d'optimiser le procédé de moussage (formation de bulles plus fines, réduction de la quantité d'eau introduite...) pour atteindre des masses volumiques de mousse plus faibles. Ensuite une étude des propriétés mécaniques et des performances thermiques seraient nécessaires.

Afin d'envisager la production de matériaux "intelligents", nous pourrions conférer aux mousses cimentaires des propriétés spécifiques, en y incorporant des colloïdes durs apportant une fonction additionnelle à la stabilisation de l'interface air/eau. Maintenant que la fabrication de ces mousses cimentaires est mieux maîtrisée, de vastes champs d'application sont ouverts.

Bibliographie

- [1]. P. PETIT, I. JAVIERRE, P. H. JÉZÉQUEL AND A. L. BIANCE, *Generation and stability of bubbles in a cement based slurry*. Cement and Concrete Research, 2014, **60**, p. 37-44.

Annexes

TABLE DES MATIERES

ANNEXE I.	INFLUENCE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES ORGANO-MINERALES SUR LA STABILITE DES MOUSSES CIMENTAIRES EN PRESENCE DE SUPERPLASTIFIANT	237
1.	<i>Introduction</i>	237
2.	<i>A l'échelle du coulis</i>	239
3.	<i>A l'échelle du film</i>	241
4.	<i>A l'échelle de la mousse</i>	243
5.	<i>Conclusion</i>	246
	BIBLIOGRAPHIE	247
ANNEXE II.	COURBE DE RHEOLOGIE D'UN COULIS CIMENTAIRE	248

Annexe I

Influence des interactions physico-chimiques organo-minérales sur la stabilité des mousses cimentaires en présence de superplastifiant

1. Introduction

Nous avons vu dans le CHAPITRE 4 que la quantité d'eau dans les coulis cimentaires avait un impact sur leur rhéologie. Lors de la réalisation d'ouvrages, ce paramètre est primordial et ne doit pas être négligé. En effet, la viscosité du coulis va influencer son ouvrabilité, c'est à dire la facilité à le manier et à le mettre en forme. Il faut donc, pour augmenter l'ouvrabilité du coulis, réduire sa viscosité. Pour ce faire, un des moyens les plus simples est d'augmenter la fraction en eau, donc diluer la suspension afin de réduire les contacts entre les grains et donc augmenter la fluidité. Cependant, en diminuant la fraction massique en ciment, la résistance mécanique du matériau final, c'est-à-dire après la prise cimentaire, est également réduite. Afin de réduire la viscosité du coulis lors de la période d'ouvrabilité sans augmenter la fraction d'eau, il est possible d'ajouter un fluidifiant. Dans l'industrie cimentière, des polymères appelés « superplastifiants » [1] sont couramment utilisés pour remplir cette tâche. En ajoutant cet adjuvant au coulis, il est possible d'améliorer la maniabilité de la pâte en conservant la même quantité d'eau, ou bien de garder la même ouvrabilité en réduisant la quantité d'eau introduite. Le plus souvent, les superplastifiants ont une action intermédiaire, c'est-à-dire qu'ils permettent d'améliorer à la fois les propriétés rhéologiques de la pâte en la fluidifiant et les propriétés mécaniques finales en réduisant l'eau nécessaire à la formulation de la pâte. Ce constituant est donc indispensable dans la mise en œuvre du ciment. Afin de compléter les résultats obtenus sur les mousses minérales modèles ciment/eau/SDBS, nous avons souhaité nous approcher du système réel en introduisant un superplastifiant dans le coulis. Nous avons choisi d'utiliser comme superplastifiant du polycarboxylate greffé poly(oxyde d'éthylène) (PCP), dont la structure est représentée à la Figure I-1. Il s'agit de copolymères en peignes, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'un squelette sur lequel sont greffées des chaînes latérales. Le squelette est constitué de la répétition de sous-unités (ou monomères) avec une fonction carboxylate (COO^-) et les chaînes latérales sont neutres et formées de poly(oxyde d'éthylène) (POE).

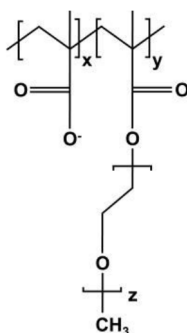


Figure I-1 : Structure des PCP. Dans ce travail, nous avons utilisé le polymère ayant un nombre de fonction anionique $x = 4$, une densité de greffage en chaînes latérales $y = 1$ et un nombre de motifs éthyloxy $z = 25$. Masse molaire : 10500 g/mol. Densité de charge : 2,77 mmol/g. Figure issue de la référence [1].

Lorsque le PCP, préalablement mis en solution, est mis au contact d'une suspension cimentaire, le caractère basique de la solution interstitielle provoque l'ionisation de la totalité des groupements carboxylate, conférant donc au squelette une charge négative. Ce caractère anionique entraîne l'adsorption du polymère à la surface des grains de ciment en cours d'hydratation, dont la charge de surface est globalement positive. Lorsque les grains sont recouverts par le polymère, les chaînes latérales de POE qui entourent des grains voisins se chevauchent et les particules sont maintenues séparées les unes des autres par répulsion stérique. Sans superplastifiant, les grains de ciment flocculent à cause des forces attractives interparticulaires, comme décrit dans la partie 2.2.1 du CHAPITRE 1. Les floccs piègent une partie de l'eau de gâchage, qui ne sert donc pas à fluidifier la pâte. Lorsque l'on ajoute du PCP, la répulsion stérique due aux chaînes de POE à la surface des grains limite leur agrégation, libérant ainsi l'eau piégée dans les floccs de particules, ce qui augmente la fluidité de la pâte [2]. Grâce à cette fonction dispersante, l'utilisation de PCP permet de réduire la quantité d'eau nécessaire pour une bonne ouvrabilité en moyenne de 20 à 30%. Nous observons cependant, lorsque le PCP est surdosé, c'est-à-dire lorsqu'il y a du PCP libre en solution, un retard de la prise ainsi qu'une forte sédimentation dans la pâte. Il est donc nécessaire de s'assurer que le dosage en PCP est tel que tous les polymères sont adsorbés [1].

Dans cette annexe, nous allons donc poursuivre l'étude des mousses cimentaires formulées avec du SDBS, en complexifiant le système à travers l'ajout d'un composé indispensable dans l'industrie cimentière : le superplastifiant. Nous allons tout d'abord étudier l'influence de l'ajout de superplastifiant à l'échelle du coulis (consommation du SDBS, hydratation et tension de surface). Ensuite, nous observerons l'effet du superplastifiant sur l'aspect et la stabilité des films tirés à partir de coulis cimentaires, ainsi que des mousses cimentaires. Nous avons choisi, dans la plupart des expériences, d'introduire le PCP en défaut, afin d'être certain que tout le polymère ajouté dans le

système soit adsorbé à la surface des grains de ciment. Nous avons choisi d'introduire 0,08 % massique de produit sec par masse de ciment, en sachant que le palier de l'isotherme d'adsorption pour ce polymère et ce type de ciment est d'environ 0,11 % Figure I-2 [1].

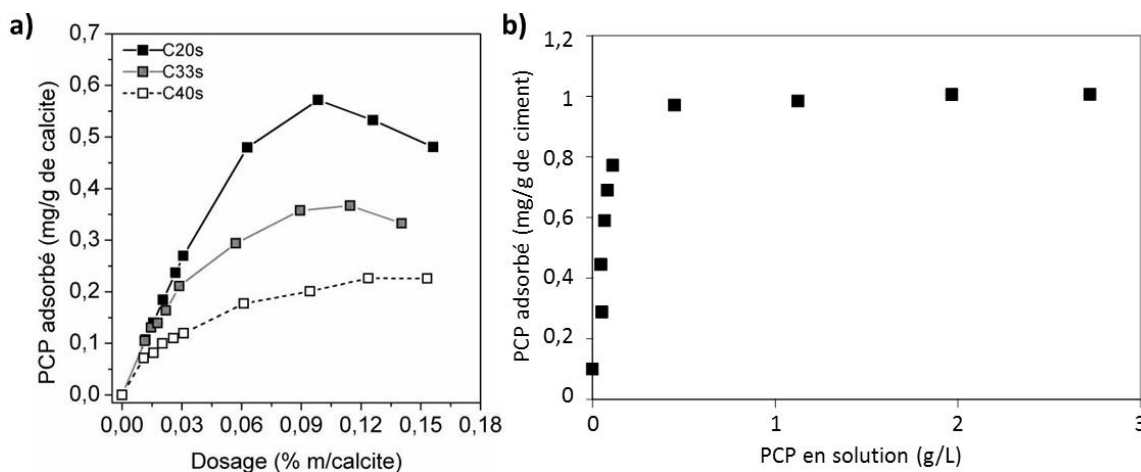


Figure I-2 : Isotherme d'adsorption du PCP a) à la surface de calcite (courbe C20s - Figure issue de la référence [1]) et à la surface de ciment du Havre (données LafargeHolcim).

2. A l'échelle du coulis

Nous avons étudié la consommation du SDBS dans le coulis en présence de superplastifiant. Pour ce faire, nous avons préparé un coulis à 76 % massique en ciment en ajoutant au ciment une phase aqueuse contenant du superplastifiant. La concentration en superplastifiant de cette phase aqueuse est ajustée préalablement, de manière à ce que la concentration en PCP dans le coulis soit de 0,08 % massique de produit sec par rapport à la masse de ciment. Le tout est ensuite mélangé à la spatule puis au Rayneri à 700 rpm pendant 5 minutes. Le pourcentage massique en ciment du coulis est ensuite ajusté à 63 % et la quantité de SDBS dans le coulis ($n(SDBS)_i/m(ciment)$) fixée en ajoutant une solution de SDBS de concentration donnée. Ensuite, le coulis est malaxé une seconde fois au Rayneri à 700 rpm pendant 5 minutes, puis le surnageant est récupéré et analysé selon le protocole décrit dans le CHAPITRE 5, afin d'obtenir la concentration en SDBS libre en solution ($[SDBS]_{dosé}$) et d'en déduire le pourcentage molaire de tensioactif consommé ($\%n(SDBS)_{cons}$). Les résultats obtenus sont présentés à la Figure I-3 et comparés à la courbe de consommation du SDBS dans les coulis sans PCP.

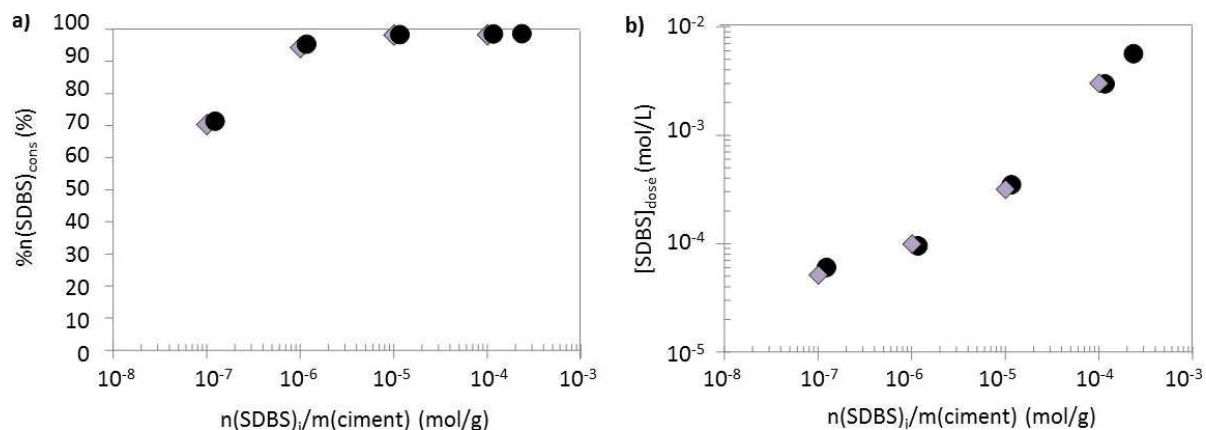


Figure I-3 : a) Comparaison du pourcentage molaire de SDBS consommé et b) de la concentration en SDBS libre en solution dans des coulis à 63 % massique en ciment avec (◆) et sans (●) superplastifiant, en fonction du rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$.

Nous remarquons que la quantité de SDBS consommé ne varie pas lorsque le ciment a été préalablement mis en contact avec du superplastifiant. Ce résultat indique que l'ajout de PCP à 0,08 % massique de produit sec par masse de ciment ne modifie pas la quantité de SDBS ayant précipité avec le calcium libéré par les grains de ciment.

Ce résultat nous permet de supposer que l'ajout de PCP ne modifie pas la quantité de tensioactif disponible pour stabiliser les interfaces eau/air dans les mousses cimentaires. Si l'on ne tient compte que de cet aspect, l'ajout du superplastifiant dans le coulis ne devrait donc pas influencer la stabilité des mousses cimentaires. Nous avons mentionné précédemment que, s'il est surdosé, le PCP entraîne un retard de prise (PARTIE 1), qui pourrait participer à la déstabilisation des mousses cimentaires. Afin de vérifier si dans notre cas (PCP introduit en défaut) le superplastifiant n'entraîne pas de retard, nous avons étudié l'évolution temporelle de la température au sein d'un coulis contenant du superplastifiant à 0,08 % massique de produit sec par masse de ciment (Figure I-4).

En comparant les résultats obtenus avec et sans superplastifiant (données issues du CHAPITRE 4), nous remarquons que l'ajout de PCP modifie peu la cinétique d'hydratation du ciment. Pour les coulis sans SDBS, ou dont le rapport $n(SDBS)_i/m(ciment)$ est égal à $3 \cdot 10^{-5}$ mol/g (respectivement courbes noires et vertes de la Figure I-4), l'évolution temporelle de la température au sein des coulis ne varie pas lors de l'ajout de PCP. Pour les concentrations en SDBS les plus concentrées (courbes rouges de la Figure I-4), le pic de chaleur est retardé dans les deux cas.

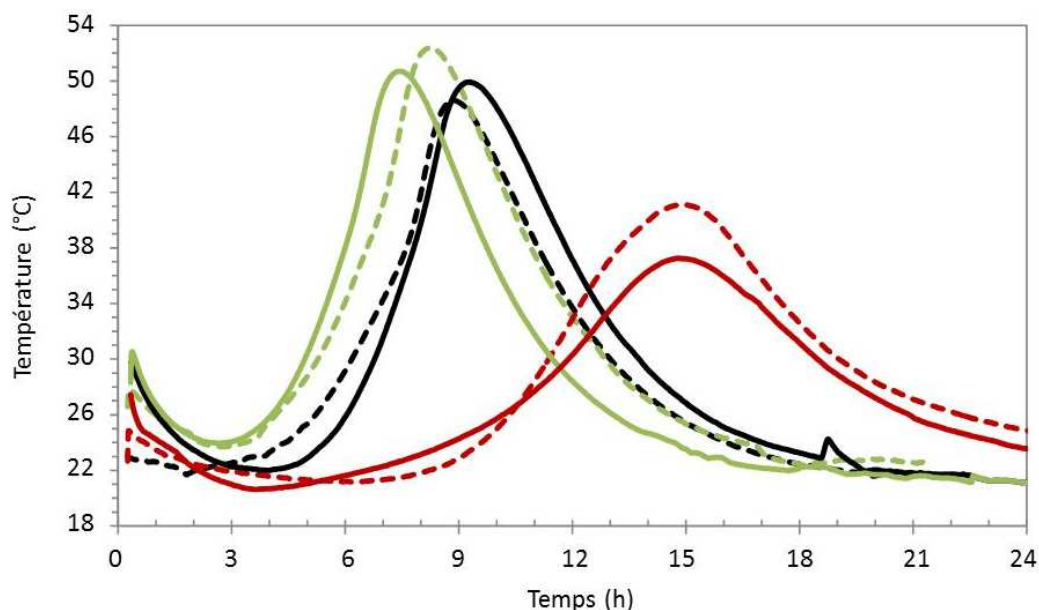


Figure I-4 : Evolution temporelle de la température au sein de coulis cimentaires à 75 % massique en ciment, en fonction de la quantité de SDBS introduite et de la présence de PCP (0,08 % massique de produit sec par masse de ciment). Traits en pointillés : coulis sans PCP (noir : sans SDBS ; vert : $n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-6} \text{ mol/g}$; rouge : $n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-5} \text{ mol/g}$). Traits pleins : coulis avec PCP (noir : sans SDBS ; vert : $n(SDBS)_i/m(ciment) = 3.10^{-6} \text{ mol/g}$; rouge : $n(SDBS)_i/m(ciment) = 2.10^{-5} \text{ mol/g}$).

Le superplastifiant, ajouté en défaut par rapport à la surface de ciment à recouvrir, ne modifie donc ni la quantité de SDBS consommé par la réaction de précipitation avec le calcium, ni la cinétique d'hydratation du ciment. Afin de mettre en évidence l'effet du superplastifiant sur la stabilité des interfaces eau/air, nous allons tout d'abord étudier l'influence du superplastifiant à l'échelle d'un film, puis d'une mousse.

3. A l'échelle du film

Nous avons, de la même manière que dans la CHAPITRE 6, étudié l'aspect et les temps de vie des films mis en forme à partir de coulis cimentaires contenant du SDBS, en ajoutant cette fois aux formulations du superplastifiant. L'évolution temporelle de l'aspect des films est représentée à la Figure I-5, pour une concentration initiale en SDBS ($[SDBS]_i$) égale à 0,1 et 10 fois la CMC et un pourcentage massique en ciment ($\%m(ciment)$) égal à 45 %. Ici encore, la concentration en PCP est égale à 0,08 % massique de produit sec par masse de ciment.

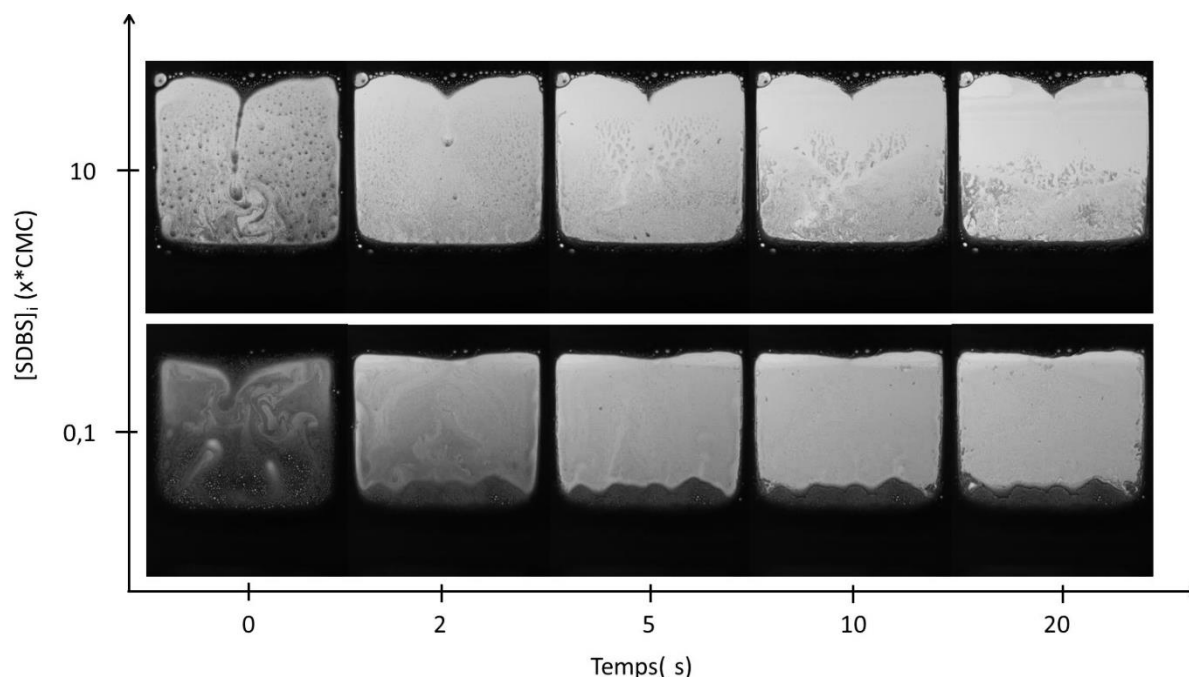


Figure I-5 : Evolution temporelle de l'aspect des films tirés à partir d'un coulis à 45 % massique en ciment contenant du PCP, en fonction de la concentration initiale en SDBS.

Tout d'abord, en observant les films à $t = 0$, nous remarquons que les particules de ciment entraînées sont plus nombreuses et mieux dispersées pour la concentration en SDBS la plus faible. En suivant l'évolution temporelle de l'aspect des films, nous observons que, dans les deux cas, une quantité importante des particules de ciment entraînées sédimentent rapidement (films beaucoup plus clairs à $t = 2$ s) en comparaison avec les systèmes sans PCP (Figure 6-16 du CHAPITRE 6, PARTIE 3.2). Par ailleurs, pour le film tiré à partir du coulis le moins concentré en SDBS ($[SDBS]_i = 0,1 * CMC$), nous remarquons que, même si une quantité importante a sédimenté, des particules sont toujours présentes dans l'intégralité du film et de manière uniforme au bout de 5 secondes. En revanche, pour la concentration en SDBS la plus élevée ($[SDBS]_i = 10 * CMC$), seule la moitié du film contient des particules de ciment après 5 secondes, et ces particules sont réparties de manière hétérogène.

Nous allons maintenant comparer les temps de vie des films mis en forme à partir des coulis avec et sans superplastifiant (Figure I-6).

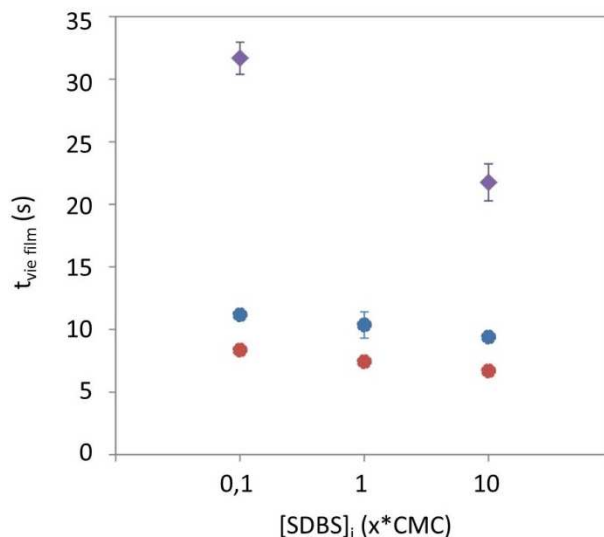


Figure I-6 : Evolution du temps de vie des films en fonction de la concentration initiale en SDBS dans le coulis et de la présence de PCP. Rond : sans PCP (bleu : %m(ciment) = 45 % ; rouge : %m(ciment) = 50 %) et losange violet : avec PCP 0,11 %.

Nous remarquons tout d'abord que, quelle que soit la concentration en SDBS dans le coulis, l'ajout de superplastifiant permet de stabiliser les films environ trois fois plus longtemps. Ensuite, l'augmentation de la concentration en SDBS diminue le temps de vie des films de manière importante en présence de PCP.

L'addition de superplastifiant a donc bien un effet dispersant, de telle manière qu'une partie des particules restent suffisamment fines pour ne pas sédimenter dans le film. Cependant, cet effet est altéré par l'ajout de SDBS en grande quantité. Nous remarquons également que l'addition de superplastifiant dans le coulis permet d'augmenter de manière importante le temps de vie des films, mais cet effet est lui aussi altéré par l'ajout de SDBS en grande quantité.

Nous pouvons donc nous attendre à ce que l'addition de superplastifiant permette d'améliorer la stabilité des mousses cimentaires. Afin de vérifier cela et de conclure cette étude sur l'effet du superplastifiant sur la stabilité des interfaces eau/air dans les systèmes cimentaires contenant du SBDS, nous allons étudier l'influence de l'addition de PCP sur la stabilité et l'aspect des mousses cimentaires.

4. A l'échelle de la mousse

Nous avons formulé les mousses cimentaires avec PCP en suivant un protocole proche du protocole CRPP (PARTIE 3.1 du CHAPITRE 2). La différence réside dans la formulation du coulis, qui elle suit le protocole décrit dans la PARTIE 2 de cette annexe, à

savoir l'addition de superplastifiant au ciment et un premier malaxage au Rayneri effectués avant d'ajouter le SDBS et de malaxer une seconde fois. Nous avons cette fois testé deux concentrations en PCP : l'une où le superplastifiant est introduit en défaut par rapport à la surface de grains à recouvrir (0,08 % massique de produit sec par masse de ciment) et l'autre où le superplastifiant est introduit en excès (0,24 % massique de produit sec par masse de ciment). Les résultats sur la stabilité des mousses cimentaires ainsi obtenues et l'aspect des bulles situées à la surface des mousses sont présentés à la Figure I-7 et comparés avec les mousses cimentaires formulées sans superplastifiant.

Tout d'abord, nous remarquons que les mousses cimentaires formulées avec du superplastifiant s'effondrent lorsque la quantité de SDBS introduite augmente. Cette observation confirme le résultat obtenu pour les mousses cimentaires formulées sans superplastifiant, pour lesquelles l'effondrement a été observé lorsque la quantité de SDBS introduite dépassait une certaine limite ($2,0 \cdot 10^{-5}$ moles de SDBS par gramme de ciment). Cependant, dans le cas des mousses cimentaires formulées avec du superplastifiant, cette limite est décalée vers les plus faibles concentrations en SDBS. Cet effet est exacerbé lorsque le PCP est introduit en excès. En effet, même pour la concentration en SDBS la plus faible ($2,3 \cdot 10^{-6}$ moles de SDBS par gramme de ciment), les mousses formulées avec un excès de PCP (0,24 % massique de produit sec par masse de ciment) sont instables. Par ailleurs, en observant l'aspect des bulles situées à la surface des mousses, il semble que dans les 3 cas (sans PCP ; 0,08 et 0,24 % massique de produit sec par masse de ciment), il existe une corrélation entre la présence de particules de ciment dans les films et la stabilité des mousses. En effet, l'ajout de superplastifiant décale la limite de stabilité des mousses cimentaires vers les plus faibles concentrations en SDBS, en même temps qu'il décale limite à laquelle les bulles ne sont plus recouvertes de grains de ciment.

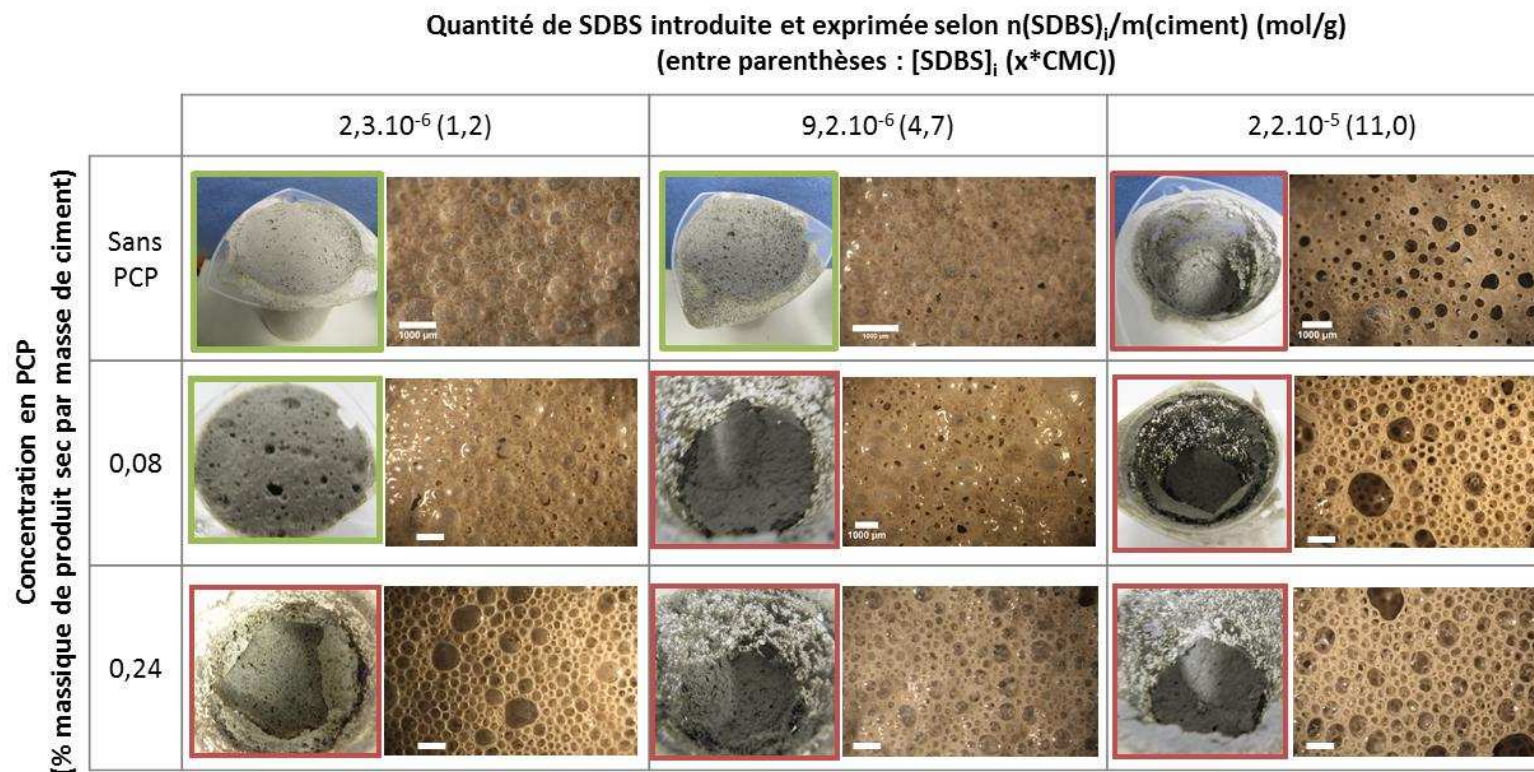


Figure I-7 : Evolution de l'aspect macroscopique et de la stabilité des mousses cimentaires en fonction de la quantité de SDBS introduite et de la concentration en PCP. Pour une meilleure lecture, la photographie des mousses cimentaires est encadrée en vert lorsqu'elles ne se sont pas effondrées et en rouge lorsqu'elles se sont effondrées. La barre d'échelle des clichés de stéréomicroscopie est de 1 mm.

5. Conclusion

Nous pouvons essentiellement déduire de cette étude que l'ajout de superplastifiant a un effet déstabilisant sur les mousses cimentaires. En effet, même lorsque le PCP est introduit en défaut par rapport à la surface de grains de ciment à recouvrir, l'ajout de superplastifiant décale la limite de stabilité des mousses cimentaires vers les plus faibles concentrations en SDBS. Ce phénomène ne semble pas être lié au retard de l'hydratation, ni à une modification de la consommation du SDBS par le calcium. En étudiant l'influence du superplastifiant sur l'aspect des films mis en forme à partir de coulis de différentes concentrations en SDBS, il apparaît que l'addition de PCP entraîne une sédimentation rapide de la plupart des particules de ciment à l'intérieur du film. Ce phénomène est exacerbé lorsque la concentration en SDBS augmente. Il est par ailleurs possible de relier la stabilité de ces films avec leur aspect. En effet, le film pour lequel la concentration en SDBS et la sédimentation sont plus importantes est moins stable que le film moins concentré en SDBS et dans lequel une partie de grains de ciment est dispersée de manière uniforme. Cependant, même si une partie des grains de ciment reste dans le film, la quantité importante de particules qui sédimentent après seulement 2 secondes entraîne, lors de la formulation des mousses cimentaires avec PCP, l'apparition de bulles dépourvues de grains de ciment. Malgré l'obtention de films aux temps de vie plus long qu'en l'absence de PCP, les mousses cimentaires avec superplastifiant sont donc moins stables. Ce résultat illustre la difficulté de lier, en général, la stabilité de films isolés à la stabilité des mousses qui sont considérées comme des assemblés de films.

La forte sédimentation des grains de ciment dans les films – particulièrement lorsque la concentration en SDBS est importante – couplée à l'observation de l'aspect des bulles – qui ne sont plus recouvertes de grains de ciment lorsque la concentration en SDBS augmente – et à la stabilité des mousses – qui s'effondrent lorsque les bulles sont dépourvues de grains de ciment – confirment l'importance de la présence des grains de ciment dans les films des bulles lorsque nous utilisons du SDBS seul pour stabiliser les mousses cimentaires. Ceci avait déjà été mis en évidence dans le CHAPITRE 6 pour des systèmes sans superplastifiant, mais il est cette fois observé dans le cas de systèmes plus complexes et proches des mousses cimentaires produites industriellement.

Bibliographie

- [1]. F. DALAS, *Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles*, in *Physique-Chimie* 2014, Université de Bourgogne.
- [2]. A. KAUPPI, K. M. ANDERSSON AND L. BERGSTRÖM, *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique*. *Cement and Concrete Research*, 2005, **35**(1), p. 133-140.

Annexe II

Courbe de rhéologie d'un coulis cimentaire

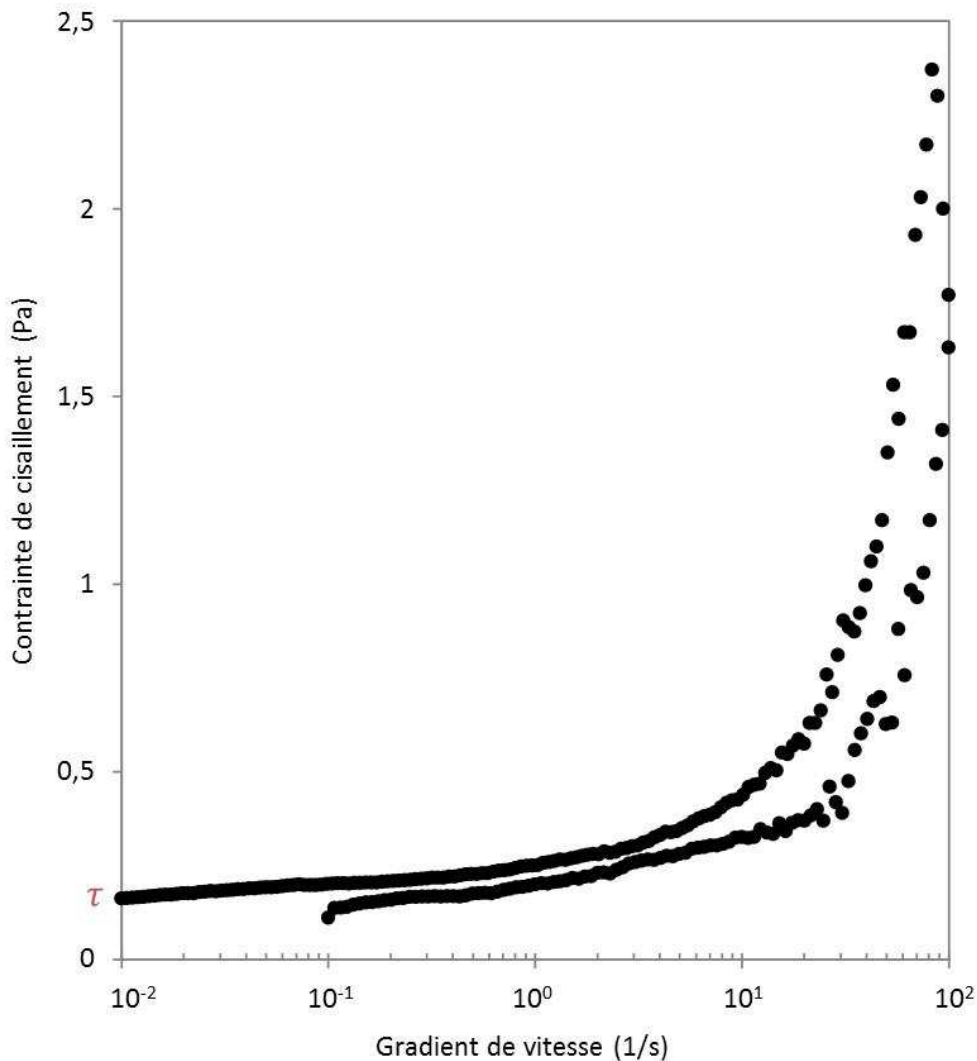


Figure II-1 : Réponse en contrainte d'un coulis cimentaire à 45 % massique en ciment et sans SDBS à gradient de vitesse croissant (de 0,1 à 100 s^{-1}) puis décroissant (de 100 à 0,01 s^{-1}). Temps de mesure de chaque point : 0,5 s. Force normale : - 0,47 N. τ : détermination de la contrainte seuil.

Titre : Influence des interactions physico-chimiques entre particules et composés organiques sur la stabilité de mousses minérales

Résumé : Les mousses cimentaires sont des matériaux solides poreux qui ont des propriétés isolantes intéressantes. Elles sont utilisées dans le domaine de la construction pour réduire la consommation énergétique des habitations. Cependant, lors de la prise cimentaire, certaines mousses se déstabilisent et s'effondrent. La formulation de tels matériaux présente donc des difficultés techniques et scientifiques notamment du point de vue des interactions entre les nombreux composés utilisés, organiques et minéraux. L'objectif de ce travail de thèse a donc été d'étudier spécifiquement les interactions entre la matière minérale et le tensioactif utilisé pour la mise en forme alvéolaire, afin de comprendre le rôle de l'agent moussant dans les mécanismes de stabilisation des mousses. Pour ce faire, nous avons considéré un système réactif simplifié, mais proche de l'utilisation courante, composé d'un ciment classique, d'eau et d'un tensioactif dosable par spectroscopie UV-visible. Pour découpler les différents effets, nous avons étudié ce système à trois échelles : la mousse cimentaire, le coulis non moussé et des films uniques.

Mots clés : Mousse ; Ciment ; Tensioactif ; Interactions ; Stabilité ; Interfaces ; Particules ; Film liquide ; Coulis ; Prise cimentaire

Title: Influence of the physicochemical interactions between particles and organic compounds over the mineral foam stability

Abstract: Cement-based mineral foams are solid porous materials and present very interesting insulating properties. Such materials are used in the construction sector in order to reduce the energy consumption of houses. However, the production of these materials can be difficult because of the kinetic competition between foam stability and cement setting. Cement-based mineral foams are extremely complex materials because of the number of components and all their interactions. The objective of our study is to get insight into the interactions between mineral and organic compounds and to understand their role in the stabilizing mechanisms. Our strategy was to study a model system, sufficiently close the real one to be representative, and sufficiently simple to identify the contribution of the different components. We used as a foaming agent a surfactant exhibiting a characteristic peak in UV-visible spectroscopy in order to determine its function and position in the complex system. We first worked on unfoamed slurries, then we studied thin liquid films and the foamed materials.

Keywords: Foam ; Cement ; Surfactant ; Interactions ; Stability ; Interfaces ; Particles ; Liquid film ; Slurry ; Setting

Unité de recherche

Centre de Recherche Paul Pascal - UPR 8641
115 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600, Pessac, France