



HAL
open science

Transition liquide-solide dans des dispersions d'argiles contrôlée par un biopolymère : Application à la construction en terre

Alban Pinel

► **To cite this version:**

Alban Pinel. Transition liquide-solide dans des dispersions d'argiles contrôlée par un biopolymère : Application à la construction en terre. Matériaux. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSEI063 . tel-01920833

HAL Id: tel-01920833

<https://theses.hal.science/tel-01920833>

Submitted on 13 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.



INSA

N°d'ordre NNT : 2017LYSEI063

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale ED34
Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux

Soutenue publiquement le 10/07/2017, par :
Alban PINEL

**Transition liquide-solide dans des
dispersions d'argiles contrôlée par un
biopolymère. Application à la
construction en terre.**

Devant le jury composé de :

SMITH, Agnès	Professeur	ENSIL-ENSCI	Présidente
LE ROY, Robert	Professeur	ENSAPM	Rapporteur
AUBERT, Jean-Emmanuel	Professeur	Univ Toulouse	Rapporteur
ANGER, Romain	Docteur	Grands Ateliers	Examineur
FLEURY, Etienne	Professeur	INSA-Lyon	Directeur de thèse
JORAND, Yves	Maître de Conférences	INSA-Lyon	Co-encadrant invité
OLAGNON, Christian	Professeur	INSA-Lyon	Co-encadrant invité
CHARLOT, Aurélia	Maître de Conférences	INSA-Lyon	Co-encadrante invitée
VAN DAMME, Henri	Chercheur invité	MIT	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<p>CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3^e étage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON</p>	<p>M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr</p>
E.E.A	<p>ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr</p>	<p>M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr</p>
E2M2	<p>EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Fabrice CORDEY CNRS UMR 5276 Lab. de géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode 2 rue Raphaël Dubois 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 cordex@univ-lyon1.fr</p>
EDISS	<p>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Sylvie ROBERJOT Bât Atrium - UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</p>	<p>Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax : 04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr</p>
INFOMATHS	<p>INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec :Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal, 3^e étage Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax : 04.72.43.16.87 infomaths@univ-lyon1.fr</p>	<p>M. Luca ZAMBONI Bâtiment Braconnier 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04 26 23 45 52 zamboni@maths.univ-lyon1.fr</p>
Matériaux	<p>MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : Marion COMBE Tél:04-72-43-71-70 -Fax : 87.12 Bat. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr</p>
MEGA	<p>MECANIQUE,ENERGETIQUE,GENIE CIVIL,ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : Marion COMBE Tél:04-72-43-71-70 -Fax : 87.12 Bat. Direction mega@insa-lyon.fr</p>	<p>M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire IAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr</p>
ScSo	<p>ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04 78 69 72 76 viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr</p>	<p>M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Christian.montes@univ-lyon2.fr</p>

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Errare humanum est

L'errance est humaine

Remerciements

Voici venue l'heure de remercier (enfin !) tous ceux qui ont permis l'aboutissement du travail que vous tenez aujourd'hui entre les mains.

En premier lieu bien sûr, je souhaite adresser mes sincères remerciements à mes quatre encadrants : Aurélia Charlot, Etienne Fleury, Christian Olgnon et Yves Jorand. Vous vous êtes toujours montrés très présents et votre soutien constant a permis à ce travail de thèse d'aboutir et d'être aujourd'hui ce qu'il est. Aurélia et Etienne, merci pour votre implication et d'avoir apporté votre expertise en science des polymères, essentielle au vu du challenge à relever. Christian et Yves, merci d'avoir été les instigateurs de ce projet (avec Sandrine Maximilien que je n'oublie pas) et pour votre grande disponibilité et vos encouragements durant ces trois années, j'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Un grand merci également pour m'avoir fait confiance et incité à encadrer des stagiaires pour appuyer ce projet. Yves, une mention spéciale pour ta grande disponibilité dans les moments cruciaux : la fin de rédaction, les dernières étapes de la publi (...) et la soutenance.

Un énorme merci à tous les collègues qui ont donné de leur temps pour m'aider sur les manip expérimentales (formations sur les appareils, accompagnement, appui technique, conseils avisés...) ou les réflexions théoriques. Je n'oublie pas Elodie Prud'homme : merci pour ta présence et ta disponibilité, et ton aide pour les manip à l'échelle béton ! Ainsi qu'Anne-Cécile Grillet du LOCIE à Chambéry, qui a nous permis de réaliser des caractérisations hygrothermiques du matériau développé.

J'adresse également toute ma gratitude aux stagiaires et étudiants avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler et échanger. Robin Battiston, Emma Soubercazes et Florian Freitas, vous avez contribué de façon importante aux résultats présentés dans ce mémoire, et avez grandement participé à renouveler ma motivation dans les moments difficiles. Sans oublier les étudiants de l'option MICODU qui ont pris part à la réalisation du muret de béton de terre présenté en fin de manuscrit.

Je souhaite ensuite remercier l'ensemble des membres des laboratoires MATEIS et IMP pour leur accueil et l'ambiance agréable que tous contribuent à apporter. J'ai passé l'essentiel de mon temps dans le premier et j'ai donc une pensée toute particulière pour toutes les personnes que j'ai pu y côtoyer durant ces années. Je repars avec le souvenir de très bons moments passés en compagnie de vous tous, que ce soit en salle café pour les moments de pause requinquant ou en dehors du labo. Je ne me risquerai pas à citer des noms ; je préfère éviter des remerciements plus longs que le mémoire lui-même et je suis certains que tous ceux qui le doivent se reconnaîtront ici !

Je remercie également les membres de mon jury de thèse pour le temps consacré à l'étude de ce manuscrit, et pour leurs retours et commentaires enrichissants qui m'ont permis de prendre du recul sur mon travail. Merci à MM. Robert Le Roy et Jean-Emmanuel Aubert d'avoir accepté la charge de rapporteur, et à Mme Agnès Smith pour avoir présidé le jury. Je remercie également Romain Anger d'avoir pris part au jury, et pour avoir été d'une certaine façon à l'origine de ce projet. J'ai aussi été très heureux et honoré de la présence de notre invité d'honneur, M. Henri Van Damme.

Enfin toute ma gratitude va à mes proches et aux amis rencontrés avant et pendant la thèse, et bien sûr ma chère et tendre : c'est vous qui m'avez permis d'arriver au bout de ce projet malgré les moments pas toujours faciles qui jonchent cette longue traversée...

Résumé

La construction en terre crue constitue une alternative écologique aux bétons de ciment. Afin de promouvoir son usage, la présente étude s'intéresse à la mise au point de bétons de terre coulables permettant une mise en œuvre analogue à celle des bétons usuels. Dans cette optique, il est nécessaire de conférer au matériau une solidification à court terme (24 h) sans attendre son séchage, afin de permettre un débranchage rapide.

La voie explorée pour répondre à cette problématique s'inspire de la technique du *Gelcasting* utilisée dans le domaine des céramiques techniques. Celle-ci s'appuie sur la gélification de polymères préalablement introduits dans une barbotine céramique pour induire une transition liquide-solide rapide et homogène. Une étude bibliographique complétée par des essais préliminaires a mené à la sélection de l'alginate, un polymère biosourcé non toxique et gélifiant à température ambiante sous l'action de cations multivalents tels que le calcium. Ce polymère s'est révélé très prometteur. Il a permis la réalisation d'éprouvettes de mortier démoulables 24 h après coulage et présentant une résistance en compression de l'ordre de 0,1 MPa, théoriquement suffisante à un mur de 3 m de haut pour tenir sous son propre poids. Une preuve de concept à l'échelle du béton a par ailleurs pu être réalisée sous la forme d'un muret de 40 cm de haut coulé et vibré à partir d'une consistance fluide puis décoffrable en 24 h. Les performances mécaniques et hygrothermiques du matériau sec ont été validées, et la présence du polymère gélifié pourrait améliorer la résistance à l'érosion. De premiers essais ont montré que le procédé pouvait être adaptable à des terres moins calcaires que celle utilisée tout au long de l'étude.

Mots-clés : Construction en terre coulée ; bétons ; mortiers ; argiles ; alginate ; gélification ; biopolymère

Abstract

Developing raw earthen construction is nowadays a major environmental issue, due to its low embodied energy compared to Portland cement. A solution would be to use a similar process as cement-based concrete, by casting into formworks. Nevertheless, this is limited by technical difficulties, owing to the fact that earth is not a hydraulic binder. In that perspective, this work focuses on inducing a liquid-solid transition to an earth suspension without waiting for drying, similar to cement-based materials.

The approach explored to meet this challenge is inspired by the technique of *Gelcasting* used in the field of technical ceramics. This relies on the gelation of polymers previously introduced into a ceramic slurry to induce a rapid and homogeneous liquid-solid transition. A bibliographic study supplemented by preliminary tests led to the selection of alginate, a biosourced polymer that is non-toxic. Its gelation is allowed at ambient temperature, via addition of multivalent cations such as calcium ions. This polymer proved to be very promising. It made it possible to produce mortar specimens which could be unmoulded 24 hours after casting. A wet compressive strength close to 0.1 MPa could be reached, theoretically sufficient for a wall of 3 meters high to stand under its own weight. A proof of concept at the concrete scale was then realized as a low wall of 40 cm high casted and vibrated and then unmoulded in 24 hours. Mechanical and hygrothermal performances of the dry material were validated, and the presence of the gelled polymer could improve the resistance to erosion. Initial trials showed that the process could be adapted to low calcareous soils.

Keywords : Poured earth construction ; concretes ; mortars ; clays ; alginate ; gelation ; biopolymer

Liste des acronymes

DCC	Direct coagulation casting
FAC	Fines argilo-calcaires
GDL	Glucono- δ -lactone
HMP	Hexamétaphosphate de sodium
ICP	Spectromètre à plasma induit (Inductively Coupled Plasma)
ISE	Ionomètre à électrode sélective
MBV	Valeur de Capacité de Tampon Hygrique (Moisture Buffering Value)
MEB	Microscope électronique à balayage
PAA	Acide polyacrylique
PAACMA	Poly (acide acrylique-co-acide maléique)
PAM-PAA	Poly (acrylamide-co-acide acrylique)
PIM	Porosimétrie par intrusion de mercure
RMN	Spectroscopie par Résonance magnétique nucléaire
TAP	Terre à pisé de Brézins
TR	Terre rouge de Royans

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I – Etat de l’art.....	5
I – Fluidification et solidification du matériau terre	7
II – Approches permettant la solidification de dispersions de charges inorganiques	11
III – Les systèmes polyélectrolytes – cations multivalents	28
Conclusion du chapitre I	53
Chapitre II – Matériel et méthodes	55
I – Définition des systèmes et des notations	56
II – Matières premières.....	58
III – Protocoles d’élaboration des échantillons et éprouvettes	62
IV – Méthodes de caractérisation.....	66
Chapitre III – Sélection des polymères.....	83
I – Gélification dans l’eau.....	85
II – Potentialités de l’alginate en présence de terre	100
III – Caractérisation des 8 lots d’alginate	106
Conclusion du chapitre III	114
Chapitre IV – Développement d’un matériau de construction gélifiant à base de terre calcaire et d’alginate	115
I – Plan d’expériences sur mortiers.....	117
II – Développement d’un essai rhéologique de suivi de gélification	137
III – Etude approfondie des effets combinés du HMP et du GDL sur le phénomène de gélification et la libération d’ions calcium des FAC	155
IV – Influence de l’alginate sur les propriétés du matériau sec.....	165
Conclusion du chapitre IV	180
Chapitre V – Transfert du procédé sur d’autres terres puis à l’échelle du béton	181
I – Généralisation à d’autres terres : terre à pisé et terre rouge.....	182
II – Extrapolation à une formulation de béton	186
Conclusion du chapitre V	197
Conclusion générale et perspectives	199
Bibliographie	203
Annexes	211
Annexe A : Dessin technique de la pièce d’étanchéité (préparation liants).....	211
Annexe B : Fiches techniques des granulats utilisés dans la formulation des bétons.....	213
Annexe C : Résultats bruts du plan d’expériences sur mortiers	215
Annexe D : Courbes d’écoulement : mesures préliminaires.....	217

Introduction générale

La terre crue, une alternative au ciment

La terre constitue le premier matériau de construction de l'histoire. Son utilisation pourrait remonter à plus de 10.000 ans. On estime aujourd'hui que plus du tiers - voire la moitié - de l'humanité vit dans un habitat en terre crue. La viabilité et la durabilité de la construction en terre ont ainsi été prouvées à travers les siècles, et des constructions en terre vieilles de plusieurs centaines d'années sont recensées, comme certaines sections de la Grande Muraille de Chine ou le village de Taos au Nouveau-Mexique (PACHECO-TORGAL & JALALI 2012). En France, la terre crue représente 15 % du patrimoine architectural national. Elle constitue par exemple 40 % du patrimoine rural en Rhône-Alpes, et jusqu'à 90 % pour le nord de l'Isère.

Son utilisation est cependant tombée en désuétude dans nos sociétés industrielles. Au sortir de la Deuxième Guerre mondiale notamment, le développement des bétons de ciment a permis de reconstruire vite et massivement, dans un contexte où les savoir-faire particuliers liés à la construction en terre avaient grandement diminué. Le terme béton désigne un matériau de construction composite formé de granulats (sables, graviers, etc.) agglomérés entre eux par une phase liante. Dans les pays industrialisés, le ciment est devenu le liant par défaut, et le terme « béton » est souvent utilisé pour désigner ce qui est en fait un béton de ciment. Sa mise en œuvre étant aujourd'hui normalisée, elle bénéficie d'une forte productivité associée à un coût de revient relativement faible. Les progrès réalisés permettent de réaliser des bétons toujours plus performants et adaptés à chaque type d'ouvrage. Cependant, ces matériaux de construction ont un impact important sur l'environnement. La production de ciment notamment est très énergivore et est responsable de 5 à 7 % des émissions de CO₂ mondiales (BARCELO ET AL. 2014, ANGER & FONTAINE 2009) ; de par la cuisson à 1500 °C des ingrédients nécessaires à sa fabrication (argile - ou autre source de silice - et calcaire) et la décarbonatation de la roche calcaire durant cette opération.

Un renouveau de la construction en terre crue constituerait aujourd'hui une alternative prometteuse aux bétons de ciment (PACHECO-TORGAL & JALALI 2012). Il s'agit en effet d'un matériau abondant et indéfiniment recyclable, nécessitant beaucoup moins d'énergie pour sa fabrication que le ciment, ne générant pas de déchets et pouvant être disponible localement. Les habitats en terre crue bénéficient en outre de nombreux avantages relatifs à leur confort ; la densité élevée de la terre lui confère une bonne inertie thermique pour le stockage de la chaleur solaire et sa lente restitution ainsi que pour le confort d'été (climatiseur naturel). Les murs en terre régulent remarquablement l'hygrométrie (CAGNON ET AL. 2014) de l'air intérieur grâce à leur perméabilité à la vapeur d'eau, et constituent un bon isolant phonique. Enfin ils résistent très bien à l'usure du temps pour peu qu'ils soient bien protégés de l'eau (remontées capillaires et pluie).

Aujourd'hui, le développement de la construction en terre crue est limité par des difficultés techniques restreignant son utilisation à grande échelle. Le principal verrou technologique provient de la faible productivité des méthodes de mise en œuvre existantes, engendrant des coûts de revient élevés (de 350 à 750 €/m² environ selon l'entreprise Caracol avec la technique du pisé, où la terre est compactée couche par couche dans des coffrages à l'état humide, contre 150 €/m² pour un mur en béton de ciment banché selon la société Sletec). En effet les méthodes traditionnelles¹ impliquent une mise en œuvre par compaction d'un mélange à l'état plastique ou semi-humide,

¹ On peut distinguer parmi ces techniques deux grandes familles en fonction de la consistance à la mise en œuvre (MOEVUS ET AL. 2013) : terre moulée (mise en forme à l'état plastique puis séchage : adobe, bauge, mortier, enduit) et terre compactée (compaction statique ou dynamique d'une terre humide non saturée, contenant de l'air : pisé, BTC).

contenant une faible quantité d'eau. Un autre verrou est lié à la grande diversité du matériau terre, qui rend difficile toute normalisation du procédé.

Objectifs de la thèse

Une façon de promouvoir l'usage de la terre serait d'adapter le matériau aux techniques de construction actuelles utilisées pour les bétons de ciment. Ces derniers bénéficient en effet de méthodes de mise en œuvre normalisées et très productives. Typiquement, un mur ou voile de béton banché est mis en œuvre par coulage dans un coffrage (ou banches) et peut être décoffré en moins de 24h grâce à la prise hydraulique du ciment. Dans cette perspective, ce travail de thèse a eu pour objectif de développer un béton de terre permettant une mise en œuvre analogue à celle des bétons de ciment. Un tel matériau devra présenter les caractéristiques suivantes, qui constituent des difficultés techniques à surmonter :

- Une **consistance fluide** afin de pouvoir être mis en œuvre par coulage ou pompage. La teneur en eau devra être la plus faible possible pour limiter la fissuration au séchage. Le **maintien d'ouvrabilité** (temps durant lequel il peut être mis en œuvre) devra atteindre plusieurs dizaines de minutes (il est généralement de une à quatre heures dans le cas des bétons de ciment selon la distance de la centrale à béton) ;
- Une **solidification** contrôlée dans le temps (idéalement un ou deux jours, voire une semaine maximum) qui soit suffisante pour pouvoir décoffrer en quelques dizaines d'heures, sans attendre le séchage. Pour un mur de 3 m de haut, la résistance en compression minimale doit atteindre 0,07 MPa (sans coefficient de sécurité, et en prenant une densité de 2,3) ;

Dans une optique de normalisation, la solution développée devra être adaptable aux différents types de terres utilisables dans la construction en terre, malgré leur grande variabilité de comportement.

Le principe des bétons de terre (ou bétons d'argiles) a déjà été exposé et développé dans des travaux antérieurs (MOEVUS ET AL. 2013, MOEVUS ET AL. 2015, OUELLET-PLAMONDON & HABERT 2016). Ces derniers ont pu répondre à la première difficulté technique grâce à l'usage de dispersants, additifs courants dans les domaines de l'industrie céramique permettant de fluidifier des dispersions. La deuxième difficulté s'est avérée nettement plus problématique. A notre connaissance, la solidification rapide des bétons de terre n'est aujourd'hui possible que par adjonction de ciment (MOEVUS ET AL. 2013, LEFEBVRE 2012). Celui-ci permet de conférer une résistance suffisante à la terre pour permettre le décoffrage sans attendre son séchage. Cette solution limite cependant grandement les avantages environnementaux liés à l'usage de la terre. La solidification contrôlée dans le temps du béton de terre liquide sans ajout de liant hydraulique reste ainsi l'innovation majeure à apporter, et fait donc l'objet de ce travail de recherche.

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein des laboratoires MATEIS (Matériaux, Ingénierie et Sciences, UMR CNRS 5510) et IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR CNRS 5223) de l'INSA de Lyon. Il a été soutenu par une Allocation Doctorale de Recherche de la région Rhône Alpes (ARC 2013-0077 13-009672-01).

Le présent mémoire s'articule autour de cinq chapitres.

- Dans le premier, nous présentons le matériau terre et les stratégies dont nous nous sommes inspirés pour induire une transition liquide-solide sans attendre son séchage. Un état de l'art des approches développées dans le cadre de la mise en forme de céramiques techniques a été réalisé dans ce cadre. Il a permis la sélection de deux solutions potentielles transférables aux bétons de terre, à base de polymères présentant des capacités de gélification ou de précipitation sous l'action de cations métalliques : l'acide polyacrylique (PAA) et l'alginate.

- Le second chapitre présente les détails relatifs aux matériaux et méthodes expérimentales.
- Le troisième est consacré à l'étude expérimentale des polymères sélectionnés d'après l'état de l'art. Leurs potentialités en milieu aqueux (et en l'absence de terre) ont été évaluées en présence de cations Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le polymère nous paraissant le plus approprié a été testé en présence de terre tamisée. Ceci a permis de valider l'utilisation de l'alginate dans la suite de l'étude. Plusieurs lots de ce polymère ont été commandés puis caractérisés afin d'évaluer l'effet de leurs caractéristiques sur les matériaux élaborés ultérieurement.
- Dans le quatrième chapitre, un matériau de construction gélifiant à base de fines argilo-calcaires² (FAC), de sable et d'alginate est développé à l'échelle du laboratoire. Dans un **premier** temps, les potentialités du polymère pour donner lieu à une gélification contrôlée du matériau ont été évaluées sur des éprouvettes de mortier (constituées d'une suspension de terre concentrée et de sable). L'efficacité de la gélification induite par le polymère a été évaluée par compression uniaxiale, et un plan d'expériences a été mis en place pour optimiser la formulation. Dans un **deuxième** temps, un test permettant d'évaluer le temps d'ouvrabilité sur liant a été développé. Utilisé en complément d'un test permettant d'estimer la résistance mécanique, il a permis de quantifier les effets combinés de deux additifs de la formulation sur ces deux propriétés du matériau, et d'établir un abaque aidant à la formulation. Des analyses chimiques ont également été réalisées pour déterminer la quantité de cations libérés et établir une corrélation avec les résistances obtenues. **Enfin** l'effet de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau formulé est présenté. La résistance du matériau sec et les performances hygrothermiques ont pu être comparées avec un matériau de référence sans alginate.
- Enfin, le cinquième chapitre explore la faisabilité du procédé développé sur d'autres terres puis à l'échelle du béton proprement dite.

² Les FAC sont un sous-produit de l'industrie de production de granulats, constituées des fines particules résultant de l'étape de lavage. Elles sont riches en calcite et constituent ainsi une source interne d'ions calcium pour la gélification de l'alginate.

Chapitre I – Etat de l’art

I – Fluidification et solidification du matériau terre	7
1) Le matériau terre	7
2) Fluidification de la terre.....	9
3) Solidification de la terre.....	10
II – Approches permettant la solidification de dispersions de charges inorganiques.....	11
1) Introduction : approches existantes dans le domaine des céramiques techniques	11
1.1) Les céramiques techniques.....	11
1.2) Approches potentiellement transférables aux bétons de terre	12
2) Le Direct Coagulation Casting (<i>DCC</i>).....	13
2.1) <i>DCC</i> sans action sur le dispersant	13
2.1.1. Principe général.....	14
2.1.2. Utilisation du couple urée/uréase	15
2.1.3. Utilisation d’ions calcium.....	16
2.2) <i>DCC</i> par action sur le dispersant	17
2.2.1. A base de dispersants polymère sensibles à la température	17
2.2.2. A base d’une compétition avec d’autres adsorbants	18
2.2.3. A base d’acide polyacrylique et de MgO	18
3) Le <i>Gelcasting</i>	19
3.1) Définition d’un gel polymère	19
3.2) <i>Gelcasting</i> par formation d’hydrogels chimiques.....	21
3.3) <i>Gelcasting</i> par formation d’hydrogels physiques	23
4) Récapitulatif des stratégies les plus adaptées aux bétons de terre	26
III – Les systèmes polyélectrolytes – cations multivalents.....	28
1) Les polyélectrolytes anioniques.....	28
1.1) Définition	28
1.2) Interactions avec les ions multivalents.....	28
1.2.1. Diagrammes de phases : précipitation et gélification	29
1.2.2. Influence de NaCl	30
1.2.3. Influence du pH	31
1.2.4. Conclusion	31
2) Potentialités des acides polyacryliques (PAA)	31
2.1) Gélification en solution aqueuse	32
2.2) Détails de l’utilisation en <i>DCC</i>	33
2.3) Utilisation en odontologie	35
3) Potentialités de l’alginate	38
3.1) Présentation des alginates.....	38
3.2) Gélification en solution aqueuse	40
3.2.1. Mécanisme de gélification.....	40
3.2.2. Procédés de gélification	42
3.2.3. Conditions de gélification	43
3.2.4. Propriétés mécaniques des gels et paramètres à considérer	45
3.2.5. Stabilité du gel en présence de cations et de complexants.....	47

3.3) Détails de l’utilisation en <i>Gelcasting</i>	47
3.3.1. Gélification à l’aide d’ions Ca^{2+}	48
3.3.2. Gélification à l’aide d’ions Al^{3+} : utilisation de HADA.....	49
3.4) Utilisation dans les matériaux de construction	50
3.4.1. L’alginate dans la construction en terre	50
3.4.2. L’alginate dans les bétons de ciment.....	51
Conclusion du chapitre I	53

I – Fluidification et solidification du matériau terre

Les caractéristiques et particularités du matériau terre sont dans un premier temps rappelées. Les informations données sont principalement issues de l’état de l’art approfondi que constitue la thèse de Romain Anger (ANGER 2011). Dans un second temps, un rapide aperçu des moyens permettant actuellement de fluidifier puis conférer une transition liquide-solide au matériau terre est exposé.

1) Le matériau terre

La terre utilisée en tant que matériau de construction est essentiellement composée de matière minérale ; la terre végétale de surface plus riche en matière organique n’est pas utilisée. Cette phase minérale est constituée de grains de différentes tailles qui sont classés selon la terminologie suivante : cailloux, graviers, sables, silts et argiles (Figure 1). Les argiles au sens granulométrique du terme sont en réalité un mélange d’oxydes (de fer, d’aluminium et de silicium) et d’argiles au sens minéralogique du terme. Ces derniers sont des phyllosilicates, des cristaux contenant de la silice associée à du fer, de l’aluminium et du magnésium et présentant une structure en feuillets superposés. Les argiles constituent la phase liante du matériau terre, notamment grâce aux ponts capillaires pouvant se développer entre ces particules du fait de leurs dimensions micrométriques et de leur morphologie (GELARD ET AL. 2007) (cf. Figure 2 et Figure 3).

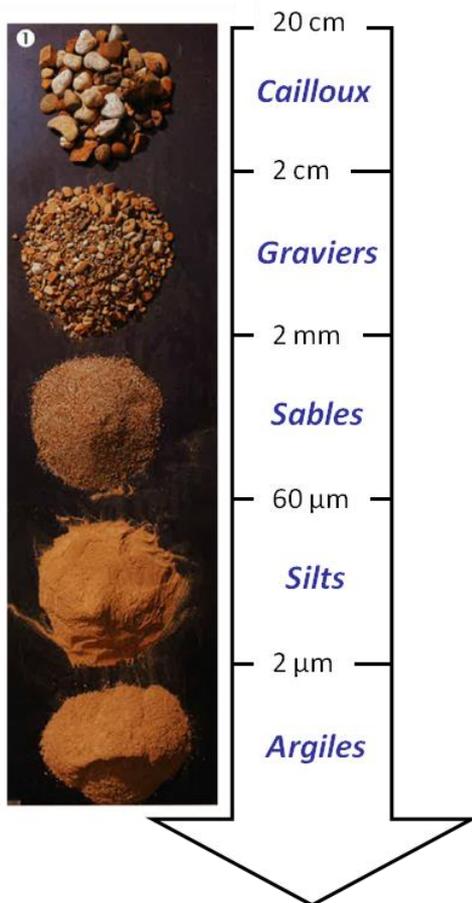


Figure 1 : Classification granulométrique des constituants de la terre. Photo issue de (ANGER & FONTAINE 2009)

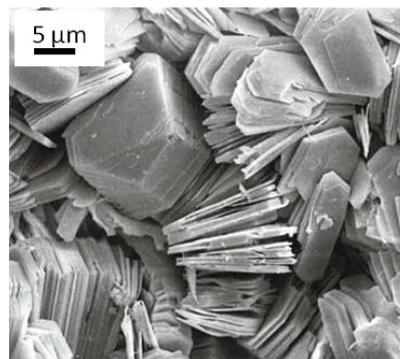


Figure 2 : Particules d’argiles observées au microscope électronique à balayage (ANGER & FONTAINE 2009)

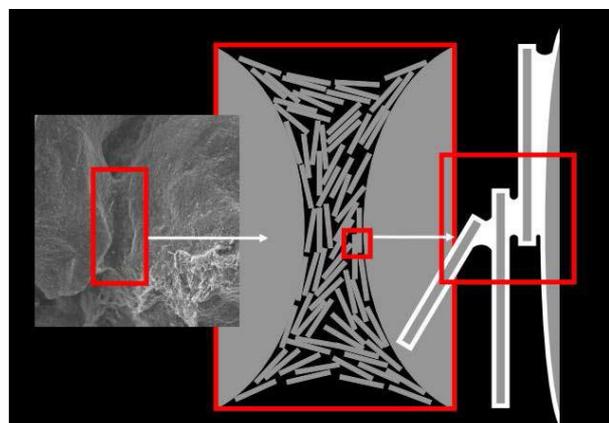


Figure 3 : Pont argileux entre deux grains de sable (ANGER & FONTAINE 2009, adaptée de GELARD ET AL. 2007)

Dans l’eau, les argiles forment des dispersions colloïdales. Leurs dimensions étant très faibles (du nm à quelques μm), les interfaces solide-liquide sont très importantes (de quelques dizaines à quelques centaines de m^2/g selon la nature des argiles). Les interactions entre ces interfaces conditionnent les propriétés de la dispersion. En effet, les particules peuvent donner lieu à une dispersion stable si les forces de répulsion entre elles sont prédominantes, ou peuvent flocculer sous forme d’agrégats (de taille micro à macroscopique) dans le cas contraire. Ces derniers augmentent la viscosité du mélange ainsi que son seuil d’écoulement³ en piégeant de l’eau qui n’est ainsi plus disponible pour fluidifier la dispersion (cf. Figure 4). A taux de matière sèche donné, il est ainsi possible de passer d’un état plastique à un état liquide et vice-versa en modifiant les interactions entre interfaces. Ces dernières dépendent des conditions physico-chimiques du milieu.

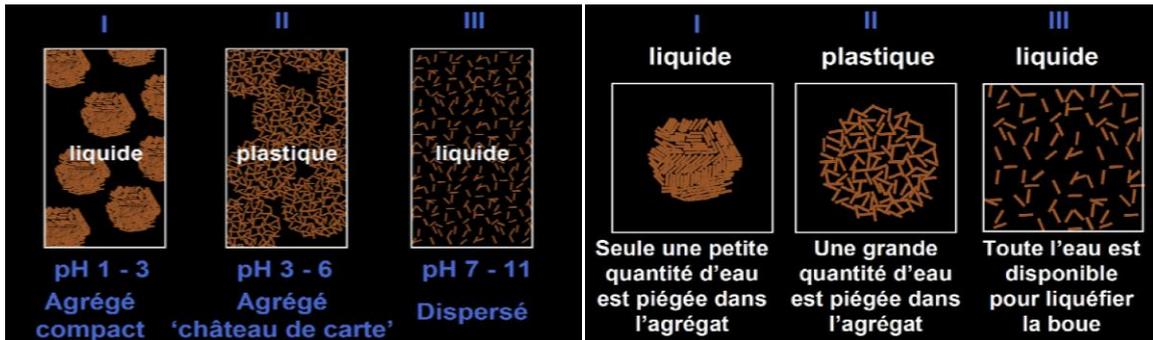


Figure 4 : Effet du pH sur l’organisation spatiale des argiles et leur implication sur la fluidité de la dispersion. Le pH est seulement donné à titre indicatif (ANGER 2011)

Dans l’eau, les argiles présentent en effet des charges de surface. Il est admis que les faces des plaquettes présentent essentiellement des charges négatives permanentes. Les bords présentent quant à eux des charges variables (à l’instar des oxydes), qui sont fonction des conditions physico-chimiques du milieu et notamment du pH et de la force ionique. Lorsque les bords sont chargés positivement, une attraction bords-faces peut ainsi donner lieu à un état agrégé « en château de cartes ». La Figure 4 illustre différents arrangements microscopiques impactant directement le comportement macroscopique observé. Le phénomène se produisant à pH très acide est dû à la forte concentration en électrolyte associée à une dissolution des argiles libérant des cations trivalents, qui écrantent les interactions électrostatiques. La Figure 5 illustre également l’effet de la force ionique.

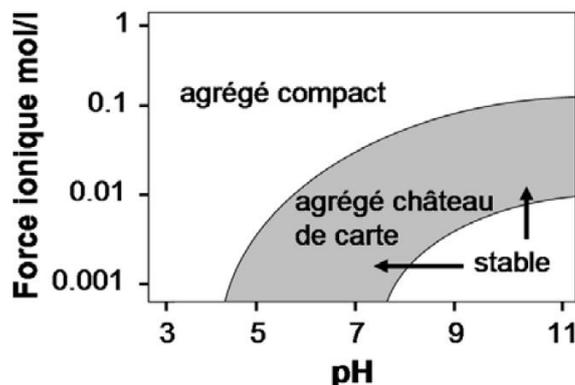


Figure 5 : Représentation schématique de la transition liquide-solide d’une dispersion d’argile en fonction du pH et de la force ionique. La dispersion peut passer d’un état stable à agrégé en modifiant le pH ou la force ionique (ANGER 2011)

³ Seuil de contrainte à partir duquel l’écoulement peut se produire. Il peut être négligeable pour de faibles taux de particules, et augmente à mesure que la teneur en eau diminue et qu’on se rapproche de l’état plastique. L’observation de ce seuil dépend des conditions expérimentales et notamment de l’échelle de temps à laquelle le matériau est sollicité.

2) Fluidification de la terre

Les méthodes traditionnelles de construction en terre crue reposent sur la mise en œuvre du matériau terre à l’état humide ou plastique. Apporter davantage d’eau pour atteindre un état liquide mène à plusieurs écueils : temps de séchage plus long, et retrait et fissuration au séchage réduisant les propriétés mécaniques du matériau sec. Afin de mettre en œuvre un béton d’argiles, il est ainsi important de pouvoir améliorer sa fluidité à taux de matière sèche égal. La maîtrise du pH et de la force ionique pour obtenir une dispersion stable n’est pas forcément simple dans le cas de suspensions concentrées de terre (surtout pour une utilisation en grande quantité comme c’est le cas dans la construction). De plus, d’autres solutions peuvent permettre une stabilisation plus efficace et ont notamment été étudiées dans les travaux de LANDROU ET AL. 2016, MOEVUS ET AL. 2013 et MOEVUS ET AL. 2015. Ces derniers montrent que les technologies des dispersants issus de l’industrie céramique ou des superplastifiants utilisés dans la construction en ciment peuvent être transférées aux dispersions d’argiles. Les dispersants sont des espèces chimiques ayant la capacité de s’adsorber à la surface des particules (forces de van der Waals, interactions électrostatiques, etc.). Leur adsorption permet d’éviter la floculation en augmentant les forces de répulsion entre particules. Deux modes d’action existent et sont illustrés sur la Figure 6 : la **répulsion électrostatique** et la **répulsion stérique**.

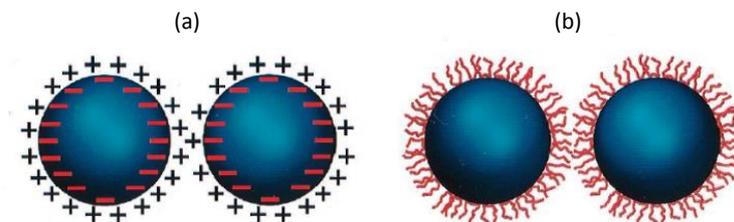


Figure 6 : Représentation (a) d’un dispersant électrostatique et (b) stérique (LEWIS 2000)

Dans le cas de la **répulsion électrostatique**, le dispersant inverse (ou renforce) les charges des surfaces sur lesquelles il s’adsorbe. De plus, ces dispersants sont généralement de bons complexants de cations multivalents, empêchant leur effet floculant. On retrouve dans cette catégorie des sels inorganiques tels que les silicates de sodium *Na-Sil* (Na_2SiO_3) (LANDROU ET AL. 2016) et l’hexamétaphosphate de sodium *Na-HMP* ($(\text{NaPO}_3)_6$) (LANDROU ET AL. 2016, MOEVUS ET AL. 2013, MOEVUS ET AL. 2015), ou bien des acides organiques présents dans des fruits, légumes, végétaux ou racines de plantes, comme les lactates, tartrates, citrates, tannates, oxalates ou benzoates (ANGER 2011).

Dans le cas de la **répulsion stérique**, des polymères sont utilisés pour s’adsorber sur les bords des argiles. Ces longues chaînes carbonées créent un encombrement stérique en surface des particules permettant de limiter leur rapprochement ; les forces de van der Waals ne peuvent agir, empêchant la floculation.

Une **répulsion électrosterique**, combinant les deux effets, est également possible. Elle est notamment obtenue à l’aide de polyélectrolytes anioniques, des polymères portant des charges négatives le long de leur chaîne. Les charges négatives sont issues de groupes ionisables comme les acides carboxyliques ou sulfoniques dont le degré d’ionisation augmente avec le pH (LEWIS 2000). L’acide polyacrylique (*PAA*) appartient à cette catégorie de dispersants et a aussi été utilisé dans les études de MOEVUS ET AL. 2013 et MOEVUS ET AL. 2015.

Grâce à l’ajout de dispersants (*PAA*), MOEVUS ET AL. 2015 sont parvenus à doubler la résistance en compression de mortiers⁴ de terre. Selon eux, en plus de limiter la fissuration au séchage (en réduisant la demande en eau), le dispersant permet également un arrangement plus compact des argiles, conférant une augmentation conséquente de la résistance du matériau. Dans le cas du projet

⁴ Constitués de sable et de terre tamisée à 100 μm

BAE (Béton d’argile Environnemental, [MOEVUS ET AL. 2013](#)), un béton de terre stabilisé au ciment a été formulé en combinant l’optimisation de l’empilement granulaire telle qu’elle est pratiquée dans les bétons de ciment à l’utilisation d’un dispersant permettant de défloculer la phase liante (argileuse). Ceci a permis une mise en œuvre comparable à celle des bétons banchés classiques grâce aux mêmes outils que ceux employés dans l’industrie du ciment (malaxeur, coffrages, aiguille vibrante).

3) Solidification de la terre

La prise du ciment n’est pas un séchage de la pâte après ajout de l’eau ; il s’agit d’un ensemble de réactions chimiques d’hydratation permettant le passage de la pâte de ciment (ciment additionné d’eau) de l’état liquide à l’état solide. Au contraire du ciment, la terre ne présente pas de prise hydraulique et la solidification d’un mélange de terre et d’eau n’est possible que par séchage. Si ceci peut autoriser la réalisation d’ouvrages horizontaux tels que le coulage d’une dalle, le temps de séchage d’un mur massif coulé dans un coffrage apparaît nettement plus problématique, puisqu’il se comptera en semaines. Des constructions en terre coulée commencent d’ores et déjà à voir le jour, mais elles ne sont rendues possibles à notre connaissance que par l’ajout de ciment ou de chaux ([MOEVUS ET AL. 2013](#), [LEFEBVRE 2012](#), [OUELLET-PLAMONDON & HABERT 2016](#)). Un tel ajout de stabilisants hydrauliques, même modéré (4 %wt dans le cas de [MOEVUS ET AL. 2013](#)) ne constitue pas une solution optimale puisque le contenu énergétique du matériau est alors considérablement augmenté ([VENKATARAMA REDDY & PRASANNA KUMAR 2010](#)). Ce type de stabilisation nuit ainsi à l’aspect très écologique du matériau terre ainsi qu’à d’autres avantages spécifiques en limitant son recyclage ([BUI ET AL. 2009](#)), en augmentant le prix du matériau, et en diminuant ses propriétés de régulation de l’humidité ([MOREL ET AL. 2013](#), [ARRIGONI ET AL. 2017](#)).

La solidification contrôlée dans le temps du béton de terre liquide sans ajout de liants hydrauliques reste ainsi l’innovation majeure à apporter, et fait donc l’objet de ce travail de recherche. Nous cherchons en quelque sorte à inventer la "prise" de l’argile, lui permettant de se solidifier sans attendre son séchage pour pouvoir être rapidement décoffré. De récents travaux ([LANDROU ET AL. 2016](#)) montrent que les recherches sur l’émergence de telles alternatives sont en plein essor. Dans leur cas, l’action est portée sur l’élimination progressive du dispersant afin d’annuler son effet et de floculer de nouveau les argiles une fois le béton coulé.

II – Approches permettant la solidification de dispersions de charges inorganiques

Dans le domaine des céramiques techniques, certains procédés de mise en forme sont basés sur la solidification contrôlée de dispersions de charges inorganiques après coulage dans un moule. De nombreuses études se sont intéressées aux différents moyens d’induire cette solidification et constituent une source d’inspiration importante pour l’application des bétons de terre. Nous présentons dans cette partie un état de l’art des approches potentiellement transférables aux bétons de terre.

1) Introduction : approches existantes dans le domaine des céramiques techniques

1.1) Les céramiques techniques

Par opposition aux céramiques traditionnelles faites d’argiles cuites de façon artisanale (terre cuite, faïence, grès, porcelaine), les céramiques techniques constituent une branche de la céramique qui traite des applications industrielles demandant des propriétés spécifiques : mécaniques, électriques, thermiques, magnétiques, optiques, biochimiques, etc. Ces céramiques sont constituées de particules micrométriques d’origine synthétique. Il peut s’agir d’oxydes (Ex : alumine Al_2O_3 , zircon ZrO_2), d’oxydes mixtes (Ex : titano-zirconate de plomb (PZT)), de nitrures (Ex : Si_3N_4), de carbures (Ex : SiC, WC), de borures (TiB_2) ou encore de siliciures ($MoSi_2$).

Avant cuisson ou frittage, ces céramiques peuvent être mises en forme par voie humide à partir d’une **barbotine**, une dispersion concentrée de particules céramiques dans un liquide. Ceci permet une mise en forme par coulage ou injection. Le **cru** est la pièce obtenue après démoulage, qui pourra alors être séchée puis frittée. Les procédés visant à solidifier la barbotine après coulage afin de pouvoir rapidement démouler le cru sont désignés sous le nom de "**Colloidal forming**" (ou *mise en forme colloïdale*) (YU ET AL. 2011, YANG ET AL. 2011). Il existe plusieurs approches permettant d’obtenir un cru suffisamment résistant pour permettre sa manipulation sans risque de déformation. Celles-ci peuvent s’appuyer sur l’élimination du fluide interstitiel par filtration ou évaporation, sur une densification par sédimentation ou centrifugation des particules, ou encore sur la gélification du mélange. Cette dernière approche pourrait être transférable aux bétons d’argiles. En plus de permettre de démouler des crus de forme complexe, ces procédés limitent les hétérogénéités et minimisent les gradients de densité (TERVOORT ET AL. 2005).

La mise en œuvre s’effectue en deux temps et dans des conditions semblables à celles que nous recherchons :

- 1) Une barbotine à taux de matière sèche élevé (environ 50 %_{vol}) est coulée en se plaçant dans des conditions de dispersion optimales (viscosité et seuil d’écoulement minimaux) ;
- 2) Une fois le moulage achevé, la solidification contrôlée de la dispersion permet son démoulage rapide.

La Figure 7 illustre ces différentes étapes.

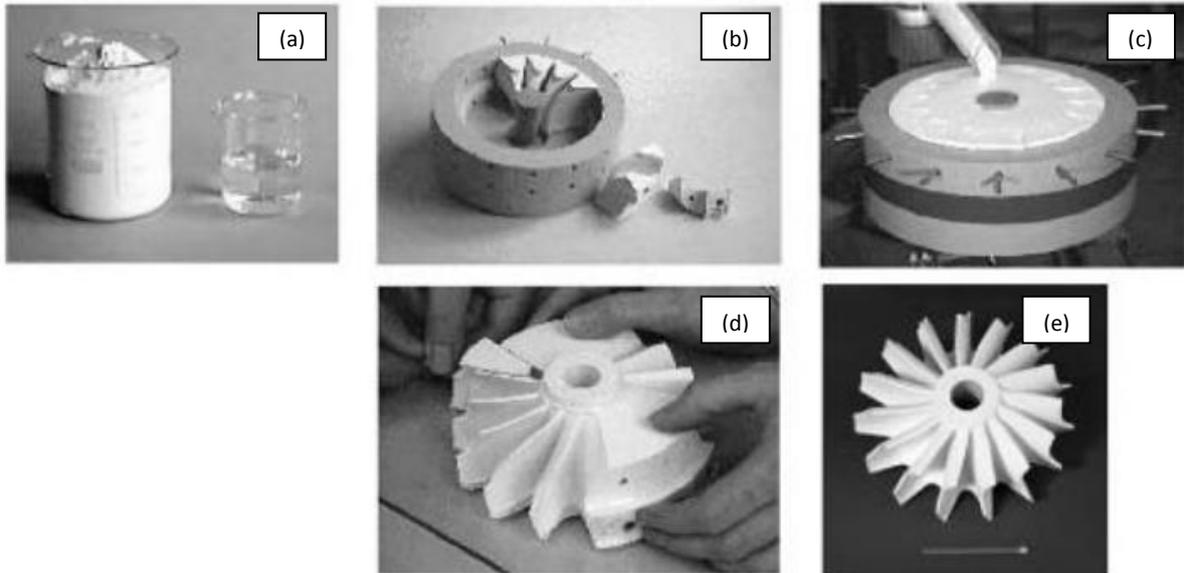


Figure 7 : Mise en forme d'un cru céramique à forme complexe par *Direct Coagulation Casting* (méthode définie plus bas) : (a) matières premières utilisées ; (b) moule, (c) coulage de la dispersion concentrée ; (d) démoulage du cru humide consolidé, pour aboutir au (e) turbo-rotor fritté (BALZER & GAUCKLER 2003)

Ces systèmes présentent les particularités suivantes par rapport à l’application des bétons de terre :

- Les dispersions de particules céramiques ont une composition contrôlée, au contraire de la terre qui est un matériau naturel dont les constituants présentent une grande diversité tant dans leur nature (différentes sortes d’argiles et autres minéraux) que dans leurs proportions d’une terre à une autre ;
- Ils sont constitués de particules nano ou micrométriques exclusivement, alors que les bétons de terre comprennent également du sable et des granulats ;
- Les pièces réalisées sont de faibles dimensions par rapport à des murs en terre. Des résistances suffisantes dans le cadre de ces études ne le seront pas forcément à l’échelle d’un mur. Ces faibles dimensions autorisent également certaines actions lors du procédé ; une étape de broyage de la barbotine a souvent lieu pour casser efficacement les agglomérats et obtenir une barbotine homogène à taux de charges élevé. Une étape de dégazage permet également de limiter les porosités. Enfin il est possible d’avoir recours à une variation de température pour amorcer la gélification.

Il est pertinent de s’inspirer de tels systèmes dans la mesure où la problématique traitée est similaire à la nôtre : il s’agit **d’induire la solidification de dispersions concentrées de particules inorganiques**. Dans le cas des bétons de terre en effet, c’est la phase liante du matériau, qui désigne la phase la plus fine (particules de tailles micrométriques ou inférieures) contenant les argiles, qui est responsable de la cohésion du béton. C’est donc à cette dernière précisément que nous cherchons à conférer une transition liquide-solide contrôlée.

1.2.) Approches potentiellement transférables aux bétons de terre

Dans le cadre du *Colloidal forming*, certaines approches ne sont clairement pas transférables à nos conditions de mise en œuvre ; par exemple, le "*freeze casting*" consiste à figer la dispersion en la congelant, puis à retirer l’eau par lyophilisation. Les approches les plus intéressantes et potentiellement transférables aux bétons de terre sont celles faisant appel à une gélification de la barbotine pour induire sa consolidation. Le terme de gélification désigne ici la transition d’un état

liquide (sol) à un état solide (gel) se produisant sans éliminer le milieu de dispersion (par évaporation ou d’autres procédés) (LEWIS 2000). Ceci se produit via la formation d’un réseau tridimensionnel au sein de la dispersion, permettant de la figer. Il existe essentiellement trois approches permettant cela :

- 1) la **coagulation physique** des particules de la dispersion entre elles (*DCC*) ;
- 2) la formation d’un **gel de polymère** au sein du liquide de dispersion afin de figer ce dernier (*Gelcasting*) ;
- 3) la **coagulation par pontage** (*bridging flocculation*) des particules de la dispersion, à l’aide de longues chaînes polymère s’adsorbant simultanément à la surface de plusieurs particules.

Dans la suite du rapport, le **terme générique de gélification** est utilisé pour désigner toute transition liquide – solide de la dispersion, sans distinction de l’approche employée. Lorsque nous parlerons d’une approche particulière, ceci sera précisé dans le texte (il sera fait mention de gélification de polymères ou bien de coagulation de la dispersion par exemple).

La première approche se retrouve principalement sous la dénomination de **Direct Coagulation Casting (DCC)**, et la deuxième sous le terme générique de **Gelcasting**. La troisième est peu évoquée dans la littérature et lorsqu’elle l’est, il s’agit plutôt d’un mécanisme secondaire dans le cadre du *DCC*. Notons que ces trois mécanismes de gélification peuvent bien sûr agir de façon simultanée. Par exemple, **STUDART ET AL. 2002** ont utilisé un polymère gélifiant (l’alginate) qui, aux concentrations employées dans leurs dispersions céramiques, ne gélifierait pas en solution aqueuse sans présence des charges inorganiques. Ces dernières sont donc susceptibles de prendre part à la formation du réseau tridimensionnel. Elles aussi pourraient donc jouer le rôle de nœuds de réticulation du réseau, impliquant un phénomène d’adsorption des polymères sur ces dernières ce qui rappelle le phénomène de coagulation par pontage.

D’autres dénominations de méthodes s’appuyant sur cette même approche de gélification existent. Elles peuvent faire référence aux conditions de mise en œuvre (comme une augmentation de température) ou à la méthode employée (comme le moulage par injection). Pour plus de clarté, nous retiendrons le **DCC** et le **Gelcasting** comme principaux représentants de la consolidation par gélification. La bibliographie sur le sujet a cependant été traitée de façon à inclure tout type de procédé inspiré de ces approches par gélification, quelles que soient les dénominations employées dans les travaux existants.

Dans la suite de l’exposé, nous présentons en détail les travaux se rapportant aux procédés de *DCC* et de *Gelcasting*. Ils sont tous relatifs au domaine des céramiques techniques, et ont porté sur des dispersions d’alumine pour la plupart. Lorsque des particules de nature différente sont utilisées, ceci est toujours indiqué.

2) Le Direct Coagulation Casting (DCC)

Les crus obtenus avec cette méthode présentent généralement des propriétés mécaniques moindres que ceux obtenus en *Gelcasting*, mais permettent une solidification de la dispersion avec beaucoup moins d’apports en composés organiques susceptibles de devoir être éliminés par la suite (dans le cas des céramiques techniques). De plus, la solidification par *DCC* ne présente pas de problématique de perte d’ouvrabilité comme cela peut être le cas en *Gelcasting*, où une faible augmentation de la concentration en polymère peut avoir un impact important sur la viscosité de la barbotine.

2.1) DCC sans action sur le dispersant

2.1.1. Principe général

Le procédé du *Direct Coagulation Casting* a été développé par Gauckler et al. (GAUCKLER ET AL. 1999, BALZER & GAUCKLER 2003). La solidification de la barbotine est obtenue par coagulation de la dispersion, occasionnée par la modification des interactions électrostatiques entre les particules céramique⁵. Dans l’eau, les surfaces des oxydes métalliques présentent des charges électrostatiques positives ou négatives. Ces dernières dépendent du pH du milieu :



où M désigne l’espèce métallique considérée. Le pH conditionne ainsi la charge de surface, et le PIE (point isoélectrique) désigne le pH auquel celle-ci est globalement neutre (autant de sites positifs que négatifs sur la surface). Lorsque $\text{pH} < \text{PIE}$, la surface est positive et lorsque $\text{pH} > \text{PIE}$ elle devient négative. Des espèces adsorbées à la surface des particules, comme les dispersants, peuvent décaler le PIE. La présence de charges à l’interface attire les ions de charge opposée (ou contre-ions). Ces derniers forment un "nuage" diffus autour de la particule, appelé double-couche électrique. Son épaisseur détermine l’intensité des forces répulsives entre particules (en l’absence de dispersant stérique), et dépend de la concentration et de la valence des ions en solution. Une augmentation de la concentration ionique ou la présence d’ions de valence plus élevée augmente la force ionique du milieu et diminue ainsi l’épaisseur de la double-couche. Selon la théorie DLVO (*Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek*), la résultante des forces interparticulaires est la somme des forces attractives de van der Waals (vdW) et de la répulsion électrostatique due à la double-couche électrique. La Figure 8 illustre l’évolution de l’énergie d’interaction en fonction de la distance entre deux particules. En fonction de la nature des particules, de la présence ou non d’espèces adsorbées, et des conditions physico-chimiques, une barrière énergétique (entre les minimums primaire et secondaire sur la Figure 8) peut être présente. Une barrière élevée empêche les particules de se rapprocher, menant à une dispersion stabilisée. Si elle est trop faible, les particules peuvent entrer en contact et atteindre le minimum primaire (coagulation).

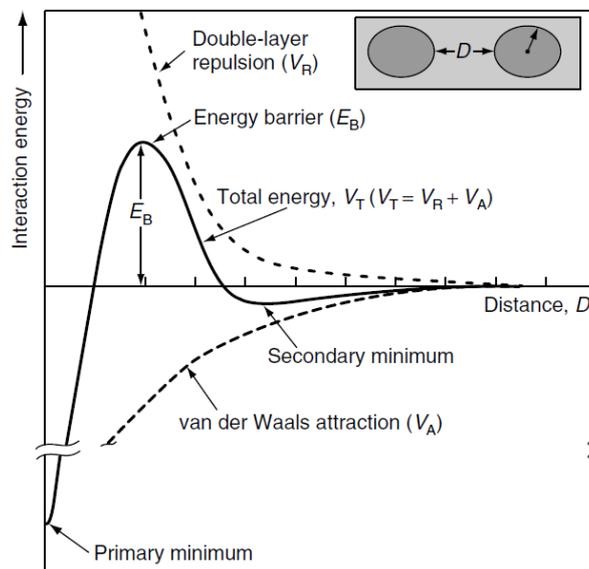


Figure 8 : Evolution des potentiels d’interaction en fonction de la distance entre deux particules selon la théorie DLVO. D’après BERGSTRÖM 2001

Afin d’obtenir la coagulation d’une dispersion, il y a ainsi deux façons de rendre les interactions attractives prépondérantes. La première est de décaler le pH pour atteindre le PIE, afin de tendre à l’annulation des charges de surface des particules. La deuxième est d’augmenter la force ionique

⁵ Une revue claire et succincte de ces interactions est donnée dans SIGMUND ET AL. 2000

pour compresser la double-couche électrique. Ces deux méthodes sont respectivement désignées par la méthode du ΔpH et la méthode du ΔI .

Pour mener à une coagulation homogène, il est nécessaire que les agents modifiant le pH ou la force ionique soient répartis de façon homogène dans la dispersion. Une façon courante de réaliser cela est de produire ces agents "in situ", par des réactions contrôlées dans le temps. Il existe en particulier deux familles de réactions capables d’induire un changement de pH progressif (exemples donnés en Figure 9) :

- celles activées thermiquement, en particulier les hydrolyses ;
- celles catalysées par des enzymes.

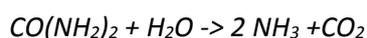
Puisque presque toutes ces réactions produisent également des ions, elles augmentent la force ionique en même temps qu’elles modifient le pH.

Reactions	pH shift	Salt increase at pH
Autocatalytic Reactions		
Hydrolysis of urea (60°C)	3 → 8	
Hydrolysis of hexamethylene tetramine (60°C)	3 → 8	
Hydrolysis of formamide ($T > 60^\circ\text{C}$)	3 → 7 or 12 → 7	
Hydrolysis of esters	11 → 7	
Hydrolysis of lactones	9 → 4	
Hydrolysis of urea (60°C)		8–9
Dissolution of zinc hydroxide by gluconic acid		6–7
Enzyme-catalyzed reactions		
Hydrolysis of urea by urease	4 → 9 or 12 → 9	
Hydrolysis of amides by amidase	3 → 7 or 11 → 7	
Hydrolysis of esters by esterase	10 → 5	
Oxidation of glucose by glucose oxidase	10 → 4	
Hydrolysis of urea by urease		8–9
Hydrolysis of amides by amidase		3 → 7 or 11 → 7

Figure 9 : Réactions chimiques permettant de modifier le pH ou d’augmenter la force ionique de dispersions concentrées. Les chiffres indiquent les valeurs de pH initiales et finales. D’après SIGMUND ET AL. 2000

2.1.2. Utilisation du couple urée/uréase

L’hydrolyse de l’urée, catalysée par l’enzyme uréase, est à l’origine de la méthode *DCC* telle qu’elle a été développée par Gauckler et al. (GAUCKLER ET AL. 1999). Elle met en jeu la réaction chimique suivante :



Elle peut être utilisée aussi bien pour sa capacité à tamponner le milieu à pH 9 (*DCC par ΔpH*) que pour l’augmentation de force ionique qu’elle peut provoquer (*DCC par ΔI*). Ces deux utilisations ont été développées et comparées dans les études de BALZER ET AL. 1999 et BALZER & GAUCKLER 2003 portant sur des dispersions d’alumine. Mentionnons que le procédé a été appliqué à d’autres céramiques comme les carbures de silicium (SI ET AL. 1999) et les nitrures de silicium (JUNG ET AL. 2003).

Le *DCC par ΔpH* a été appliqué à des dispersions d’alumine stabilisées à pH 4 grâce à un ajout d’acide (sans dispersant). La décomposition de l’urée permet dans ce cas de décaler le pH à 9, menant à la coagulation des particules d’alumine dont le PIE est proche de 9 (cf. Figure 10 (a)). Une basse température (5°C) de la barbotine est nécessaire lors de l’ajout d’uréase. Cela permet d’inhiber son activité afin de garder une dispersion fluide pendant la mise en forme. Le moule est ensuite placé à température ambiante. La coagulation débute alors rapidement (quelques minutes) et la solidification du cru est achevée en quelques dizaines de minutes (une heure dans le cas de BALZER ET AL. 1999).

La décomposition de l’urée peut également être utilisée pour mener à une coagulation par ΔI . En effet, une dispersion d’alumine stabilisée grâce à du citrate d’ammonium dibasique voit son PIE

passer de 9 à 3,4 et le pH du milieu de dispersion est alors tamponné autour de 9. En ajoutant urée et uréase, on augmente alors la force ionique sans changer le pH (cf. Figure 10 (b)). Il faut cependant beaucoup plus d’urée et d’uréase dans ce cas (dix fois plus), et la décomposition de l’urée nécessite quelques heures à trois jours. BALZER ET AL. 1999 indiquent une résistance en compression du cru humide (compression uniaxiale sur cylindres de diamètre 20 mm et hauteur 40 à 50 mm) dix fois plus élevée dans le cas du *DCC par ΔI* , de l’ordre de 100 kPa contre 10 kPa pour le *DCC par ΔpH* . Cette différence importante n’est cependant observée qu’à condition que la fraction solide soit assez élevée (> 58 %vol).

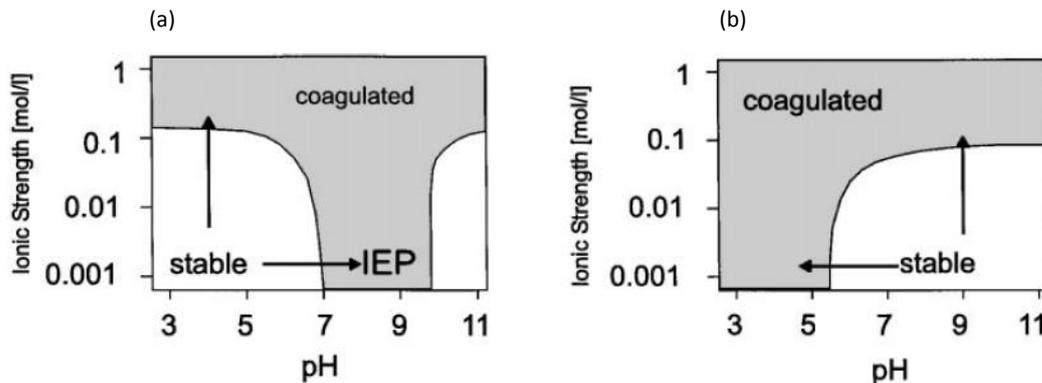


Figure 10 : Limites de stabilité pour une dispersion d’alumine (a) sans dispersant et (b) avec 0,35 % de dispersant (acide citrique) par rapport à la masse sèche de particules céramiques. Les flèches indiquent les deux stratégies pour déstabiliser la dispersion : variation du pH ou augmentation de la force ionique (GAUCKLER ET AL. 1999)

Des améliorations du système urée/uréase ont été proposées dans le cadre de son utilisation en coagulation par ΔpH . HESSELBARTH ET AL. 2001 ont amélioré les propriétés mécaniques en ajoutant des polymères gonflants en milieu alcalin (désignés par *AST*, ou « *alkali-swelling thickeners* »). Ces derniers sont des copolymères contenant des fonctions acide carboxylique. En augmentant le pH de 4,5 à 9, ils se déprotonent et se solubilisent, donnant lieu à une conformation moins compacte de la chaîne initialement repliée sur elle-même. La résistance en compression obtenue sur une dispersion d’alumine à 57 %vol atteint ainsi 175 kPa en *DCC par ΔpH* (contre 10 kPa sans *AST*). Selon les auteurs, le gonflement du polymère pourrait localement diminuer la distance interparticulaire, augmentant les forces de vdW entre particules céramiques et expliquant le gain de résistance mécanique. Toujours en *DCC par ΔpH* , TERVOORT ET AL. 2005 rapportent quant à eux l’utilisation d’acide propanoïque (CH_3-CH_2-COOH) en faible quantité (0,22 mol/L, soit 0,3 %s/s) conjointement à la décomposition de l’uréase. La résistance en compression atteint 60 kPa sur une dispersion d’alumine à 58,5 %vol, soit une amélioration d’un facteur six par rapport au cru de référence. Cette augmentation n’est pas observée lorsque le décalage de pH est obtenu par ajout de soude. Les auteurs suggèrent ainsi que cela pourrait être due au CO_2 produit par la décomposition de l’urée. Ce dernier serait mieux solubilisé grâce à la partie hydrophobe de l’acide propanoïque, et la littérature fait état du renforcement des interactions entre particules en présence de gaz dissous.

2.1.3. Utilisation d’ions calcium

XU ET AL. 2012 proposent une amélioration du *DCC par ΔI* en provoquant l’augmentation de force ionique grâce à des cations divalents plutôt que monovalents comme c’est le cas pour l’uréase. Un sel peu soluble à température ambiante, du calcium iodate, est ajouté à la barbotine. La libération des cations Ca^{2+} est obtenue par augmentation de la température entre 55 et 70°C. Les dispersions d’alumine coagulées par cette méthode sont concentrées à 50 %wt et stabilisées à l’aide de 0,3 %s/s de citrate d’ammonium tribasique. Ils parviennent à conférer une résistance en compression de l’ordre de 2 MPa contre 100 kPa pour le *DCC par ΔI* conventionnel, soit 20 fois plus élevée. Ils relèvent cependant une contraction du cru pouvant mener à des pertes d’eau allant jusqu’à 13% de

la teneur initiale. Ceci peut mener à surévaluer la résistance obtenue pour une composition donnée, puisque le cru est alors plus concentré en particules et en cations. De plus, le facteur de forme de leurs éprouvettes est faible (diamètre 25,5 mm pour une hauteur de 30mm) ce qui peut également participer à surévaluer la résistance en compression. Il n’en reste pas moins que cette méthode semble donner lieu à une bonne consolidation du cru. Ils expliquent cela par la plus grande efficacité des ions divalents par rapport aux ions monovalents dans la compression de la double-couche électrique, et évoquent également la formation de complexes de citrate de calcium qui réduirait l’efficacité du dispersant. Certains auteurs donnent une place centrale à cette action sur le dispersant dans leurs méthodes de coagulation. Ces dernières font l’objet du paragraphe suivant.

2.2) DCC par action sur le dispersant

Pour provoquer la coagulation de dispersions stabilisées à l’aide d’un dispersant, il est possible d’agir directement sur ce dernier pour le rendre inefficace. Ces approches sont présentées dans les paragraphes qui suivent. Notons que lorsque le dispersant utilisé est un polymère, des interactions polymère-polymère sont susceptibles d’avoir lieu. Cependant les dispersants polymère ont de faibles masses molaires et ne sont a priori pas la composante principale de la solidification comme c’est le cas pour le *Gelcasting*. C’est pourquoi les systèmes les utilisant sont évoqués dans cette partie sur le DCC.

2.2.1. A base de dispersants polymère sensibles à la température

Dans le cas où les dispersions sont stabilisées à l’aide d’un polymère faisant office de **dispersant stérique** (ou électrostérique), il est possible de modifier les forces interparticulaires en agissant sur les propriétés en solution du polymère. On peut en effet jouer sur la qualité du solvant en modifiant la température, le pH ou la force ionique, ce qui peut permettre de réduire l’épaisseur de la couche de polymère adsorbée ou bien la quantité de polymère adsorbée (BERGSTRÖM 2001).

BERGSTRÖM & SJÖSTRÖM 1999 exploitent notamment le changement de conformation d’un dispersant polymère occasionné lors d’un changement de température (cf. Figure 11). Un polymère amphiphile, nommé sans plus de détail "Hypermer KD3", est utilisé comme dispersant de particules d’alumine. Le pentanol étant le milieu de dispersion utilisé, la partie polaire du polymère s’adsorbe à la surface de l’alumine et son segment non polaire procure la stabilisation stérique à l’interface solide-liquide. La stabilisation est effective à une température d’environ 30°C. En refroidissant la barbotine, la partie hydrophobe présente une perte de solubilité, ce qui est caractéristique des polymères à *température critique supérieure de solution (UCST ou Upper Critical Solution Temperature)*. Ceci entraîne une diminution de l’épaisseur de la couche adsorbée, les chaînes polymère adoptant une conformation plus compacte. La répulsion stérique s’affaiblit provoquant la coagulation de la dispersion.

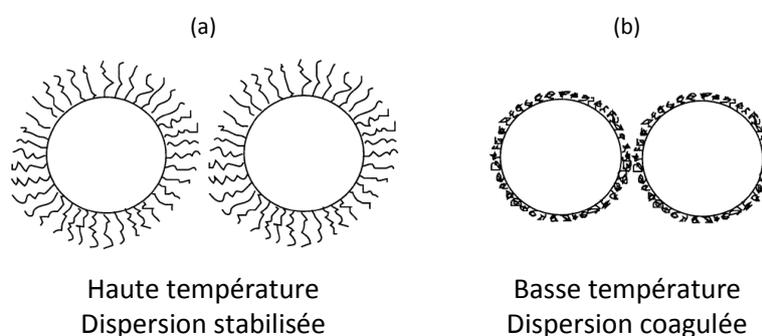


Figure 11 : Représentation schématique décrivant le mécanisme de coagulation ; (a) la partie non polaire est soluble à haute température dans le pentanol, permettant une stabilisation stérique ; (b) la partie non polaire perd en solubilité ce qui déstabilise la dispersion et permet la coagulation des particules (BERGSTRÖM & SJÖSTRÖM 1999)

2.2.2. A base d’une compétition avec d’autres adsorbants

WANG & ALDINGER 2000 et YANG & SIGMUND 2002 exploitent la compétition entre deux espèces pouvant s’adsorber à la surface des particules céramiques. Le procédé est illustré en Figure 12. Selon WANG & ALDINGER 2000, une dispersion d’alumine à 65 %vol est tout d’abord dispersée à l’aide de citrate d’ammonium tribasique. Une petite quantité de PAA ($M_w = 50.000$ g/mol) est ensuite ajoutée. Son adsorption est alors empêchée à cause de la présence du citrate déjà adsorbé. Selon les auteurs, la dissolution de l’alumine augmente en portant la température à 60°C , ce qui déplace des citrates et favorise l’adsorption du PAA. Les longues chaînes de PAA pouvant s’adsorber sur plusieurs particules, un mécanisme de coagulation par pontage est avancé (*bridging flocculation*). La consolidation de la dispersion est provoquée par une adsorption compétitive du citrate et du PAA lors de l’augmentation de température (60°C).

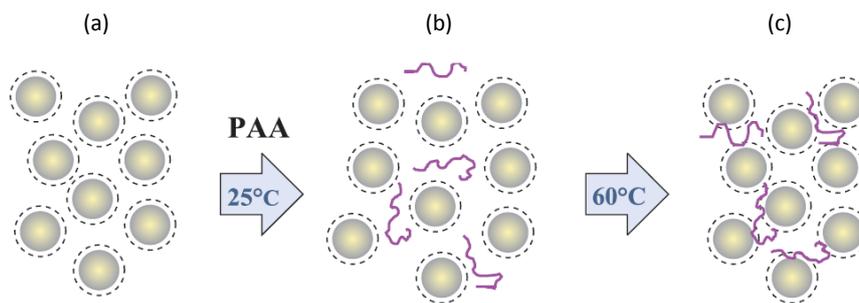


Figure 12 : Représentation schématique décrivant le mécanisme de coagulation ; (a) le citrate d’ammonium tribasique est adsorbé sur les particules d’alumine et permet la stabilisation électrostatique de la dispersion ; (b) l’adsorption du PAA est inhibée à température ambiante ; (c) coagulation par pontage des molécules de PAA à 60°C (WANG & ALDINGER 2000)

2.2.3. A base d’acide polyacrylique et de MgO

Un autre mécanisme de coagulation consiste à ajouter du MgO (*oxyde de magnésium* ou *magnésite*) à une barbotine dispersée à l’aide de PAA. Le mécanisme invoqué est avant tout la **désorption** du PAA de la surface des particules en dispersion (PRABHAKARAN, KUMBHAR, ET AL. 2008, PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008 et PRABHAKARAN, RAGHUNATH, ET AL. 2008). L’adsorption du PAA sur les particules céramiques est un équilibre thermodynamique ; une partie du PAA est adsorbée tandis que l’autre est toujours en solution. L’ajout de MgO, faiblement soluble dans l’eau, libère lentement des ions Mg^{2+} au sein du milieu de dispersion. Ces derniers interagissent avec les charges négatives du PAA (fonctions carboxylate) et forment des chélates avec le PAA non adsorbé, ce qui déplace l’équilibre d’adsorption du côté de la désorption. Celui-ci ne joue alors plus son rôle de dispersant et la dispersion est ainsi déstabilisée et coagule. D’autres mécanismes participent également à la coagulation : l’hétérocoagulation et la possible formation d’une phase liante rappelant celle recherchée dans l’approche du *Gelcasting* explicitée dans la partie suivante. Des dispersions d’alumine (50 %vol) coagulées à l’aide de cette méthode peuvent atteindre des résistances allant jusqu’à 500 kPa en compression uniaxiale (éprouvettes cylindriques de diamètre 22 mm et hauteur 45 mm) (PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008). Ce système PAA-MgO est intéressant et sera exposé en détail dans la partie III.

Les systèmes de *DCC* présentés dans cette section se sont révélés intéressants. L’idée de base a en effet pu être améliorée de nombreuses façons différentes. TERVOORT ET AL. 2005 ont obtenu une amélioration des propriétés mécaniques dans certaines conditions grâce à l’ajout d’acide propanoïque à un système alumine/urée/uréase, et très récemment XU ET AL. 2012 ont augmenté considérablement la résistance en compression en impliquant des cations divalents plutôt que monovalents en *DCC par ΔI* (qui pourrait également avoir un effet sur le dispersant (désorption) d’une façon similaire à ce qu’observent LANDROU ET AL. 2016). Parmi les méthodes de ***DCC sans action***

sur le dispersant, cette dernière apparaît ainsi comme étant la plus prometteuse. Le procédé présenté requiert néanmoins une augmentation de température pour libérer les cations en solution, ce qui n’est pas transférable sur chantier. La libération de cations par un autre moyen qu’un changement de température, comme l’utilisation de sels dont la solubilité dépend du pH, pourrait être une voie envisageable.

Le **DCC par action sur le dispersant** paraît également intéressant. Si l’usage de polymères sensibles à la température ne constitue pas ici une stratégie envisageable, le système **PAA – MgO** semble présenter un certain potentiel en permettant d’atteindre des résistances en compression compatibles avec nos objectifs. Le PAA est également un bon dispersant des terres utilisées dans le cadre de ce projet, et est l’un des dispersants utilisés couramment au laboratoire MATEIS.

3) Le Gelcasting

Cette deuxième approche consiste à induire la transition liquide-solide du milieu de dispersion lui-même pour mener à la solidification de la dispersion dans son ensemble. Ceci est obtenu soit par polymérisation de monomères, soit par gélification de polymères au sein de la dispersion. De nombreux procédés existent pour mener à la formation d’un gel ; que ce soit à l’aide d’UV, d’une augmentation de température, d’une catalyse, ou d’ajout de composés chimiques. Ils sont englobés sous le terme générique de *Gelcasting* (OMATETE ET AL. 1997). Originellement, Janney et al. (JANNEY 1990, OMATETE ET AL. 1991, YOUNG ET AL. 1991) ont utilisé la polymérisation radicalaire de monomères acrylamide (AM). Ceux-ci étant neurotoxiques, d’autres systèmes ont par la suite été développés. Ils sont basés sur l’emploi d’autres monomères à plus faible toxicité, ou bien de polymères non toxiques d’origine naturelle.

Dans cette partie, nous définissons ce qu’est un gel polymère ainsi que les différents types de gels possibles. Puis nous abordons les systèmes utilisés en *Gelcasting* dans le cadre des céramiques techniques, ainsi que leurs caractéristiques et leurs conditions de mise en œuvre, afin de dégager les systèmes les plus intéressants dans le cadre de la construction en terre.

3.1) Définition d’un gel polymère

Les gels de polymères consistent en général en un réseau tridimensionnel formé au sein d’une phase liquide continue, donnant un caractère élastique prépondérant au matériau ainsi constitué. Le terme hydrogel est employé lorsque la phase liquide est aqueuse. Ces derniers désignent ainsi un réseau de chaînes polymère initialement solubles dans l’eau et devenues insolubles après réticulation. Ils sont obtenus à partir de polymères naturels ou synthétiques et peuvent absorber et retenir une grande quantité d’eau (jusqu’à 99 %wt pour certains). Il peut s’avérer plus facile de reconnaître visuellement ce que constitue un gel que de le définir précisément. De nombreux domaines scientifiques (physique, chimie, biologie, etc.) se sont intéressés à différents types de gels, et les visions propres aux différentes disciplines ne facilitent pas la formulation d’une définition claire et précise. Ici, nous les considérons en tant que solides viscoélastiques présentant une masse molaire infinie. Les mesures rhéologiques dynamiques (c’est-à-dire en petites oscillations) permettent de caractériser la viscoélasticité et de comprendre plus précisément ce qui détermine les caractéristiques d’un gel. Elles permettent de suivre la réponse en déformation à une sollicitation en contrainte, ou l’inverse, et cela à une certaine fréquence. La réponse d’un matériau purement élastique est en phase avec la sollicitation, tandis que celle d’un matériau purement visqueux est déphasée de 90°. Les matériaux viscoélastiques se situent entre ces deux extrêmes. Leur module de rigidité complexe G^* , qui traduit leur résistance au cisaillement⁶, peut ainsi se décomposer en un module de conservation G' et un module de perte G'' . Le premier représente la réponse du matériau

⁶ Les équations correspondantes sont explicitées en chapitre II

en phase avec la déformation appliquée, et donc la part d’énergie stockée sous forme élastique. Le second reflète le caractère de « liquide visqueux » du matériau, et renvoie à la part d’énergie dissipée par frottement interne. Un matériau à dominante élastique ($G' > G''$) peut ainsi être vu comme un solide viscoélastique ; à l’inverse un matériau à dominante visqueuse ($G'' > G'$) peut être vu comme un fluide viscoélastique.

D’après KAVANAGH & ROSS-MURPHY 1998, il est alors possible de définir un gel comme un matériau constitué d’au moins deux composants, dont un liquide présent en quantité importante. Un tel matériau doit aussi montrer une réponse élastique prépondérante lors d’une mesure rhéologique dynamique. En d’autres termes, G' doit présenter un plateau prononcé sur des périodes de temps allant jusqu’à plusieurs secondes (donc pour de faibles fréquences), et G'' doit être bien inférieur à G' dans cette région. Cette définition inclut, contrairement à d’autres points de vue, les solutions qui sont assez concentrées en polymères pour donner lieu à des réseaux enchevêtrés. Ces derniers se comportent comme des gels seulement pour des échelles de temps assez faibles par rapport à la durée de vie des enchevêtrements. Mais cette durée de vie peut s’avérer élevée pour des polymères de hautes masses molaires. La Figure 13 présente l’allure de courbes de rhéologie dynamique pouvant être obtenues pour les pseudo-gels constitués par les réseaux enchevêtrés, et les gels physiques ou chimiques (définis ci-dessous). Par la suite, les réseaux enchevêtrés ne seront pas considérés.

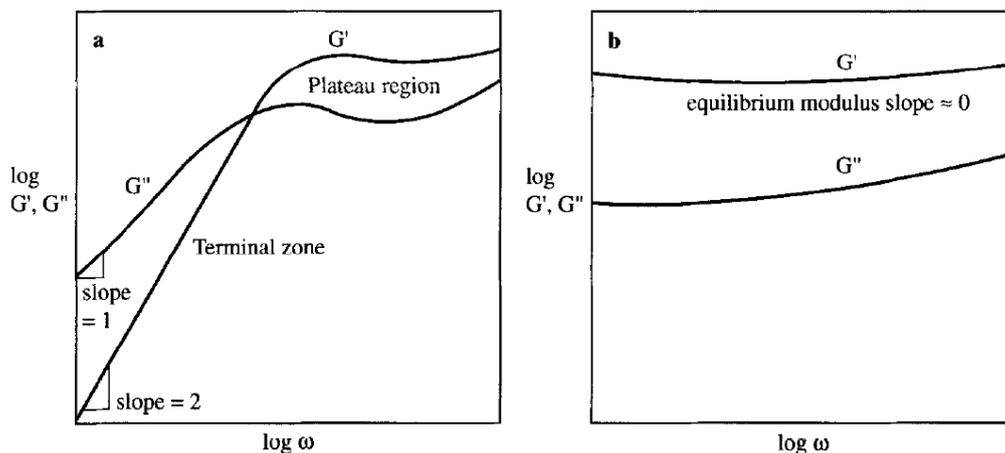


Figure 13 : Profils de rhéologie dynamique attendus pour les parties réelle (G' : module de conservation) et imaginaire (G'' : module de perte) du module de cisaillement complexe pour (a) un système à réseau enchevêtré (pseudo-gel) et (b) un gel physique ou chimique (KAVANAGH & ROSS-MURPHY 1998)

Les polymères sont susceptibles de gélifier de différentes façons, et en impliquant différents types de liaisons aux nœuds de réticulation permettant la formation du réseau tridimensionnel. Une distinction est communément opérée entre deux types de gels : les gels chimiques et les gels physiques. Les **gels chimiques** mettent en jeu des liaisons covalentes aux points de réticulation. Ce sont en général les gels possédant les caractéristiques mécaniques les plus élevées. Les **gels physiques** mettent quant à eux en jeu des liaisons non-covalentes, dites physiques, à savoir de type ionique, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes, etc. Leurs interactions peuvent être qualifiées de réversibles par opposition aux liaisons irréversibles des gels chimiques, dans le sens où elles peuvent être rompues en agissant sur les conditions physico-chimiques du milieu. Une interaction ionique pourra par exemple rompre sous une augmentation de température ou de force ionique.

L’emploi des gels chimiques et physiques en *Gelcasting* a fait l’objet de nombreuses études. Une vue d’ensemble des systèmes existants est proposée dans les deux sections qui suivent.

3.2) Gelcasting par formation d’hydrogels chimiques

Une représentation schématique des moyens d’obtention d’un gel chimique est proposée en Figure 14. Les gels chimiques sont obtenus en faisant appel à des agents de réticulation multifonctionnels, qui pourront former un réseau tridimensionnel grâce à la réticulation de **monomères bifonctionnels** ou de **chaînes polymère multifonctionnelles**.

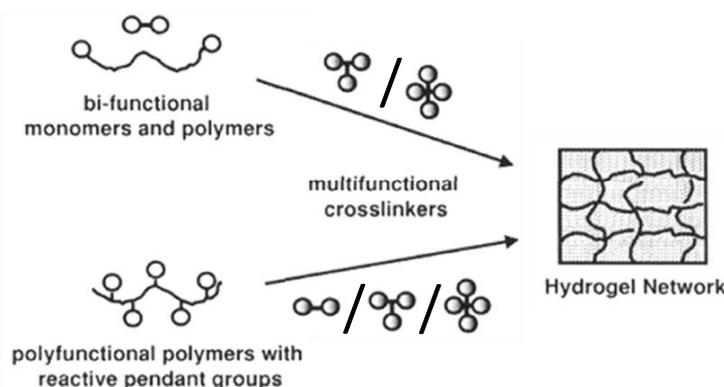


Figure 14 : Représentation schématique des différents moyens d’obtention d’un gel chimique (issue des supports de cours de A. Charlot – INSA Lyon)

Les systèmes de *Gelcasting* reposant sur la formation d’hydrogels chimiques pour obtenir la solidification du cru sont répertoriés dans le Tableau 1. Ils sont étudiés sur des dispersions d’alumine (Al_2O_3). Les concentrations en particules sont toutes de l’ordre de 50 %vol. " R_f ", " R_c ", " R_t " sont les résistances en flexion (par flexion trois points), compression (par compression uniaxiale) et traction, obtenues sur cru séché ("*sec*") ou humide, juste après démoulage ("*hum*"). Le module dynamique de conservation (G') est obtenu avec un rhéomètre à partir de la barbotine liquide dont la prise est réalisée in situ. Le pourcentage de polymère exprimé en "%s/s" correspond au rapport de la masse de polymère par rapport à la masse sèche de particules céramiques.

Notons que les valeurs de résistance qui nous importent au vu de notre problématique sont les résistances en compression sur cru humide fraîchement démoulé (sans séchage). Malheureusement, peu d’auteurs ont réalisé ces mesures. La plupart du temps, seules les résistances en flexion sur crus séchés sont données. Elles sont néanmoins indiquées dans les tableaux récapitulatifs (Tableau 1 et Tableau 2) car elles constituent des valeurs indicatives permettant de comparer différents systèmes. Parfois, des mesures rhéologiques sont réalisées sur la barbotine durant la prise ; lorsque c’est le cas et qu’aucune donnée de résistance en flexion, compression ou traction n’est disponible, alors ce sont ces données (G' final ou η final) qui sont indiquées dans le tableau.

référence	type de charge céramique	polymère	% s/s	Conditions pour gélification	Propriétés mécaniques	Commentaires
TONG & CHEN 2004	Al_2O_3	AM ou MAM + MBAM	5 %	$\nearrow T^\circ$ pour optimisation	$R_f \sim 25$ MPa (sec)	possibilité d’éviter l’exfoliation de la surface du cru par ajout de chaînes polymère : PAM, PVP ou PEG
CAI ET AL. 2005B	Al_2O_3	HEMA + MBAM	~ 8 %	N/C	$R_f = 18$ Mpa (sec)	
CAI ET AL. 2005A	PZT (<i>Titano-Zirconate de Plomb</i>)	HEMA + MBAM + PVP	~ 8 %	$\nearrow T^\circ$ (80°C)	$R_f = 19$ Mpa (sec)	Le PVP limite l’exfoliation de la surface due à l’oxygène
DONG ET AL. 2009	SiC	Résine époxy	3,8 %	<i>ajout amines</i>	$G' = 0,2-0,7$ MPa	$G' = 2$ MPa

JOHNSON ET AL. 2002	Al ₂ O ₃	Chitosane + DHF	0,3 %	↗ T° (60°C)	Rt = 6 kPa (hum) Rt = 0,2 MPa (sec)	temps de gélification > 24h à 25°C
CHABERT ET AL. 2008	Al ₂ O ₃	PVA + DHF	1-3 %	↗ T° (60°C)	Rt < 1 MPa (sec)	
MORISSETTE & LEWIS 1999	Al ₂ O ₃	PVA + organo-titanate		/	G' = 1-9 kPa	solution de PVA doit être à pH4

Tableau 1 : Utilisation des gels chimiques (liaisons covalentes) en Gelcasting

Note : "AM" signifie acrylamide, "MAM" méthacrylamide, "HEMA" 2-hydroxyéthyl méthacrylate, "MBAM" N,N'-méthylène-bis(acrylamide), "TEMED" N-tétraméthyléthylènediamine, "DHF" 2,5-diméthoxy-2,5-dihydrofuran et "PVA" alcool polyvinylique.

On retrouve en premier lieu les systèmes faisant appel à la **polymérisation radicalaire de monomères acrylamide** (ou des dérivés de ceux-ci). Après ajout d'un agent réticulant (MBAM) et d'un amorceur (comme le persulfate d'ammonium), la cinétique de polymérisation peut être contrôlée à l'aide d'un catalyseur (TEMED, N-tétraméthyléthylènediamine) et/ou d'une augmentation de température. Les monomères acrylamide étant neurotoxiques, des systèmes à "faible-toxicité" ont été recherchés (JANNEY ET AL. 1998) et on utilise aujourd'hui couramment le monomère méthacrylamide (MAM) à la place ou bien le 2-Hydroxyéthyle méthacrylate (HEMA) (CAI ET AL. 2005B, CAI ET AL. 2005A, MA, YI, ET AL. 2005). Ces dernières années, quelques recherches se sont même concentrées sur l'utilisation de dérivés de monosaccharides (comme le 3-O-acrylic-D-glucose) (BEDNAREK ET AL. 2010). Tous ces systèmes peuvent être assez complexes à mettre en œuvre. La polymérisation radicalaire requiert l'utilisation de nombreux composés, et fait appel à des amorceurs se présentant sous la forme de radicaux libres qui sont notamment très sensibles à l'oxygène. La présence de ce dernier dans le milieu de réaction peut inhiber la polymérisation et donc la gélification du cru. Une gélification en milieu chargé peut également être délicate à obtenir et des problèmes d'inhomogénéités de la structure ont été relevés pour certains systèmes (CAI ET AL. 2005B). Des solutions spécifiques peuvent toutefois être développées, comme l'ajout de PVP qui réduit en outre le phénomène d'exfoliation de la surface libre des crus (détachement de couches minces) dû à l'oxygène (CAI ET AL. 2005A). La température est un paramètre important puisque son contrôle permet d'optimiser le processus de gélification, assurant d'obtenir un gel aux propriétés mécaniques optimales dans un délai raisonnable.

Des systèmes utilisant la **polycondensation de polymères multifonctionnels** ont également été développés et emploient en particulier du chitosane ou du PVA. Ces derniers font appel à de moindres quantités de polymères pour obtenir un cru gélifié, notamment car la viscosité du mélange (donc son ouvrabilité avant coulage) est plus affectée par la présence de chaînes polymères de masse molaire élevée que par celle de monomères. Cette moindre quantité peut être un avantage sur le plan économique par rapport aux systèmes basés sur les monomères acrylamide qui sont eux plus concentrés. En revanche, les propriétés mécaniques sont moins élevées. Les systèmes à base de chitosane ou PVA requièrent une augmentation de température pour amener la gélification.

La gélification débute en quelques minutes voire quelques dizaines de minutes (YOUNG ET AL. 1991 rapportent une ouvrabilité entre 5 et 120 minutes) et la pièce peut être démoulée en quelques dizaines de minutes. Les temps d'ouvrabilité et de gélification dépendent de la température, ainsi que de la quantité d'amorceur et de catalyseur dans le cas des systèmes à polymérisation radicalaire.

Globalement, les systèmes impliquant la gélification chimique demandent donc de contrôler la température et peuvent présenter une inhibition radicalaire (due à l'oxygène). Ils peuvent en outre être onéreux (quantité et diversité des matières premières nécessaires pour la gélification) et de nombreux composés sont relativement toxiques. Par ailleurs peu d'exemples de systèmes employant des monomères et polymères biosourcés sont disponibles. Pour toutes ces raisons,

l’utilisation de gels chimiques dans le cadre des bétons d’argiles semble délicate. Afin de déterminer si l’utilisation de gels physiques peut sembler plus appropriée, nous les présentons dans la partie qui suit.

3.3) Gelcasting par formation d’hydrogels physiques

Les principaux types d’interactions impliquées dans la formation de gels polymères physiques regroupent les interactions hydrophobes, ioniques et hydrogène. Ces deux dernières (illustrées en Figure 15) sont les plus impliquées dans les procédés de *Gelcasting*. Les liaisons hydrogène peuvent s’accompagner d’une transition conformationnelle en doubles ou triples hélices, comme c’est par exemple le cas pour la gélatine (protéine d’origine animale), l’agarose ou les carraghénanes (polysaccharides issus d’algues marines).

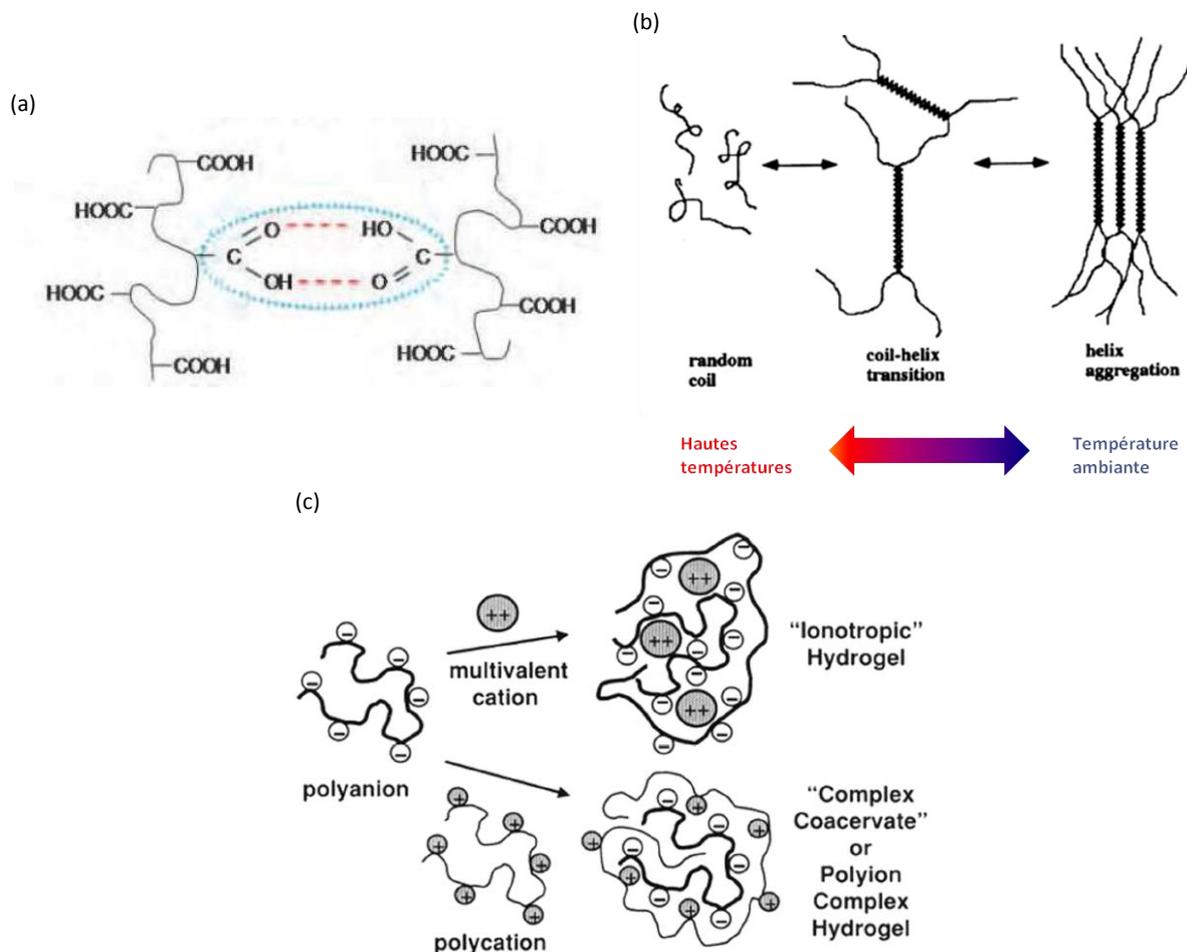


Figure 15 : Illustration de la gélification : (a) par liaisons hydrogène ; (b) par liaisons hydrogène accompagnées d’une transition conformationnelle en hélices ; (c) par liaisons ioniques (issue des supports de cours de A. Charlot – INSA Lyon)

Tous les systèmes de *Gelcasting* reposant sur la formation d’hydrogels physiques font appel à l’utilisation de polymères biosourcés (polysaccharides et protéines). Ces derniers sont pour la plupart hydrosolubles, non toxiques et peu onéreux, et sont très intéressants sur le plan écologique car issus de ressources renouvelables. Ils sont présentés dans le Tableau 2. Ils sont essentiellement étudiés sur des dispersions d’alumine (Al_2O_3). Les concentrations en particules sont toutes de l’ordre de 50 %vol. " R_f ", " R_c ", " R_t " sont les résistances en flexion (par flexion trois points), compression (par compression uniaxiale) et traction, obtenues sur cru séché ("*sec*") ou humide, juste après démoulage ("*hum*"). La viscosité (η) ou le module dynamique de conservation (G') sont obtenus avec un rhéomètre à partir de la barbotine liquide dont la solidification est réalisée in situ.

Notons que les données concernant les caractéristiques mécaniques après gélification du cru sont assez disparates, et rendent difficile les comparaisons entre systèmes de ce point de vue. La comparaison des propriétés mécaniques des différents systèmes n'est ainsi pas possible. Certains travaux mentionnent les valeurs de résistance en flexion sur cru séché, et peuvent donc permettre la comparaison avec la plupart des travaux sur le *Gelcasting* utilisant les gels chimiques précédemment cités. Quelques fois, des résistances en compression sont données, et lorsqu'aucune résistance n'est mesurée, alors ce sont des données rhéologiques obtenues sur la barbotine en cours de gélification qui sont précisées. Les valeurs de viscosité ne sont pas toutes obtenues aux mêmes taux de cisaillement et lors de tels essais le matériau est en régime d'écoulement (induisant une déformation infinie), c'est pourquoi leur utilité est limitée. Il n'est ainsi pas possible d'évaluer précisément l'efficacité des différents systèmes sur la résistance en compression de crus humides.

référence	type de charge céramique	polymère	% s/s	type de liaison	Conditions pour gélification	Propriétés mécaniques	Commentaires
VANDEPERRE ET AL. 2003 CHEN ET AL. 1999	Al ₂ O ₃	Gélatine	1-1,5 %	hydro-gène	∇ T° (25°C)	R _f = 8 MPa (sec) R _t = 3 MPa (sec)	
XIE ET AL. 2000	Al ₂ O ₃	Gélatine + urée	0,5 %		ajout uréase	η(50s ⁻¹) = 25 Pa.s	urée pour empêcher liaison hydrogène
SANTACRUZ ET AL. 2005	Al ₂ O ₃	Agarose	0,5-1 %		∇ T° (25°C)	η(5s ⁻¹) > 22 Pa.s	
OLHERO ET AL. 2000	Al ₂ O ₃	Agarose + LBG	< 1 %		∇ T° (25°C)	G' ~ 9 kPa	
MILLAN ET AL. 2001	Si ₃ N ₄	Carraghénane	0,5 %		∇ T° (25°C)	η(100s ⁻¹) = 0,4 Pa.s	
SANTACRUZ ET AL. 2002	Al ₂ O ₃	Carraghénane + LBG	0,5 %		∇ T° (25°C)	R _f = 4 MPa (sec)	R _f = 0,5 MPa sans ajout gomme de guar
LYCKFELDT ET AL. 2000	Si ₃ N ₄	Protéines (BSA, albumine, WPC)	3-5 %		∇ T° (80°C)	G' = 100 kPa	G' = 0,5 kPa avant gélification
MINATTI ET AL. 2009	Al ₂ O ₃	amidon	0,5 %		∇ T° (55-80°C)	/	l'absorption d'eau par les particules d'amidon lors du chauffage participe à la gélification du cru
HAREESH ET AL. 2011	Al ₂ O ₃	Méthyl-cellulose	0,1 %	hydro-phobe	∇ T° (80°C)	R _c = 2,4 MPa (sec)	Polymère LCST
JIA ET AL. 2003	Al ₂ O ₃	Alginate	~ 0,5 %	ionique	Ca ₃ (PO ₄) ₂ puis ajout acide adipique	R _f = 8 MPa (sec)	
MA, XIE, ET AL. 2005	Al ₂ O ₃	Alginate	~ 0,5 %		Ca(IO ₃) ₂ puis ∇ T° (60°C)	R _f = 5,5 MPa (sec) η(50s ⁻¹) = 35 Pa.s	R _f = 10 MPa (sec) avec PVP
STUDART ET AL. 2002	Al ₂ O ₃	Alginate + HADA	< 0,1 %		HADA	R _c = 27 kPa (hum)	

Tableau 2 : Utilisation des gels physiques en Gelcasting

Note : "HADA" : hydroxy aluminium diacétate, "LBG" : gomme de caroube (galactomannane), "PVP" : Poly vinyl pyrrolidone ; "Proteins" : BSA (bovine serum albumin), albumen (egg white powder) et WPC (whey protein concentrate)

En premier lieu, les systèmes mettant en jeu des **liaisons hydrogène** font tous appel à une variation de température pour provoquer leur gélification. Cette dernière est obtenue par chauffage (comme pour l’amidon et certaines protéines) ou par refroidissement d’un système liquide à température élevée (comme c’est le cas pour la gélatine, l’agarose, ou les carraghénanes). L’agarose est mise en solution à 90°C et gélifie autour de 35°C. Les carraghénanes gélifient également lors du refroidissement du système et permettent d’atteindre sensiblement les mêmes résistances. La gélatine est mise en solution à 40°C ce qui réduit le risque de pertes d’eau (et donc les problèmes d’ouvrabilité au cours de la mise en œuvre). Elle gélifie autour de 15 à 20°C mais est connue pour donner une résistance moindre que l’agarose. Notons que l’agarose et les carraghénanes sont parfois utilisées en synergie avec de la gomme de caroube pour améliorer les propriétés mécaniques du cru formé. L’amidon et certaines protéines permettent quant à eux une gélification par augmentation de la température entre 55 à 80°C. L’absorption d’eau par les particules d’amidon lors du chauffage participe à la solidification du cru. Afin d’éviter le recours à une variation de température, XIE ET AL. 2000 rapportent une possibilité très intéressante. Afin d’éviter la gélification de la gélatine lors de la descente en température, ils ajoutent de l’urée à leur système. Il s’agit d’un agent chaotropique très efficace, qui permet d’éviter la formation des liaisons hydrogène entre les chaînes polymère. La barbotine garde ainsi sa fluidité à température ambiante. L’ajout d’uréase induit ensuite la gélification en dégradant l’urée, ce qui annule son action et permet la formation des liaisons hydrogène et le développement du réseau tridimensionnel. L’urée permet d’éviter les liaisons hydrogène entre macromolécules de gélatine menant à la formation du gel lors du refroidissement.

Concernant la gélification par développement **d’interactions hydrophobes**, un seul système est répertorié, faisant également appel à une variation de température : la méthylcellulose, dont la gélification est obtenue par chauffage à 80°C. Il s’agit d’un polymère à *température critique inférieure de solution* (LCST ou *Lower Critical Solution Temperature*) qui présente une moindre solubilité à haute température, ce qui occasionne le développement de domaines hydrophobes inter-chaînes menant à la gélification.

Enfin, les systèmes faisant appel à des **interactions ioniques** utilisent de l’alginate, qui gélifie en présence d’ions multivalents. Ces derniers sont incorporés sous la forme d’un sel peu soluble afin d’éviter une gélification immédiate (non contrôlée) et inhomogène du système. La gélification est ensuite provoquée par la dissolution contrôlée de ce sel. Ceci peut se faire de différentes façons selon le sel utilisé :

- Augmentation de température (MA, XIE, ET AL. 2005) ;
- Acidification du système (JIA ET AL. 2003) ;
- Utilisation d’un sel se solubilisant lentement (sans variation de pH ni de température) (STUDART ET AL. 2002)

Ces systèmes à base d’alginate seront exposés en détail par la suite.

Globalement, tous ces systèmes bénéficient d’une mise en œuvre assez simple, demandent une faible quantité de polymère donc un coût moindre, et font appel à des composés biosourcés, non toxiques et peu onéreux. Aucune inhibition due à l’oxygène n’est constatée. Cependant, les polymères naturels employés ont un effet prononcé sur la viscosité du mélange du fait de leur grande masse molaire, c’est pourquoi les quantités utilisées doivent rester faibles. Les propriétés mécaniques sur cru sec sont également moindres que celles obtenues par gélification chimique. La résistance en flexion peut notamment atteindre de 20 à 30 MPa avec la polymérisation radicalaire de l’acrylamide, alors qu’elle n’est au maximum que de 8 MPa avec les gels physiques (pour l’alginate et la gélatine).

Pour les systèmes faisant appel à un changement de température, les temps de gélification dépendent de la température imposée. Ce recours à une variation de température limite grandement les systèmes que l’on peut espérer transférer au domaine de la construction en terre où il n’est pas envisageable d’intervenir sur un tel paramètre. Seuls deux systèmes permettent une

solidification sans agir sur la température. Pour l’alginate, la gélification commence entre 5 et 40 minutes après ajout de l’acide, et le démoulage a lieu après quelques dizaines de minutes. Pour la gélatine couplée à l’urée, une température de 2 à 5°C permet de limiter l’action de l’uréase afin d’obtenir un temps d’ouvrabilité convenable. Après coulage à température ambiante, la gélification commence en quelques dizaines de minutes et se termine quelques heures après.

4) Récapitulatif des stratégies les plus adaptées aux bétons de terre

Nous avons présenté les différentes façons d’induire une transition liquide – solide telles qu’elles sont rapportées dans les travaux relatifs au *Gelcasting* et au *Direct Coagulation Casting*. Parmi les solutions recensées, nous avons fait le choix de nous concentrer sur celles impliquant la participation d’un polymère en solution (*Gelcasting* et *DCC par action sur le dispersant*). Même si des pistes pour améliorer la *DCC sans action sur le dispersant* sont évoquées et permettent d’envisager des propriétés mécaniques convenables, les stratégies reposant seulement sur la coagulation des particules grâce à la modification de leurs interactions nous semblent moins robustes. En effet, la diversité du matériau terre (types d’argiles et leur quantité, présence d’oxydes, etc.) occasionne une sensibilité différente à la modification de pH ou de force ionique. **ANGER 2011** mentionne par exemple le fait qu’une transition liquide-solide obtenue par ΔpH soit plus prononcée dans le cas des kaolinites. Il rapporte également la faible ampleur de la transition liquide-solide observée sur une terre riche en oxyde de fer (par décalage du pH et ajout de NaCl). Le cas du *DCC par ΔI* peut par ailleurs montrer une dépendance importante au taux de charges inorganiques. **BALZER & GAUCKLER 2003** mettent en évidence une faible augmentation de la résistance obtenue en fonction du taux de charge pour la méthode par ΔpH (sur une gamme allant de 50 à 60 %vol en alumine). Au contraire, la résistance obtenue par ΔI montre une évolution abrupte autour de 57 %vol. La différence entre ΔpH et ΔI , plutôt faible à 55 %vol (7 kPa et 18 kPa respectivement) est ainsi beaucoup plus marquée à 60 %vol (10 kPa et 100 kPa respectivement).

Parmi les possibilités évoquées dans le cadre du *Gelcasting*, notre choix s’est ainsi porté sur l’**alginate**. Il semble plus sûr et plus simple d’utilisation que la gélatine. Cette dernière nécessite un traitement particulier pour pouvoir gélifier à température ambiante, fait intervenir de l’urée et de l’uréase qui sont des composés onéreux, et nécessite une température de 5°C pour optimiser le temps d’ouvrabilité. Aucune caractéristique mécanique n’est donnée sur le cru formé. Au contraire, la gélification de l’alginate été largement étudiée dans d’autres domaines et la simplicité d’obtention du gel en fait un candidat de choix pour notre étude. Il s’agit en outre d’un polymère biosourcé et biodégradable.

Le système **PAA-MgO** nous paraît également être un candidat intéressant, en permettant d’atteindre des résistances en compression compatibles avec nos objectifs. Parmi les solutions de *DCC par action sur le dispersant*, il présente l’intérêt d’une utilisation à température ambiante, bien que les auteurs puissent parfois utiliser une température de 5°C au moment du mélange pour améliorer le temps d’ouvrabilité (**PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008**). Il nous semble surtout intéressant dans la mesure où plusieurs mécanismes de solidification sont invoqués : la formation d’une phase liante par l’interaction du PAA et des ions Mg^{2+} , la désorption du dispersant et le phénomène d’hétérocoagulation. L’efficacité de la phase liante sera cependant déterminante puisque celle des deux autres phénomènes risque de dépendre fortement du type de terre employé. L’existence du phénomène d’hétérocoagulation semble en outre incertaine car il dépend du PIE des particules. De récents travaux explorent le transfert de technologies de la *DCC par action sur le dispersant* (**LANDROU ET AL. 2016**). Ils sont axés sur l’élimination progressive du dispersant afin d’annuler son effet et de flocculer de nouveau la terre. L’ajout d’ions divalents (sous forme de $CaCO_3$, $CaSO_4$ ou $CaCl_2$) permet de former des complexes avec le dispersant (Na-Sil (silicates) ou Na-HMP (hexaméthaphosphate)) qui est alors désorbé de la surface des particules. La formation d’une phase liante n’est cependant pas évoquée. L’étude met en évidence la possibilité de revenir

progressivement à un comportement équivalent à un système sans dispersant sur le plan rhéologique, mais ne permet pas encore de valider la faisabilité d’un tel procédé pour conférer une solidification suffisante en 24h.

Les systèmes retenus reposent ainsi sur l’utilisation de polyélectrolytes anioniques, le PAA et l’alginate, qui sont des polymères portant des charges négatives en solution. Ceci leur confère la particularité d’interagir avec les cations présents dans le milieu, menant à des phénomènes de précipitation et de gélification. Ils sont exposés en détail dans la partie III.

III – Les systèmes polyélectrolytes – cations multivalents

L’objectif de cette partie est de déterminer plus précisément les possibilités, en même temps que les limitations, offertes par les systèmes polyélectrolytes – cations multivalents à base d’acide polyacrylique (PAA) et de ses dérivés ou d’alginate. Nous définirons dans un premier temps les polyélectrolytes et présenterons leurs interactions avec les ions multivalents. Les deux parties suivantes seront quant à elles dédiées spécifiquement à chacun des polymères retenus. Nous y aborderons dans l’ordre : (1) leur comportement en milieu aqueux en présence de cations (et en l’absence de charges inorganiques), (2) les détails de leur utilisation pour la consolidation de dispersions céramiques, et (3) leur utilisation dans d’autres applications où ils jouent un rôle similaire, c’est-à-dire pour leur capacité à amener un seuil d’écoulement à une solution ou une dispersion chargée en particules. Ceci permettra une meilleure compréhension des conditions de gélification et de précipitation de ces systèmes polymère.

1) Les polyélectrolytes anioniques

1.1) Définition

Les polyélectrolytes sont des polymères portant des groupes ionisables, par exemple $-\text{COOH}$ (acide carboxylique), $-\text{SO}_3\text{H}$ (acide sulfonique) ou $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (acide phosphonique) qui, dans l’eau, peuvent se dissocier en chaînes polymère chargées et contre-ions. Ainsi, l’alginate et l’acide polyacrylique sont des polyélectrolytes anioniques (ou polyanions), car chargés négativement en solution aqueuse. Les groupements acide carboxylique peuvent effectivement se dissocier en groupements carboxylate (COO^-) le long de la chaîne polymère, et ce dans une proportion d’autant plus grande que le pH est élevé. Il s’agit de polyacides faibles, partiellement dissociés dans l’eau. Leur degré d’ionisation dépend du pH. Lorsque $\text{pH} > \text{pKa}$, plus de la moitié des fonctions acide carboxylique est ionisée. L’ordre de grandeur du pKa de l’alginate et du PAA est de 4 - 4,5 dans l’eau pure.

1.2) Interactions avec les ions multivalents

De nombreuses applications des polyélectrolytes naturels et synthétiques nécessitent le contrôle de leurs interactions avec les ions multivalents. Par exemple, dans les procédés d’extraction pétrolière, des copolymères d’acrylamide et d’acide acrylique sont utilisés comme agent épaississant ; or des ions tels que Ca^{2+} , Fe^{3+} , ou Al^{3+} mènent à la précipitation ou la gélification des copolymères, ce qui doit être pris en compte pour éviter tout problème de viscosité trop élevée. D’autres procédés au contraire s’appuient sur ces phénomènes d’agrégation et de gélification ; en particulier dans l’industrie agroalimentaire, où ils sont utilisés en tant qu’épaississants et gélifiants, et dans les traitements de dépollution des eaux usées, où ils permettent de chélater les métaux lourds afin de pouvoir les éliminer (MORLAY ET AL. 1998).

Les ions multivalents peuvent en effet induire des phénomènes de précipitation ou de gélification lorsqu’ils sont ajoutés à une solution de polyélectrolytes négatifs. C’est notamment le cas lorsque des ions divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , etc.) ou trivalents (Al^{3+} , Sr^{3+} , Fe^{3+} , etc.) sont ajoutés à des solutions aqueuses d’alginate ou d’acide polyacrylique.

Ces interactions sont connues depuis longtemps. En 1951 déjà, WALL & DRENAN 1951 étudiaient, par turbidimétrie sur solutions faiblement concentrées, la complexation du PAA (205.000 g/mol) par les ions Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} .

1.2.1. Diagrammes de phases : précipitation et gélification

Différents types de diagrammes de phases peuvent être obtenus avec les systèmes polyélectrolytes négatifs – cations multivalents. AXELOS ET AL. 1994 ont proposé une synthèse des comportements obtenus avec trois polyélectrolytes anioniques. Les éléments que nous présentons dans cette section sont issus de cette synthèse, qui s’est intéressée aux polyanions suivants (Figure 16) :

- un polyacide synthétique : un copolymère acrylamide – acide acrylique (PAM-PAA) ;
- deux polyacides naturels : les alginate et les pectines.

Signalons que les auteurs font aussi référence à l’acide polyacrylique (PAA).

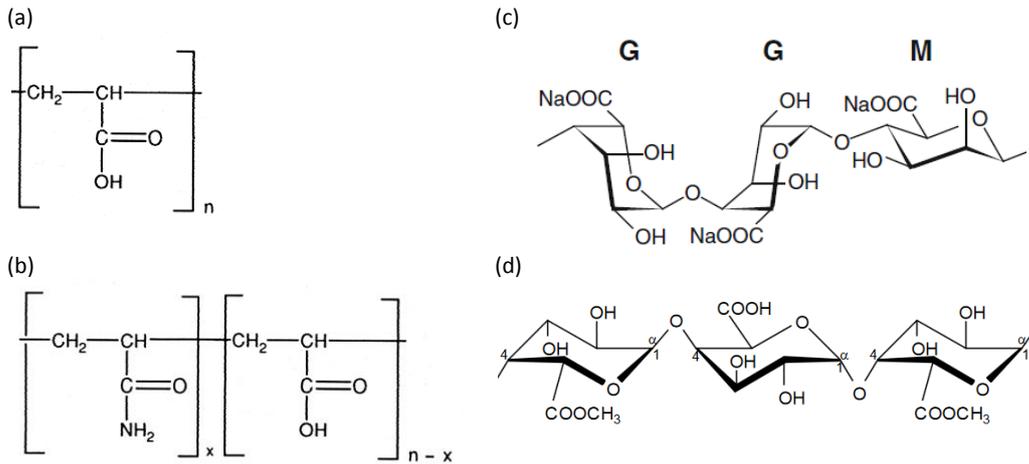


Figure 16 : Structure des polymères : (a) acide polyacrylique, (b) copolymère acrylamide – acide acrylique, (c) alginate (sel de sodium) et (d) pectine

La Figure 17 offre une représentation type d’un diagramme de phase pouvant être obtenu pour de tels systèmes (polyanions de la Figure 16). En fait, une large gamme de comportements peut être observée et dépend du **polyélectrolyte**, de la **nature du cation** ajouté, ainsi que des **conditions physico-chimiques** : pH, température et force ionique notamment. L’allure de la ligne de démixtion, ainsi que la présence ou non d’une fenêtre de gélification, en sont directement dépendants.

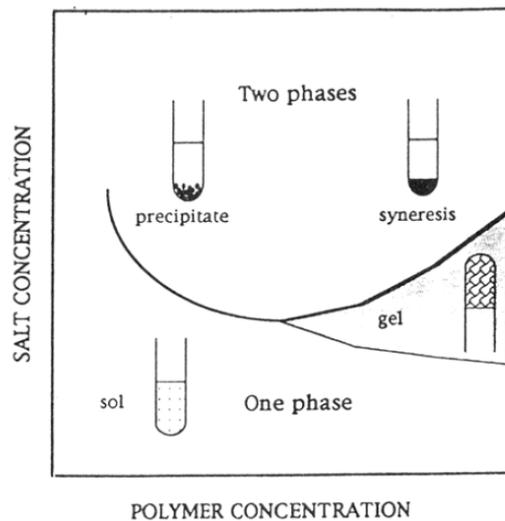


Figure 17 : Représentation d’un diagramme de phase type de système polyélectrolyte – cations. Toute la ligne supérieure (en gras) constitue la ligne de démixtion qui sépare les domaines monophasique et biphasique. La ligne plus fine est la ligne de transition sol-gel (AXELOS ET AL. 1994)

Dans tous les cas, les diagrammes contiennent deux régions principales séparées par la ligne de démixtion (correspondant à une concentration critique en cations $[M^{n+}]^*$). En dessous de celle-ci, une seule phase homogène et transparente est observée, qui peut être soit une solution soit un gel (si la fenêtre de gélification existe). Au-dessus de celle-ci, un mélange biphasique est obtenu, composé d'une phase limpide pauvre en polymère et d'une phase riche en polymère qui peut être un précipité, des agrégats, des microgels ou un gel uniforme dense.

Différents types de comportements peuvent être identifiés selon la position et la forme de la ligne de démixtion. On peut considérer trois types de séparations de phase, dont deux sont extrêmes et le troisième est intermédiaire :

- **Type H** (pour "high concentration") : une haute concentration en sel est requise pour induire la précipitation du polymère. La concentration critique de sel $[M^{n+}]^*$ à la séparation de phase est indépendante de la concentration en polymère et augmente avec la température. Ce type de comportement est indicatif de **faibles interactions** entre polyélectrolytes et ions ajoutés, puisque ce n'est qu'une fois un seuil de force ionique atteint que la démixtion a lieu. C'est par exemple le cas du PAA et des cations Ca^{2+} à faible pH ; le polyélectrolyte est alors faiblement chargé (car protoné) et les interactions avec les cations restent donc limitées.
- **Type L** (pour "low concentration") : la précipitation est observée pour de faibles valeurs de $[M^{n+}]^*$, en proportion stœchiométrique par rapport à la quantité de groupes chargés présents sur le polyélectrolyte. Ce type est indicatif de **fortes interactions** entre polyélectrolytes et ions ajoutés.
- **Type I** : le comportement est intermédiaire. La ligne de démixtion peut alors présenter d'autres formes, et par exemple être concave comme dans le cas de la Figure 17.

Une fenêtre de gélification peut parfois exister. La ligne de démixtion est dans ce cas nécessairement de type L ou I, puisque la gélification résulte des jonctions engendrées par les interactions entre fonctions ionisées des polyélectrolytes et cations.

Les paramètres pertinents entrant en jeu dans le type de ligne de démixtion et la présence ou non d'une fenêtre de gélification dans le diagramme de phase sont la densité de charges du polyélectrolyte (le taux de dissociation des fonctions acide des polyélectrolytes concernés entre ainsi en jeu), leur répartition et la présence ou non d'unités neutres, l'affinité ion/polyélectrolyte, et la flexibilité des chaînes polymère. Ils conditionnent la formation de complexes inter- et intramoléculaires.

Les polyélectrolytes naturels et synthétiques présentent cependant des tendances différentes concernant la présence d'une fenêtre de gélification. En effet, la possibilité de pouvoir observer une phase gélifiée semble être plus fréquemment observée pour les premiers (comme ici l'alginate et la pectine), pour lesquels une fenêtre de gélification existe que les cations ajoutés soient divalents (comme Ca^{2+} et Cu^{2+}) ou trivalents. En revanche, les polyélectrolytes de synthèse tels que l'acide polyacrylique ou les copolymères acrylamide – acide acrylique offrent plus rarement cette possibilité en présence d'ions divalents, la gélification intervenant plus spécifiquement avec des ions trivalents (Al^{3+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} par exemple).

Les chaînes de polymères naturels comme l'alginate ou la pectine sont dites semi-rigides, par opposition aux chaînes des polymères synthétiques qui sont plus flexibles. La configuration locale de la chaîne polymère dans le cas des polymères naturels pourrait promouvoir les liaisons intermoléculaires plutôt qu'intramoléculaires, et donc favoriser la capacité qu'ils ont à gélifier. AXELOS ET AL. 1994 précisent également que l'ordre d'affinité de quatre cations est similaire pour les quatre polyélectrolytes étudiés (cf. Figure 16) : $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+} < Cu^{2+}$.

1.2.2. Influence de NaCl

WALL & GILL 1954 mentionnent le fait que lorsque l'acide polyacrylique est neutralisé avec de la soude, de nombreux ions Na^+ se lient aux fonctions carboxylate dissociées. Quand des cations divalents tels Ca^{2+} sont introduits dans un tel système, ils se lient préférentiellement au polyanion en

remplaçant les ions Na^{2+} . AXELOS ET AL. 1994 soulignent cependant l’importance de l’effet d’ajout de sel (NaCl) à travers différents exemples. Ils mentionnent notamment l’augmentation de $[\text{Ca}^{2+}]^*$ (concentration critique) lors de l’ajout de NaCl à une solution de PAM-PAA ; ce comportement peut être dû à une compétition entre ions Na^+ et ions Ca^{2+} . Même si la constante de liaison du Na^+ est supposée être bien plus faible que celle du Ca^{2+} , un large excès de Na^+ par rapport au Ca^{2+} peut mener à favoriser les interactions du Na^+ avec le PAM-PAA. Ce polymère étant soluble en solution de NaCl jusqu’à sa concentration de saturation, il peut ainsi retrouver sa solubilité après ajout de NaCl . Cet effet n’est pas observé pour tous les polyélectrolytes ; par exemple des précipités de PAA formés à pH 7 avec Ca^{2+} ou Ba^{2+} ne peuvent être dissous à l’aide de NaCl . L’effet inverse est même rapporté pour des systèmes alginate + Cu^{2+} et pectine + Cu^{2+} ou Ca^{2+} . Dans ces cas-là, un ajout de NaCl peut abaisser la ligne de démixtion, tout en en diminuant la pente. Le sel écrante les charges restantes du polymère et selon AXELOS ET AL. 1994, ceci favoriserait des interactions hydrophobes dans le cas des pectines ou des interactions hydrogène dans le cas des alginates.

1.2.3. Influence du pH

La valeur de la densité de charge du polyélectrolyte est limitée par la densité de fonctions acide carboxylique présentes sur son squelette. Cette dernière dépend notamment de la fraction molaire d’unités acide acrylique dans le cas du PAM-PAA ou de la fraction d’esters (acides méthylés) dans le cas des pectines. Mais le pH détermine pour sa part le taux d’acide carboxylique dissocié ; plus le pH est basique, plus les fonctions acide sont dissociées et plus la densité de charges du polyélectrolyte est élevée. En effet il s’agit dans notre cas de polyélectrolytes portant des acides faibles, le pKa de l’alginate, de la pectine et du pAA étant d’environ 4 – 4,5 dans l’eau pure.

Il a ainsi été rapporté (AXELOS ET AL. 1994) dans le cas du PAM-PAA avec Ca^{2+} (comportement de type I) qu’une diminution de pH de 7 à 3 augmentait les valeurs de $[\text{Ca}^{2+}]^*$ (la démixtion nécessite plus de Ca^{2+}). En effet la baisse de pH induit une re-protonation des fonctions acide qui ne sont plus disponibles pour les interactions électrostatiques spécifiques avec les cations.

Dans le cas des pectines + Ca^{2+} , qui présentent aussi un comportement de type I, une légère baisse de la ligne de démixtion a pu être observée avec la diminution de pH. Ce phénomène pourrait être expliqué par le renforcement des interactions hydrophobes entre les groupes CH_3 à mesure que la densité de charges diminue. Les alginates, en présence de Mn^{2+} , ont quant à eux pu présenter un comportement similaire à celui du PAM-PAA, leur partie non ionique étant hydrophile.

Il faut cependant préciser que pour des pH très faibles, tous ces polymères sont insolubles. Le seuil de pH au-delà duquel ce phénomène a lieu est propre à chaque polyélectrolyte.

1.2.4. Conclusion

Ces exemples permettent de mettre en évidence le comportement complexe des systèmes polyélectrolytes négatifs – cations multivalents, dont les diagrammes de phases dépendent non seulement des constituants, mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (température, pH, force ionique, etc.). Les changements occasionnés par la modification des conditions physico-chimiques sur le diagramme de phase ne suivent pas les mêmes tendances selon les systèmes polymères – cations multivalents étudiés.

2) Potentialités des acides polyacryliques (PAA)

Dans cette nouvelle section, nous présentons dans un premier temps les interactions entre le PAA et les cations multivalents en milieu aqueux (sans charges inorganiques). Puis nous détaillons son utilisation dans deux applications où il est utilisé pour amener une transition liquide-solide à des systèmes chargés en particules inorganiques : le DCC dans le cadre des céramiques techniques et les ciments verre-ionomère en odontologie.

2.1) Gélification en solution aqueuse

Comme indiqué précédemment, le PAA et ses copolymères ont une tendance plus marquée à précipiter plutôt qu’à gélifier lors de l’ajout d’ions divalents. AXELOS ET AL. 1994 n’indiquent par exemple aucune gélification des copolymères PAM-PAA (cf. Figure 16) en présence d’ions Mg^{2+} , Mn^{2+} ou Ca^{2+} . Seule une précipitation est constatée, et les copolymères doivent pour cela présenter une fraction minimum d’acide acrylique (ce seuil dépendant de la nature du cation ajouté). Les ions Cu^{2+} peuvent toutefois donner lieu à la formation de gels compacts, à savoir présentant obligatoirement une synérèse (expulsion d’eau du réseau tridimensionnel). Il n’y a donc pas de fenêtre de gélification proprement dite (où un gel homogène sans synérèse est observé). OIKONOMOU ET AL. 2009 citent cependant le cas d’un copolymère portant également des unités acide carboxylique, le **HPEM** (poly(éthylène – alt – acide maléique) (Figure 18), dont le diagramme de phase a été réalisé et présente une fenêtre de gélification en présence de $Cu(OH)_2$ (Figure 19). La masse molaire du polymère est d’environ 330.000 g/mol.

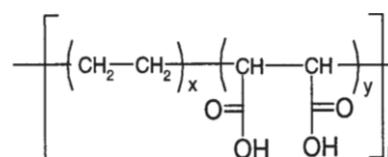
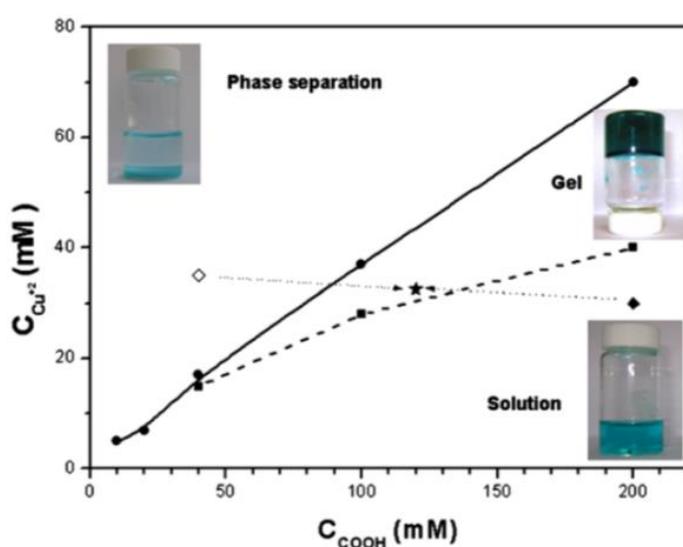


Figure 18 (ci-dessus) : Unité de répétition du HPEM

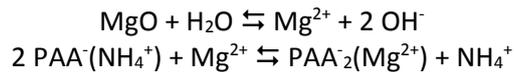
Figure 19 (à gauche) : Diagramme de phase du HPEM un jour après agitation avec du $Cu(OH)_2$. Le trait plein constitue la ligne de démixtion, et le trait en pointillés le seuil de gélification. Le mélange d’une solution homogène (losange plein) et d’un échantillon présentant une séparation de phase (losange vide) est aussi présenté (étoile) (OIKONOMOU ET AL. 2009)

Le PAM-PAA est sans doute l’un des polymères dérivés du PAA ayant été le plus étudié. Comme mentionné plus haut, en présence de cations divalents seule une séparation de phase est constatée. En présence de cations Ca^{2+} , FRANÇOIS ET AL. 1997 ont effectué une étude approfondie des diagrammes de phases en fonction des conditions physico-chimiques ainsi que de la masse molaire du polymère. Deux concentrations critiques en cations sont déterminées (à partir de mesures en turbidimétrie pour les différentes conditions testées) : la plus basse, Cs^* , correspond à la séparation de phase, tandis que la plus haute, Cs^{**} , correspond à la dissolution de la phase précipitée (donc le retour à un mélange liquide monophasique). Dans le cadre de son utilisation dans l’extraction de pétrole, le PAM-PAA est couplé à des ions trivalents ; sa gélification est ainsi tout particulièrement étudiée avec les ions Cr^{3+} (ALLAIN & SALOME 1990, BRAHMI ET AL. 1995) et Al^{3+} (RAHBARI & FRANCOIS 1992). Le PAA ne semble pas avoir fait l’objet d’autant d’attention pour la détermination de son diagramme de phase en présence de différents cations. Néanmoins, SATO ET AL. 2005 et HARADA ET AL. 2005 ont étudié les gels de PAA formés avec des cations Al^{3+} , et PENG ET AL. 2008 rapportent la gélification du PAA en présence d’ions Fe^{3+} .

Dans les deux études de cas qui suivent, le PAA est utilisé pour amener un seuil d’écoulement à des systèmes chargés.

2.2) Détails de l’utilisation en DCC

Les études portant sur le système PAA-MgO dans le cadre du DCC mettent en jeu des dispersions céramiques concentrées (environ 50 %vol) d’alumine, de zircone ou de PZT (Titano-Zirconate de Plomb) dispersées à l’aide de PAA (sel d’ammonium $\text{NH}_4\text{-PAA}$) de faible masse molaire. Comme précédemment indiqué, le mécanisme invoqué est avant tout la **désorption** du PAA par ajout de MgO, menant à la coagulation de la dispersion (PRABHAKARAN, KUMBHAR, ET AL. 2008, PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008 et PRABHAKARAN, RAGHUNATH, ET AL. 2008). Le MgO, faiblement soluble dans l’eau, libère lentement des ions Mg^{2+} en solution. Ces derniers forment des chélates avec le PAA non adsorbé, ce qui déplace l’équilibre d’adsorption du côté de la désorption. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Cependant d’autres mécanismes menant à la gélification du cru sont invoqués : l’**hétérocoagulation** des particules de la dispersion et du MgO non dissout, et la formation d’une **phase liante**. La Figure 20 illustre le processus de coagulation d’une suspension d’alumine.

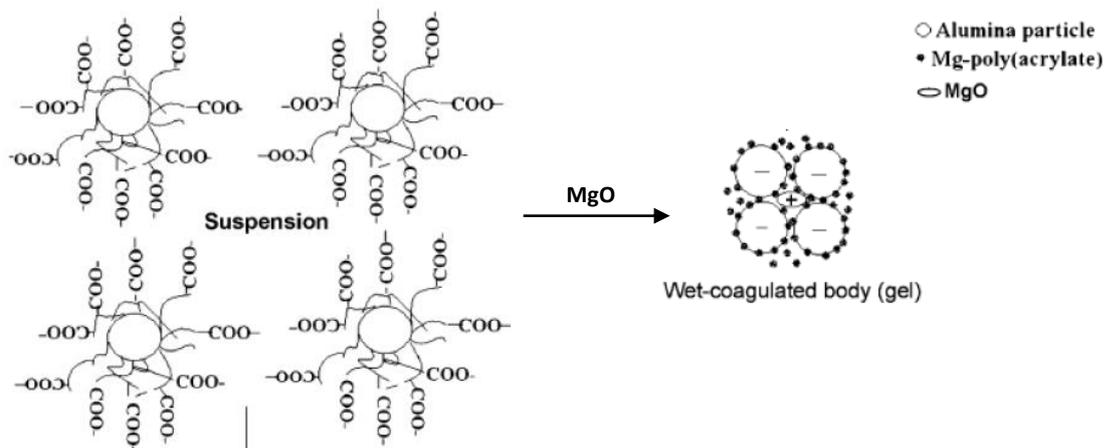


Figure 20 : Représentation schématique du processus de coagulation : hétérocoagulation et formation de particules Mg-PAA. D’après PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008

Si ces trois mécanismes (désorption, hétérocoagulation et formation d’une phase liante) sont souvent évoqués pour participer simultanément à la coagulation du cru, les deux derniers permettent de l’expliquer dans les cas où la désorption n’intervient pas ou n’a pas d’effet significatif. Nous les détaillons dans chacun des paragraphes qui suivent.

Le phénomène d’**hétérocoagulation** consiste en la coagulation de particules de charges opposées, et est généralement observé lorsque les deux populations de particules présentent une différence de tailles. Dans le cas de dispersions d’alumine, la solubilisation partielle du MgO fait passer le pH d’une valeur de 8,7 à 10,5 (PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008). Cette dernière permet de charger négativement les particules d’alumine dont le PIE est d’environ 9. A ce même pH, les particules de MgO sont quant à elle chargées positivement (PIE de 10,8), donnant lieu à une attraction électrostatique amenant à leur hétérocoagulation. Dans l’étude de PRABHAKARAN, SOORAJ, ET AL. 2010, ce mécanisme peut notamment expliquer la coagulation d’une suspension d’alumine dispersée à l’aide de citrates, où les complexes de Mg-citrate sont toujours de bons dispersants de la dispersion et où le mécanisme de désorption du dispersant n’intervient donc pas. PRABHAKARAN, MELKERI, ET AL. 2009 proposent également cette explication pour la coagulation d’une dispersion de zircone, stabilisée à l’aide de PAA et coagulée à l’aide de MgO, pour laquelle la désorption du dispersant n’a pas d’effet notable (la dispersion restant stable). Notons que le pH de 10,5 des dispersions d’alumine

est dû à la solubilisation partielle du MgO ajouté à la dispersion (avant ajout de MgO, un pH de 8,7 est relevé par PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008).

La formation d’une **phase liante** permettrait d’expliquer l’amélioration des propriétés mécaniques avec l’augmentation de la teneur en dispersant. Elle a été mise en évidence dans PRABHAKARAN, RAGHUNATH, ET AL. 2008, en mélangeant du NH₄-PAA et du MgO en l’absence de particules céramiques (Figure 21). Le mélange de 50 mL contient 30 g/L de PAA et 8 g/L de MgO, ce qui est identique au milieu de dispersion utilisé pour préparer la dispersion à 50 %vol d’alumine avec 0,84 %s/s de dispersant. Lors de sa réalisation, le mélange a présenté une turbidité prononcée, attribuée à la formation de particules de complexes Mg-PAA. Après 4h à température ambiante (ou 20 min à 70°C), ce qu’ils décrivent comme une "masse visqueuse" ou "masse collante" est déposée au fond de l’éprouvette. Celle-ci a été séchée puis analysée en DRX. Aucun pic correspondant au MgO n’a été détecté, ce qui les pousse à affirmer que tout le MgO s’est dissout et que le Mg²⁺ et le PAA ont formé le précipité observé. En milieu chargé en particules inorganiques, le précipité observé pourrait ainsi participer à la consolidation du cru céramique, rappelant l’approche du *Gelcasting*. Les particules de Mg-PAA sont en effet susceptibles de renforcer la cohésion entre les particules céramiques. Elles pourraient également piéger une partie du liquide de dispersion, menant à rapprocher un peu plus les particules céramiques entre elles et à augmenter l’intensité des forces de van der Waals. Dans l’étude de PRABHAKARAN, JOSEPH, ET AL. 2010, le principal mécanisme de durcissement avancé est la formation de cette phase liante. La céramique étudiée est le PZT (Titano-Zirconate de Plomb), un matériau piézoélectrique. De faibles taux de MgO mènent à une coagulation beaucoup plus rapide et intense que dans le cas de l’alumine. Les auteurs suggèrent que l’adsorption du PAA est plus forte à la surface des particules de PZT, en raison des complexes formés avec le plomb. La désorption n’aurait ainsi pas lieu et toute l’action des Mg²⁺ libérés serait concentrée sur la formation de liaisons entre les particules de PAA adsorbées ou en solution. Les complexes formés avec le PAA adsorbé mènent ainsi directement à la formation de jonctions entre particules de PZT.

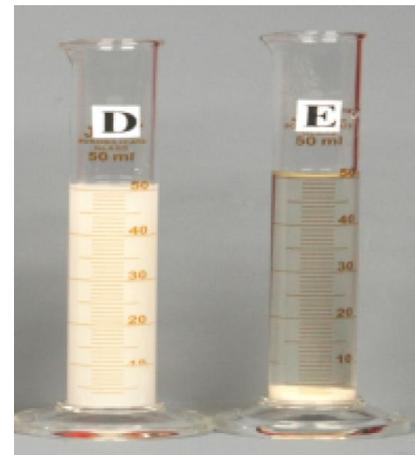


Figure 21 : Aspect d’une solution aqueuse de PAA et MgO. (D) Mélange initial et (E) mélange après 4 h au repos (ou 20 min à 70°C) (PRABHAKARAN, RAGHUNATH, ET AL. 2008)

Le Tableau 3 synthétise les résultats des études portant sur le système PAA-MgO, toujours dans le cadre de la DCC. Sauf mention contraire, les céramiques étudiées sont des alumines, à un taux de charges avoisinant les 50 %wt dans l’eau. Le dispersant utilisé est le NH₄-PAA (acide polyacrylique de contre-ion ammonium). Sa masse molaire est de 5.000 g/mol (seulement précisé dans PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008). "Rc (hum)" renvoie à la résistance en compression sur cru non séché, obtenue en compression uniaxiale sur des éprouvettes cylindriques de diamètre 22 mm et hauteur 45 mm. La plupart de ces études avancent comme mécanisme de solidification la désorption du dispersant, associée à la formation d’une phase liante et à l’hétérocoagulation avec le MgO, sauf si précisé en commentaires.

référence	type de charge céramique	PAA (% s/s)	MgO (%s/s)	Propriétés mécaniques	Commentaires
PRABHAKARAN, KUMBHAR, ET AL. 2008	Al ₂ O ₃	1,0 %	0,75 %	Rc = 110 kPa (hum)	
PRABHAKARAN, RAGHUNATH, ET AL. 2008	Al ₂ O ₃	0,84 %	0,2 %	Rc = 50 kPa (hum)	

PRABHAKARAN, TAMBE, ET AL. 2008	Al ₂ O ₃	1,0 %	1,25 %	R _c = 500 kPa (hum)	
PRABHAKARAN, SOORAJ, ET AL. 2009	Al ₂ O ₃	0,84 %	0,2 %	R _c = 200 kPa (hum)	R _c obtenu sur une dispersion à 55 %vol R _c = 40 kPa si Alumine = 50 %vol
PRABHAKARAN, MELKERI, ET AL. 2009	YSZ (Zircone stabilisée à l' Yttrium)	0,1 %	0,1 %	R _c = 150 kPa (hum)	La suspension de YSZ est encore stable sans dispersant -> Hétérocoagulation considérée comme mécanisme principal
PRABHAKARAN, JOSEPH, ET AL. 2010	PZT (Titano-Zirconate de Plomb)	0,43 %wt	0,1 %	R _c = 170 kPa (hum)	-> Phase liante considérée comme mécanisme principal

Tableau 3 : Systèmes utilisant le DCC par action sur le dispersant

Dans le cas de l'alumine, le taux optimal de PAA avoisine les 0,5 %s/s. Ici, les taux de dispersant employés vont jusqu'à 1 %s/s. Le fait de travailler à taux plus élevé que l'optimum occasionne une légère hausse de viscosité, mais est nécessaire pour éviter une coagulation trop rapide. L'étude de PRABHAKARAN, KUMBHAR, ET AL. 2008 précise que le MgO est ajouté en quantités stœchiométriques avec le PAA, en considérant que deux unités de répétition de PAA (donc deux fonctions carboxylate) interagissent avec un Mg²⁺. Jusqu'à un taux de 0,84 %s/s de dispersant, ceci permet de donner lieu à une solidification convenable et très rapide. Pour des taux plus élevés, la coagulation n'a pas lieu à température ambiante, ce qui pourrait provenir du recouvrement des particules de MgO par le PAA, limitant sa solubilisation. Il faut alors augmenter la température (autour de 60°C) ou le taux de MgO. Une température de 5°C peut être utilisée pour améliorer l'ouvrabilité lorsqu'elle n'est pas suffisante (en particulier pour de faibles taux de dispersant). Une fois le coulage réalisé, une température de 60°C peut quant à elle permettre d'accélérer la coagulation. Elle peut ainsi passer de plusieurs heures à quelques minutes ou dizaines de minutes.

Concernant les résistances en compression, elles peuvent atteindre jusqu'à 500 kPa, ce qui est du même ordre de grandeur que les résistances visées dans le cadre des bétons de terre. Elles dépendent des taux de dispersant et de MgO, et PRABHAKARAN, SOORAJ, ET AL. 2009 montrent également que le taux de charges inorganiques les conditionne également. La résistance de 200 kPa rapportée dans le tableau est obtenue sur une dispersion à 55 %vol en alumine (la plus concentrée de cette étude). En diminuant cette dernière à 50 %vol, la résistance du cru est alors seulement de 40 kPa.

2.3) Utilisation en odontologie

Les systèmes faisant appel aux interactions polyélectrolytes – cations multivalents sont également utilisés en odontologie, où ils trouvent notamment leur application en tant que ciments de restauration dentaire. Les **Glass-Ionomer Cements (ou Ciments Verre-Ionomères)** comme ils sont désignés, qui seront ici appelés "**GICs**", sont issus du développement de systèmes dénommés **Dental Silicate Cements** développés à partir des années 1960 (WILSON 1996). Ces derniers sont basés sur une réaction acido-basique ; celle de fines particules de verre alumino-silicate (constituant la partie basique) et d'un liquide principalement composé d'eau et d'acide phosphorique. Le mélange produit une pâte qui durcit progressivement. Les cations libérés du verre mènent en effet au développement d'une matrice d'hydrogel de phosphate entre les particules restantes non dissoutes, ces dernières jouant le rôle de squelette granulaire et participant donc aux propriétés mécaniques du ciment. Ces systèmes présentaient cependant de nombreux défauts dont une résistance limitée à l'hydrolyse, leur conférant une stabilité relativement faible en milieu buccal. Pour pallier cela, d'autres acides ont été évalués et le PAA s'est avéré un candidat approprié pour remplacer l'acide phosphorique, tout en assurant une bonne stabilité à l'hydrolyse au matériau. Le développement de

ces systèmes a cependant duré de nombreuses années, la mise au point d’une composition permettant une ouvrabilité acceptable s’avérant très compliquée. L’hypothèse fut émise que les ions Al^{3+} libérés de façon trop rapide pouvaient en être responsables. L’acide citrique et l’acide tartrique ont alors été testés car connus pour éviter la précipitation des ions Al^{3+} (utilisation en tant que séquestrant) ; si le premier fut inefficace (quoique NICHOLSON 1998 évoque pourtant des effets similaires à ceux de l’acide tartrique...), le second constitua la découverte décisive permettant la commercialisation de ces ciments. Ce dernier permettait, en plus d’améliorer l’ouvrabilité, de diminuer le temps de prise, et possiblement d’améliorer également les propriétés mécaniques et la résistance aux attaques acides. Plus récemment, NICHOLSON 1998 semble montrer que ce sont plutôt les ions Ca^{2+} qui sont les premiers à former des liaisons avec les chaînes PAA, tandis que les ions Al^{3+} ne prennent pas immédiatement part à la formation du réseau (Tableau 4). Les ions Al^{3+} sont pourtant apparemment libérés en même temps que les ions Ca^{2+} au cours de l’attaque acide ; les analyses de solutions issues de lavages acides de particules de verres tendent en tout cas vers cette conclusion. Il se pourrait donc que l’aluminium soit libéré sous une forme ne le rendant pas immédiatement disponible pour interagir avec le polyélectrolyte. Comme des espèces condensées telles que $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ sont connues pour exister en solution aqueuse, des structures de cette forme peuvent être formées dans les premiers temps de l’attaque acide, expliquant l’indisponibilité des ions Al^{3+} dans les premiers temps de la formation du ciment. De ceci pourrait provenir le décalage temporel entre la libération de l’aluminium et la disponibilité des ions Al^{3+} pour interagir avec le polyélectrolyte.

Avec l’ajout d’acide tartrique, les temps de formation des polyacrylates de calcium et d’aluminium tendent à devenir équivalents (Tableau 4) ; les ions Ca^{2+} mettent plus de temps à former des liaisons avec les chaînes polyacrylate, tandis que les ions Al^{3+} en mettent moins.

Des études ont notamment montré que l’acide tartrique pouvait former des complexes avec les cations avant le polyélectrolyte, et donc jouer son rôle de séquestrant. Ainsi, l’acide tartrique pourrait réagir préférentiellement avec le verre, probablement parce qu’il est plus acide que le polymère. Cependant, ceci constitue au mieux une condition nécessaire mais non suffisante au fait que l’acide tartrique puisse modifier les cinétiques de réactions du ciment, car d’autres types de ciments n’ont pas bénéficié de cet effet.

Polyacrylate métallique	Temps de première apparition	
	Sans acide tartrique	Avec acide tartrique
Ca-PAA	45 s	240 s
Al-PAA	540 s	240 s

Tableau 4 : Temps de première apparition des bandes spectroscopiques infrarouges correspondant aux polyacrylates de calcium et d’aluminium, obtenus par FTIR sur un Ciment Verre-Ionomère expérimental. NICHOLSON 1998

Les tenants et les aboutissants concernant ces questions ne sont pas encore bien compris. On pourrait cependant penser que le fait que l’acide tartrique retarde la formation des polyacrylates de calcium puisse être à l’origine de la meilleure ouvrabilité, et que le fait qu’il accélère la formation des polyacrylates d’aluminium pour la faire correspondre à celle des polyacrylates de calcium puisse mener à un durcissement plus abrupt et plus rapide du ciment. Concernant le fait que la disponibilité des cations Al^{3+} semble plus rapide en présence d’acide tartrique, on peut se demander si ce dernier remplace ou modifie les espèces condensées d’aluminium possiblement formées lors de l’attaque acide dont nous avons discuté plus haut.

Compositions actuelles

Aujourd’hui, la partie basique d’un GIC utilisé dans un usage de restauration dentaire est généralement constituée d’un verre de « calcium fluoro-aluminosilicate » contenant des composés de Si, Al, P, F, Na et Ca (avec parfois Sr, Ba et Zn plus récemment). Une composition type est indiquée dans le Tableau 6. Les particules ont une taille d’environ 4 μm .

La partie acide est un liquide, consistant en une solution aqueuse concentrée (autour de 50 %_{wt}) de PAA (acide polyacrylique) ou de copolymères en étant dérivés. Le copolymère acide acrylique – acide maléique est souvent mentionné. Selon SMITH 1998, il permettrait d’éviter le phénomène de gélification du liquide observé au cours du temps dans le cas de solutions de PAA concentrées. Il procure également une plus grande réactivité grâce à son plus grand nombre de groupements carboxylique par unité de répétition et à sa plus grande acidité. Cependant, cela peut aussi amener une fragilité plus marquée des ciments et selon WILLIAMS & BILLINGTON 1991, la résistance peut parfois chuter au cours du vieillissement du matériau. Les masses molaires des polymères utilisés sont rarement précisées, et se situeraient autour de quelques dizaines de milliers de g/mol. L’utilisation de polymères à grande masse molaire a un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques, mais elle doit rester assez faible pour permettre une concentration élevée au sein du liquide.

Le rapport massique poudre/liquide est d’environ 1/1 à 3/1. Le tableau suivant donne une idée de la constitution approximative d’un *Ciment Verre – Ionomère* (selon BILLINGTON ET AL. 2006) :

verre	polyacide	eau	acide tartrique
72,5 %	13,6 %	12,5 %	1,3 %

Tableau 5 : Composition approximative d’un *Ciment Verre – Ionomère* (selon BILLINGTON ET AL. 2006)

Ces systèmes sont donc particulièrement concentrés en polyacide (> 50 %wt dans l’eau), qui réagit avec des poudres réactives présentes en grande quantité.

Un exemple de composition de verre est donné ci-dessous (issu de SMITH 1998).

Species	Composition	% Mass
	A	B
SiO ₂	41.9	35.2
Al ₂ O ₃	28.6	20.1
AlF ₃	1.6	2.4
CaF ₂	15.7	20.1
NaF	9.3	3.6
AlPO ₄	3.8	12.0

Tableau 6 : Exemple de composition d’un verre utilisé dans les *GICs*

BILLINGTON ET AL. 2006 ont également combiné plusieurs études pour pouvoir donner une composition molaire approximative de la matrice des ciments formés par les *GICs*. Les quantités, en mmol, des principales espèces la formant sont données dans le Tableau 7. Il n’est pas précisé sous quelles formes sont les espèces présentes. On remarque la présence d’une quantité non négligeable de Si ; selon certains auteurs un gel inorganique pourrait coexister avec le réseau organique ce qui renforcerait la matrice.

Elément	Al	Ca	Si	Na	P	F	-COOH (PAA)	-COOH (tartrique)
n (mmol)	0,232	0,067	0,142	0,133	0,0338	0,568	1,889	0,174

Tableau 7 : Composition approximative correspondant à un gramme de la matrice d’un ciment type. "-COOH" représente le nombre de moles équivalent en fonctions acide carboxylique apportées par le PAA (dans le cas où il s’agit d’un homopolymère) et par l’acide tartrique

Caractéristiques

Les ciments *GICs* présentent généralement une ouvrabilité de quelques dizaines de secondes, et un temps de prise de quelques minutes. Ils présentent des caractéristiques mécaniques élevées, la résistance en compression des ciments durcis pouvant atteindre entre 170 et 270 MPa, d’après une étude de WILLIAMS & BILLINGTON 1991 portant sur différents ciments commerciaux.

Ils diffèrent principalement des systèmes que nous cherchons à mettre en œuvre par l’utilisation de particules de verre en tant que charge, ainsi que par la forte concentration en charges et en polyélectrolyte dans l’eau. Ceci leur confère une consistance plutôt pâteuse (faible quantité de liquide, qui plus est concentrée en polyélectrolytes), appropriée à la mise en œuvre recherchée pour de tels ciments. Le fait d’utiliser des particules de verre en tant que charges (faisant office de réserve de cations en même temps) est un avantage non négligeable, la structure vitreuse pouvant libérer assez facilement les cations nécessaires à la prise.

Malgré ces particularités, et le fait que leurs propriétés mécaniques très élevées (relativement aux crus céramiques présentés en *Gelcasting* et *DCC*) soient liées à leurs fortes concentrations en réactifs, il n’en reste pas moins que ces systèmes constituent un cas concret d’utilisation du PAA couplé aux ions Ca^{2+} et Al^{3+} dans la formulation d’un matériau présentant une capacité de solidification en peu de temps pour former un solide résistant.

3) Potentialités de l’alginate

Cette dernière section présente un état de l’art dédié au second polymère retenu : l’alginate. Elle est particulièrement détaillée car c’est ce polymère qui a principalement fait l’objet des études expérimentales de cette thèse. En premier lieu, nous présentons les généralités à propos de cette macromolécule et décrivons sa structure chimique. Sa gélification ionotropique (gélification induite via des espèces ioniques) en milieu aqueux et sans charges inorganiques est ensuite explorée en détail : mécanisme de gélification, procédés utilisés, et principaux paramètres influençant les caractéristiques des gels obtenus. Enfin, ses applications dans le cadre du *Gelcasting* puis des matériaux de construction sont abordées.

3.1) Présentation des alginates

Les alginates⁷ sont des polysaccharides obtenus à partir de différentes espèces d’algues brunes ou de bactéries. Ceux disponibles dans le commerce proviennent essentiellement d’algues, dont ils constituent plus de 40 % de la matière sèche. La macromolécule y joue un rôle structurel, en leur apportant résistance et flexibilité. Plusieurs espèces d’algues brunes sont utilisées pour leur extraction, parmi lesquelles *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera* ou encore *Lessonica nigrescens* (DONATI & PAOLETTI 2009). La production industrielle mondiale d’alginate est estimée à 30.000 tonnes par an, ce qui constitue probablement un peu moins de 10 % des matériaux synthétisés à partir de macro-algues. Cette ressource renouvelable apparaît ainsi très disponible (DONATI & PAOLETTI 2009).

Les alginates sont principalement utilisés pour leurs propriétés stabilisantes, épaississantes et gélifiantes. Ils font l’objet d’applications variées dans les industries pharmaceutiques et agroalimentaires. Les gels d’alginate, biocompatibles, peuvent notamment être utilisés en tant que matrice pour l’encapsulation de cellules vivantes, qui pourront être utilisées pour la production de

⁷ Dans notre exposé, nous nous référons souvent à "l’alginate" au singulier car nous l’employons en tant que terme générique pour désigner une famille de polysaccharides. Cependant, ces macromolécules sont constituées de deux unités de répétition différentes, ce qui induit une grande variabilité de compositions et de propriétés. C’est pourquoi le terme est également employé fréquemment au pluriel dans la littérature.

protéines ou bien servir à des opérations de transplantation cellulaire (HENNINK & VAN NOSTRUM 2002). Ils sont aussi utilisés dans la confection de certains pansements. Comme rapporté précédemment, plusieurs études démontrent également leur efficacité en tant qu’agent gélifiant dans le cadre du *Gelcasting*.

Structure chimique et séquence

Les alginates constituent une famille de copolymères linéaires constitués d’unités acides α-L-guluronique (G) et β-D-mannuronique (M), distribués en régions de copolymères à blocs et statistiques. Les monomères sont ainsi arrangés en blocs homopolymère M ou G, entrecoupés de séquences copolymère comprenant les deux unités monomère strictement alternées (blocs MG) (Figure 22). La proportion des unités M et G, ainsi que des différents blocs, dépend de l’origine de l’alginate : espèce d’algue brune, tissu prélevé (tige/feuille) et saison de prélèvement. Le Tableau 8 présente quelques compositions d’alginate de différentes provenances. F_G et F_M représentent les fractions molaires en unités guluronate et mannuronate respectivement, et F_{GG} , F_{MM} , F_{GM} , F_{MG} les fractions des diades correspondantes.

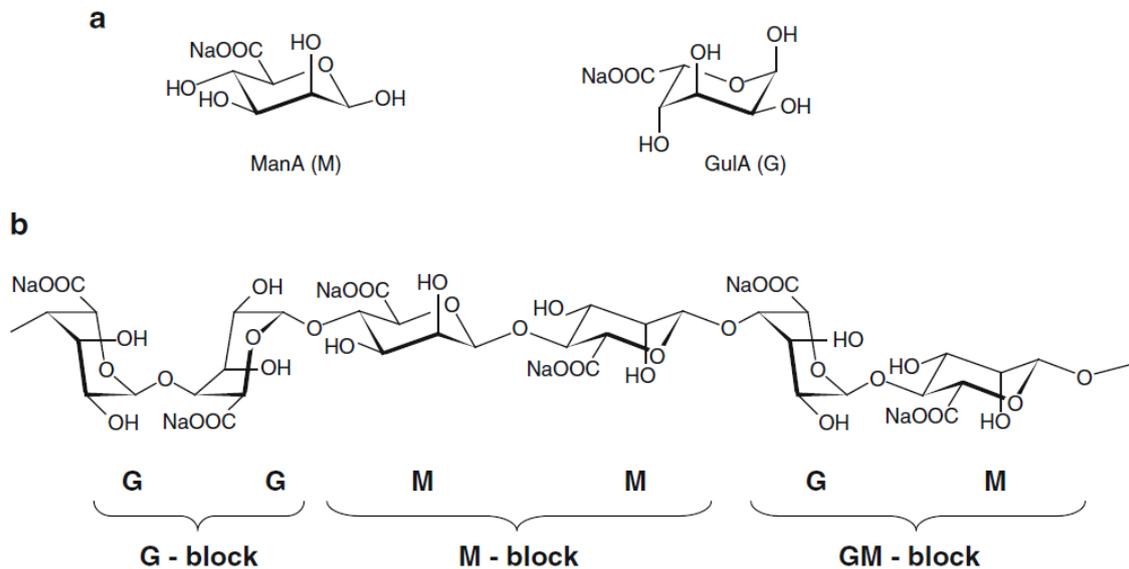


Figure 22 : Structure chimique de l’alginate (sel de sodium). (a) Conformation des unités acide guluronique et acide mannuronique. (b) Séquence présentant les blocs G, les blocs M, et les blocs alternés MG (DONATI & PAOLETTI 2009)

Source	F_G^a	F_M^b	F_{GG}^c	F_{MM}^d	$F_{GM, MG}^e$
<i>L. japonica</i>	0.35	0.65	0.18	0.48	0.17
<i>L. digitata</i>	0.41	0.59	0.25	0.43	0.16
<i>L. hyperborea</i> , blade	0.55	0.45	0.38	0.28	0.17
<i>L. hyperborea</i> , stipe	0.68	0.32	0.56	0.20	0.12
<i>L. hyperborea</i> , outer cortex	0.75	0.25	0.66	0.16	0.09
<i>Lessonia nigrescens</i> ^d	0.38	0.62	0.19	0.43	0.19
<i>Ecklonia maxima</i>	0.45	0.55	0.22	0.32	0.32
<i>Macrocystis pyrifera</i>	0.39	0.61	0.16	0.38	0.23
<i>Durvillea antarctica</i>	0.29	0.71	0.15	0.57	0.14
<i>Ascophyllum nodosum</i> , fruiting body	0.10	0.90	0.04	0.84	0.06
<i>Ascophyllum nodosum</i> , old tissue	0.36	0.64	0.16	0.44	0.20

Tableau 8 : Compositions d’alginate de diverses provenances (SMIDSRÖD & DRAGET 1997). F_G et F_M représentent les fractions molaires en unités guluronate et mannuronate respectivement, et F_{GG} , F_{MM} , F_{GM} , F_{MG} les fractions des diades correspondantes

Solubilité des alginates en solution

Les sels de sodium d'alginate, souvent utilisés industriellement, sont solubles dans l'eau. En revanche l'acide alginique ne l'est pas, en raison des liaisons hydrogène présentes entre les acides carboxyliques. En diminuant le pH d'une solution d'alginate de sodium, on peut ainsi donner lieu à une séparation de phase ou à la formation d'un hydrogel acide. De tels gels "acide" (par opposition aux gels ionotropiques abordés ci-après) peuvent en effet être obtenus en acidifiant une solution d'alginate de sodium en dessous de la valeur de pKa des unités acide (pKa = 3,38 et 3,65 respectivement pour M et G, en solution de NaCl à 0,1 M). Ces gels seraient stabilisés par les liaisons hydrogène entre unités M et G sous forme acide donc reprotonée (DRAGET ET AL. 1994). Selon DRAGET ET AL. 2006, leurs propriétés mécaniques sont moindres que celles rencontrées pour les gels ionotropiques. Ils sont plus fragiles et de moindre résistance. Dans leurs conditions expérimentales, ils montrent une résistance en compression dix fois moins élevée et une déformation à la rupture deux fois moins grande. Dans la suite de ce rapport, nous traitons en détail des gels ionotropiques formés à l'aide de cations multivalents.

3.2) Gélification en solution aqueuse

3.2.1. Mécanisme de gélification

L'alginate est un polyanion ; en solution aqueuse, une partie des fonctions acide carboxylique se trouve sous forme ionisée, et ceci dans une proportion d'autant plus grande que le pH est élevé. La présence de ces charges négatives le long de la macromolécule induit des interactions avec les cations multivalents menant à des phénomènes de gélification. HAUG & SMIDSRØD 1965 ont notamment étudié les interactions avec de nombreux ions divalents (Sr²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺) et SREERAM ET AL. 2004 et GREGOR ET AL. 1996 celles avec les ions Fe³⁺ et Al³⁺ respectivement. HASSAN 1991 mentionne également une possibilité de gélification avec l'ion monovalent Ag⁺.

L'alginate montre une capacité très sélective à se lier aux cations. SMIDSRØD 1974 rapporte que l'affinité du polyélectrolyte avec différents cations divalents augmente dans cet ordre : Mg²⁺ << Mn²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺ < Ba²⁺ < Cu²⁺ < Pb²⁺. Il précise que les ions Mg²⁺ sont des ions non gélifiants. SMIDSRØD 1974 a également montré que cette affinité était dépendante de la composition de l'alginate et en particulier qu'elle augmentait avec une augmentation du taux d'unités guluronate. Il a proposé le classement suivant pour les forces de liaison de plusieurs cations sur les trois fragments d'alginate :

Blocs GG : Ba > Sr > Ca >> Mg

Blocs MM : Ba > Sr ~ Ca ~ Mg

Blocs MG : Ba ~ Sr ~ Ca ~ Mg

Cette dépendance de l'affinité en fonction de la composition de l'alginate a mené à proposer un mécanisme de chélation d'ions impliquant essentiellement les séquences G dans la formation de l'hydrogel. Les propriétés de chélation d'ions ont ainsi été attribuées originellement à une forte interaction interchaîne entre blocs G et ions divalents. Le modèle de la « boîte à œufs » a été proposé dans les années 1970 (GRANT ET AL. 1973) pour décrire les zones de jonctions à l'origine de la gélification ionotrope de l'alginate. La conformation des séquences G, en forme de cavités, autoriserait en effet une capture bien plus efficace des cations, contrairement aux séquences MG ou M. Précisons qu'il s'agit plus précisément d'une chélation, dans le sens où les atomes d'oxygène des unités sucre interagissent aussi avec les cations (cf. Figure 23 (a)). Ces interactions constituent un phénomène coopératif menant à des zones de jonction étendues, qui connectent entre elles plusieurs chaînes d'alginate et peuvent donner lieu à un hydrogel. Ces zones de jonctions peuvent être vues comme des "nanocristallites" reliées élastiquement par les chaînes restées libres. Une représentation schématique de la jonction possible formée dans un alginate riche en unités guluronate est donnée Figure 23 (b).

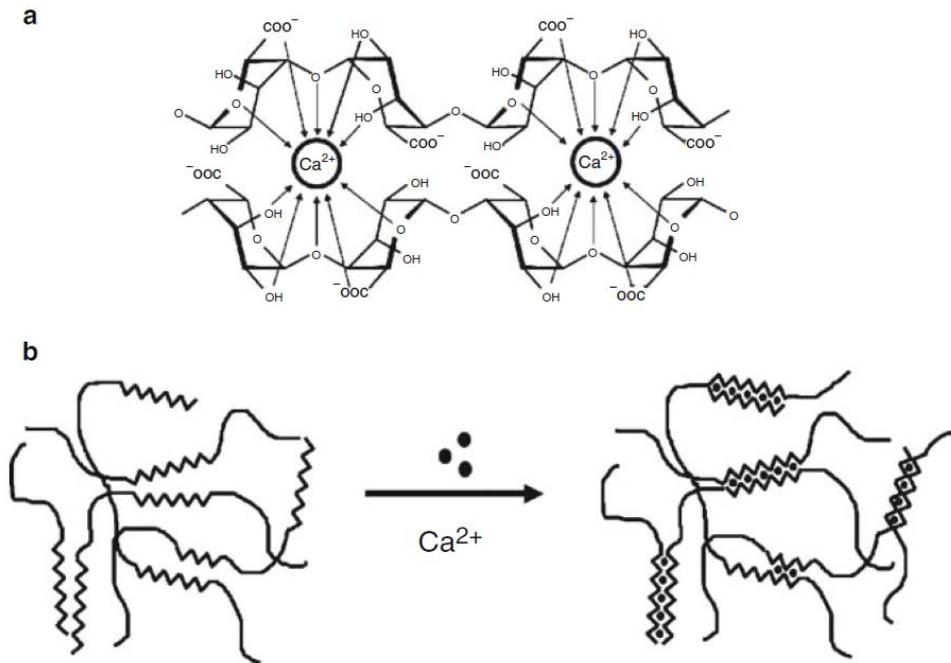


Figure 23 : Liaison de cations divalents par l’alginate – modèle de la boîte à œufs. (a) Chélation de cations divalents. (b) Formation d’une zone de jonction interchaîne (DONATI & PAOLETTI 2009)

FANG ET AL. 2007 ont proposé trois étapes successives de formation du gel d’alginate lorsque la concentration en ions calcium augmente. Elles sont illustrées en Figure 24. (1) Dans un premier temps, la formation de monocomplexes a lieu, suivie par (2) l’apparition d’une dimérisation « boîte à œufs » puis (3) d’un assemblage latéral des dimères formés. Précisons que cette étude a porté sur une solution d’alginate de faible concentration (0,52 g/L).

L’étude de FANG ET AL. 2007 met également en évidence que le calcium introduit ne se lie pas dans sa totalité à l’alginate. La complexation des ions par l’alginate a d’ailleurs lieu avec plus de difficulté aux faibles taux de calcium (étape 1).

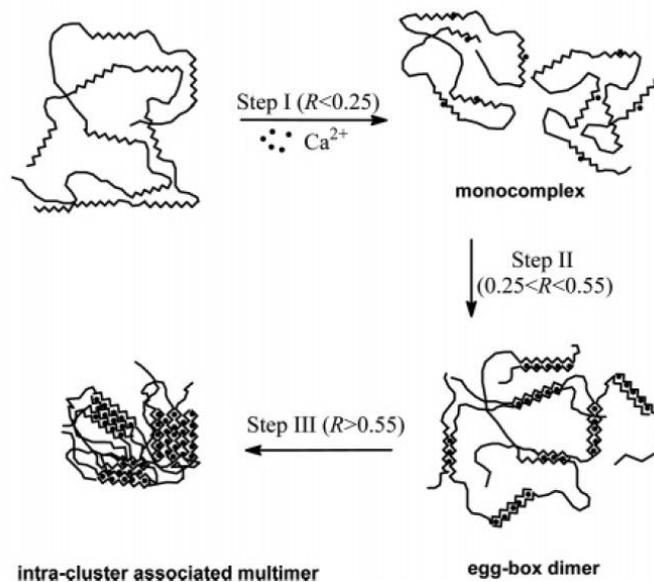


Figure 24 : Illustration schématique des étapes d’interactions entre alginate et calcium. R est le rapport $Ca^{2+} / \text{unités guluronate}$ (en considérant que seules ces unités interagissent avec le calcium, leur sélectivité étant bien supérieure à celle des unités mannuronate). D’après FANG ET AL. 2007

Récemment, la possibilité d’utiliser des enzymes (les épymérasés) pour obtenir des chaînes d’alginate composées essentiellement d’un seul type de séquence (blocs M, blocs G ou séquences alternées MG), a permis de mieux comprendre le rôle de ces dernières en regard de leurs propriétés de chélation d’ions. La production d’un alginate à séquence MG a notamment donné lieu à un gel stable en présence d’ions Ca^{2+} , en l’absence de toute séquence G. Ceci a ainsi révélé la participation des séquences MG à la formation du gel, et a permis de proposer l’existence de trois jonctions possibles : GG/GG, MG/MG et GG/MG (Figure 25) (DONATI ET AL. 2005).

MØRCH ET AL. 2006 ont également pu mettre en évidence la capacité de liaison des blocs MG avec les ions Sr^{2+} , en plus de Ca^{2+} , ainsi que celle des blocs M avec les ions Ba^{2+} . De telles études, qui permettent de mieux comprendre les différents effets d’un ion donné sur des alginates naturels de différentes compositions, sont fondamentales pour élaborer des matériaux aux propriétés désirées.

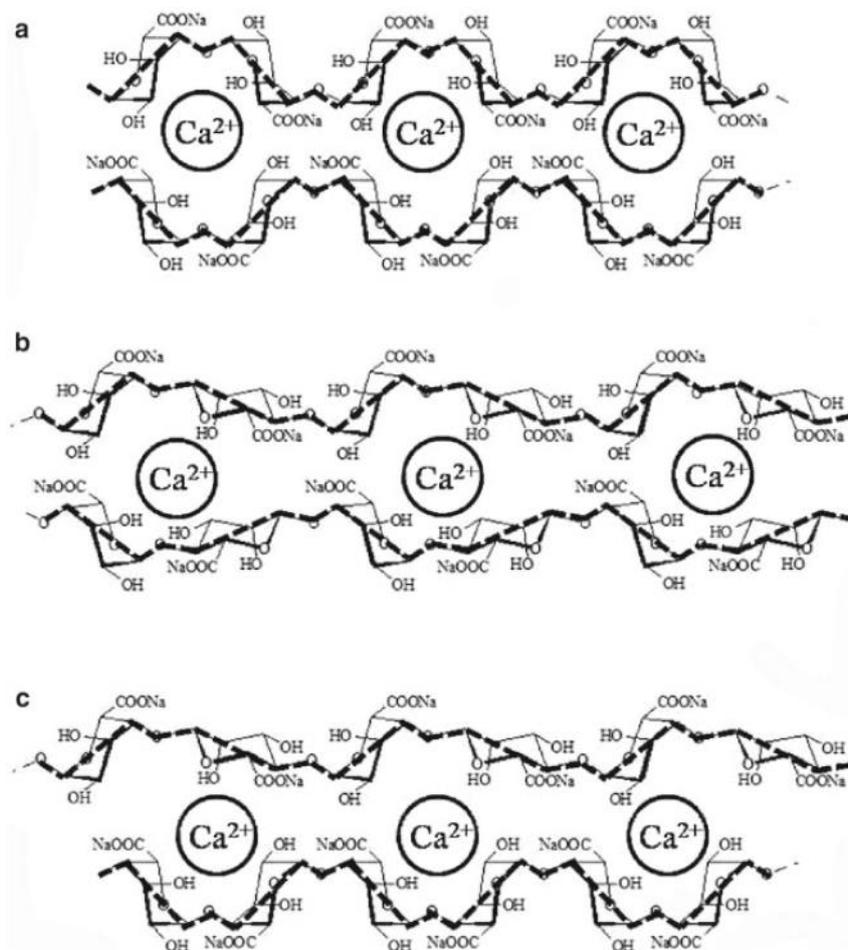


Figure 25 : Les trois jonctions possibles dans les hydrogels d’alginate : (a) jonction GG/GG, (b) jonction MG/MG, (c) jonction GG/MG (DONATI & PAOLETTI 2009)

3.2.2. Procédés de gélification

La cinétique de gélification dépend fortement de la méthode d’introduction des cations qui formeront les zones de jonction et donc le gel. C’est ainsi que des gels homogènes ou inhomogènes peuvent être obtenus.

Gélification inhomogène

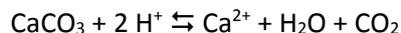
Ce type de gel est obtenu par les méthodes de **gélification externe**, par **dialyse** ou **diffusion**. Les ions gélifiants sont introduits depuis une réserve d’ions extérieure à la solution d’alginate, soit par contact direct soit à travers une membrane de dialyse. La cinétique de gélification au front de diffusion des ions est élevée, et donne lieu à une gélification instantanée. Cette approche est largement utilisée dans la préparation de billes d’alginate pour l’encapsulation de principes actifs ou l’immobilisation de cellules dans le domaine du biomédical. Elles sont typiquement obtenues en versant au goutte-à-goutte une solution d’alginate dans un bain de chlorure de calcium. Les billes obtenues présentent une structure très inhomogène ; la concentration en alginate et en calcium, ainsi que la résistance mécanique, sont beaucoup plus élevées en surface qu’au cœur de la bille (MARTINSEN ET AL. 1989). Cette inhomogénéité peut être recherchée dans certaines applications, mais elle peut aussi être modulée en ajoutant des cations non gélifiants (typiquement Na⁺) aux deux solutions, permettant ainsi de limiter la différence de force ionique (DRAGET ET AL. 1997).

Gélification homogène

Ce type de gel est obtenu par la méthode de **gélification interne**, ou **in situ**.

La simple addition de cations directement disponibles à une solution d’alginate ne permettant pas d’obtenir des gels homogènes (du fait de la liaison rapide et irréversible des ions calcium à l’alginate), il est nécessaire de faire appel à un procédé permettant un apport contrôlé des ions calcium, afin de ne les rendre disponibles qu’une fois bien répartis dans le volume. Le procédé de gélification interne est aujourd’hui une procédure viable pour y parvenir. Il est basé sur l’ajout d’un composé de calcium seulement soluble en milieu acide. Ce composé peut être sous forme de sel ou de complexe, comme le carbonate de calcium (CaCO₃), le citrate de calcium (Ca₃(C₆H₅O₇)₂) ou encore le Ca-EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique)). Il peut ainsi être dispersé de façon homogène dans une solution d’alginate de pH neutre sans provoquer sa gélification. La libération des ions Ca²⁺ est ensuite provoquée par une acidification de ce système, par exemple par l’ajout de **GDL** (Glucono-δ-lactone) qui s’hydrolyse lentement et permet une acidification progressive (DRAGET ET AL. 1991).

La libération d’ions Ca²⁺ à partir de **Ca-EDTA** n’est permise qu’à faible pH (inférieur à 4,7) (DRAGET ET AL. 1989) ; ceci a limité son utilisation dans le cas des systèmes biologiques, d’autant plus que l’EDTA a un effet ambigu sur les cultures cellulaires. L’apparition d’un gel acide d’alginate ne peut également pas être exclue. Au contraire, l’utilisation de **CaCO₃**, de par son caractère basique, permet d’obtenir un gel tout en limitant l’acidification du milieu (proche d’un pH neutre), tant qu’un rapport molaire GDL/CaCO₃ de 2 est maintenu (DRAGET ET AL. 1989). La réaction globale se produisant est la suivante :



3.2.3. Conditions de gélification

Selon PALLUAULT 2010 (citant RASTELLO DE BOISSESON 2002 dont nous n’avons pu nous procurer le document), plusieurs phases peuvent être observées suivant les concentrations en alginate et en calcium. La Figure 26 présente un diagramme de phase ayant pu être obtenu pour un système alginate – calcium.

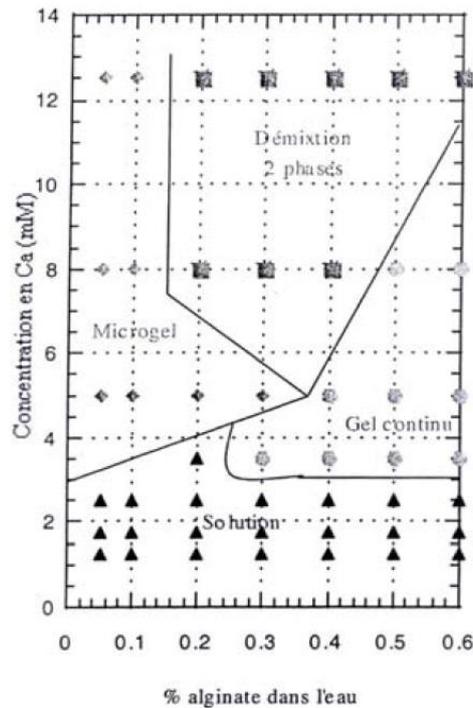


Figure 26 : Diagramme de phase du système alginate + Ca^{2+} . D'après PALLUAULT 2010 citant RASTELLO DE BOISSESON 2002

Tout d'abord, seule une phase liquide est observée tant que le taux de calcium ajouté n'est pas suffisant pour provoquer la gélification. A partir du moment où ce taux est atteint, deux cas de figure sont possibles :

- 1) Pour de trop faibles concentrations en alginate, le gel ne peut percoler et il y a alors formation d'un microgel (agrégats de gels) ;
- 2) Pour de plus hautes concentrations en alginate, la formation d'une phase gélifiée seule est observée.

En augmentant encore le taux de calcium, ceci peut entraîner une séparation de phase due à un phénomène de synérèse.

Pour des concentrations suffisantes en calcium, nous observons qu'il est ainsi possible d'obtenir une phase gélifiée homogène, qui ne requière que quelques mM de Ca^{2+} pour apparaître. Cependant sur la Figure 26, les conditions de gélification de RASTELLO DE BOISSESON 2002 ne nous sont pas connues. Il est ainsi important de rappeler que ce diagramme de phase est propre à un alginate donné (composition et masse molaire données) et relatif aux conditions physicochimiques du milieu (notamment pH et force ionique, concentration en ions Na^+ , etc.). Changer ces paramètres donnera lieu à un décalage des limites des domaines observés.

DRAGET ET AL. 1993 mentionnent une quantité minimale de calcium légèrement plus élevée pour induire la gélification des alginates qu'il étudie. Le Tableau 9 résume les concentrations en cations et les rapports molaires $r (= \text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-)$ correspondant qui ont permis l'obtention d'une phase gélifiée homogène pour une concentration d'alginate de 1%wt. "Min" et "max" correspondent respectivement aux limites de gélification et de démixtion (correspondant à une synérèse visible après 24h). La synérèse se produit ainsi pour des taux relativement faibles de calcium. Une différence notable entre les fenêtres de gélification des deux alginates (faible F_G et fort F_G) est également observée.

F_G	[Ca ²⁺] (min) (mM)	[Ca ²⁺] (max) (mM)	r (min)	r (max)
0,48	5	10	0,10	0,20
0,66	7,5	15	0,15	0,30

Tableau 9 : Fenêtre de gélification observée dans l'étude de DRAGET ET AL. 1993. La concentration de l'alginate est de 1 %wt

KUO & MA 2001 observent pour les deux alginates de leur étude des limites de démixtion du même ordre de grandeur. Elle se situe autour de $r = 0,27 - 0,36$ pour l'alginate riche en unités guluronate ($M_w = 373.000$ g/mol) et $r = 0,18 - 0,27$ pour l'alginate riche en unités mannuronate ($M_w = 463.000$ g/mol). En augmentant le taux de calcium, ils constatent que l'alginate riche en guluronate présente moins de synergie, et donc une moindre contraction.

3.2.4. Propriétés mécaniques des gels et paramètres à considérer

Les propriétés mécaniques des gels d'alginate ont été étudiées par divers auteurs à l'aide de la rhéologie dynamique ou de tests en compression. Cependant ces études portent bien souvent sur des gels réalisés par gélification externe (dialyse ou diffusion), assez peu s'intéressant à des gels homogènes obtenus par gélification interne. De plus, beaucoup de paramètres influents sont à considérer ; quantité et nature des cations divalents, et concentration, composition et masse molaire de l'alginate.

Comportement mécanique et paramètres influents

DONATI & PAOLETTI 2009 ont rapporté les tendances observées concernant l'effet des différents paramètres (relatif aux cations et au polymère) sur le module d'élasticité et la résistance à la rupture.

La rigidité du gel augmente avec les concentrations molaires en cations divalents et en alginate, car ils conditionnent le nombre de chaînes élastiquement actives. Le module d'Young montre une dépendance proportionnelle au carré de la concentration en alginate (OUWERX ET AL. 1998). KONG ET AL. 2002 mettent également en évidence l'importance de la distribution des masses molaires. Ils montrent en effet que l'utilisation d'une distribution bimodale de chaînes d'alginate (de l'ordre de 53.000 et 269.000 g/mol) permet de réduire la viscosité de la solution tout en conservant un module d'élasticité élevé du gel obtenu.

La rigidité augmente également avec la masse molaire de l'alginate employé, mais seulement jusqu'à un certain seuil. DRAGET ET AL. 1993 rapporte un seuil de 300.000 g/mol au-delà duquel le module ne montre plus d'augmentation (pour des gels obtenus par gélification interne).

Concernant l'effet de la composition de l'alginate, le module a été corrélé avec la longueur des blocs G plutôt qu'avec la quantité globale d'unités guluronate. L'effet est très prononcé pour des longueurs moyennes de blocs G de 4 à 15 unités (SKJAK-BRÆK ET AL. 1986). DRAGET ET AL. 1997 explique ceci par le fait que les zones de jonctions impliquant les unités guluronate ont une rigidité élevée du fait de la dimérisation de type « boîte à œufs » et de leur association latérale. Les chaînes élastiquement actives qui les relient sont quant à elles beaucoup plus souples, et dans le cas où elles sont courtes et peu nombreuses, le gel est ainsi plus rigide. De plus, la conversion de blocs homopolymère en blocs alternés MG (par voie enzymatique) a donné lieu à l'augmentation du module d'élasticité. Attribué dans un premier temps à la plus grande flexibilité de ces blocs par rapport aux autres (DONATI & PAOLETTI 2009), cet effet pourrait plutôt provenir de l'existence des jonctions MG/GG et MG/MG (DONATI ET AL. 2005).

Pour finir, le type de cation influe sur le module qui décroît selon cet ordre : $Pb > Cu \sim Ba > Sr > Cd > Ca > Ni > Zn > Co > Mn$. STOKKE ET AL. 1991 rapportent que des cations présentant une plus grande affinité envers les unités uronate impliquent des longueurs de blocs G plus faibles pour la formation des jonctions. Un nombre accru de jonctions (plus courtes) peut ainsi se former, augmentant ainsi le nombre de chaînes élastiquement actives.

Concernant le comportement aux grandes déformations, [MANCINI ET AL. 1999](#) et [ZHANG ET AL. 2007](#) ont étudié les courbes contrainte-déformation en compression (et en torsion pour [ZHANG ET AL. 2007](#)) de gels réalisés par gélification interne (à l’aide de CaHPO_4 et GDL). Leurs travaux mettent en évidence l’existence d’une zone non linéaire ; après la zone élastique observée aux faibles déformations et avant la rupture, le gel présente une rigidification avec l’augmentation de la déformation (augmentation de la pente de la courbe). [ZHANG ET AL. 2007](#) attribue ce phénomène aux zones de jonction. Le modèle qu’il propose considère que la contrainte globale est en fait la somme de deux contributions ; celle des zones de jonction et celle des chaînes élastiquement actives (entre ces zones de jonction). Ainsi, aux faibles déformations, seule la contribution élastique des chaînes élastiquement actives est présente. Ces dernières sont en effet plus facilement déformées dans un premier temps, car les zones de jonction sont plus rigides et résistantes. Lorsque la contrainte augmente, les zones de jonction sont progressivement sollicitées à leur tour, mais leur rigidité occasionne ce comportement macroscopique. D’après [ZHANG ET AL. 2007](#), la rupture macroscopique du gel est due à une rupture au niveau des zones de jonction.

Concernant la résistance à la rupture, [DONATI & PAOLETTI 2009](#) indiquent qu’elle est corrélée à la force des jonctions et à leur nombre. Elle augmente donc avec les concentrations en ions divalents et en alginate ([ZHANG ET AL. 2005](#)), ainsi qu’avec la masse molaire de l’alginate employé ([DRAGET ET AL. 1993](#)). Elle dépend également du type de cation utilisé. [OUWERX ET AL. 1998](#) déterminent qu’elle décroît selon l’ordre suivant : $\text{Cd} > \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Ca} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$. [DONATI & PAOLETTI 2009](#) indiquent également que les alginates présentant un F_G élevé sont connus pour donner des gels plutôt rigides et cassants, alors que ceux riches en unités mannuronate sont reconnus pour donner des gels plus élastiques, avec une rigidité plus faible mais une résistance à la rupture plus élevée. Cette assertion n’est cependant pas vérifiée dans les conditions d’étude de [KUO & MA 2001](#), présentée ci-après.

Etude de gels obtenus par gélification interne

[KUO & MA 2001](#) ont effectué une étude portant spécifiquement sur des gels obtenus par gélification interne (homogène). Deux alginates sont étudiés : l’un riche en unités guluronate (373.000 g/mol), l’autre en unités mannuronate (463.000 g/mol). L’effet du rapport M/G est ainsi étudié, ainsi que celui de la concentration en alginate et du rapport molaire $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ (de 0,09 à 0,9). La libération des cations est obtenue par ajout de CaCO_3 et de GDL, le rapport molaire GDL/CaCO_3 étant toujours égal à deux (quantités stœchiométriques pour obtenir un pH neutre). Des tests en compression uniaxiale sont réalisés sur des éprouvettes dont le diamètre serait de 18 mm et l’épaisseur de 8 mm. Le rapport de forme semble ainsi très faible, et les résistances obtenues pourraient donc être surévaluées. Toutefois, ces résultats nous intéressent avant tout dans une optique comparative.

Dans les conditions de leur étude, ils montrent que le module d’élasticité ainsi que la résistance à la rupture des gels formés augmentent avec la concentration en alginate, le taux de calcium, et F_G . La Figure 27 illustre l’effet du taux de calcium et de F_G . Il est à noter que pour de faibles taux de calcium ($r = 0,18$), l’alginate de faible F_G présente un module d’Young plus élevé.

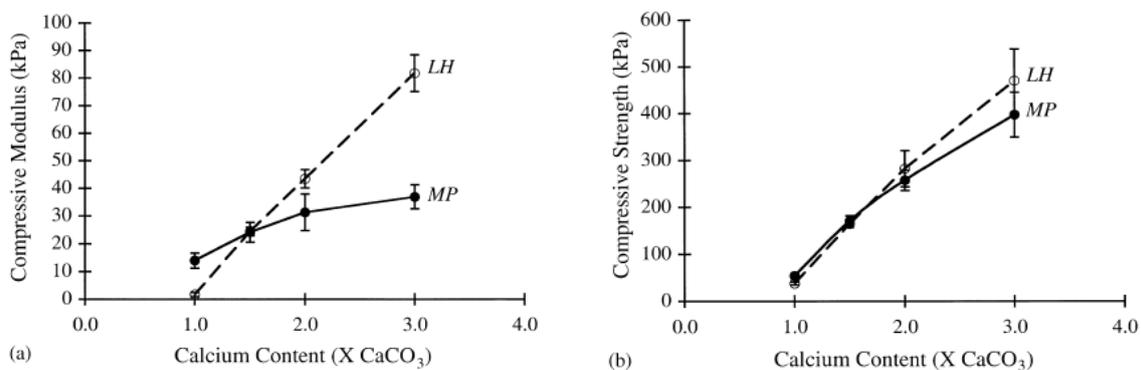


Figure 27 : Effet du taux de calcium sur (a) le module d’élasticité et (b) la résistance à la rupture (en compression uniaxiale) de gels réalisés avec un alginate de haut F_G (noté LH) et un autre de faible F_G (noté MP), à une concentration de 1,5 %wt. Le rapport r correspond à $0,18 \cdot X$ ([Kuo & Ma 2001](#))

Concernant la cinétique de gélification, elle augmente avec le taux de calcium, la température (le GDL s’hydrolysant probablement plus rapidement à température élevée) (Figure 28) et possiblement F_G (de façon moins évidente), et diminue avec la concentration d’alginate. Un ajout de CaSO_4 la fait également augmenter, le calcium étant disponible plus rapidement (Figure 28). Des gels formés exclusivement avec un apport de CaSO_4 sont formés trop rapidement, induisant une structure moins uniforme et des propriétés mécaniques plus faibles.

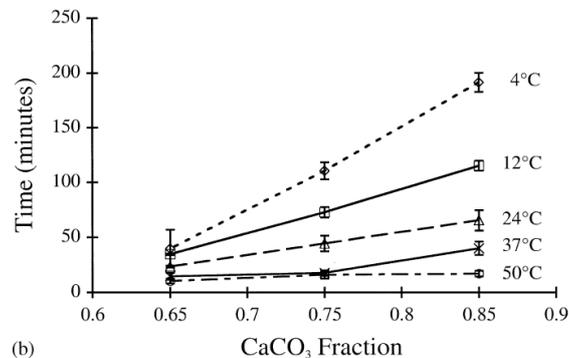


Figure 28 : Effet de la température et du taux de CaCO_3 (par rapport au CaSO_4) pour des gels formés à partir de 1,5 %wt d’alginate (haut F_G) et d’un taux de calcium $r = \text{Ca}^{2+}/\text{COO}^- = 0,36$. Le calcium est apporté via un mélange de CaCO_3 - CaSO_4 et de GDL (Kuo & Ma 2001)

3.2.5. Stabilité du gel en présence de cations et de complexants

La présence de certaines espèces affecte la stabilité des gels d’alginate. Ces derniers sont en effet sensibles aux complexants de cations multivalents (citrate, lactate, phosphate, EDTA, etc.) ainsi qu’aux ions "non gélifiants" (en particulier Na^+ et Mg^{2+}) pouvant entrer en compétition avec les ions présents dans le gel. Différentes stratégies sont référencées dans la littérature pour permettre d’améliorer la stabilité des gels d’alginate, et de billes d’alginate en particulier (SMIDSRØD & SKJÅK-BRÆK 1990) :

- Gélification à l’aide de cations de plus grande affinité que Ca^{2+} , comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} ;
- Utilisation de complexes polyélectrolytes (coacervation complexe) formés par l’interaction des polyanions (alginate) avec des polycations tels que le PEI (polyéthylèneimine), le chitosane, ou le poly(L-lysine). L’immersion de billes de gels (obtenues avec du Ca^{2+} ou un autre cation) dans une solution de polycations permet ainsi de former une membrane plus résistante sur le pourtour ;
- Utilisation de méthodes de gélification covalente, en utilisant par exemple du glutaraldéhyde.

3.3) Détails de l’utilisation en Gelcasting

En *Gelcasting*, l’alginate a été utilisé pour induire une transition liquide-solide contrôlée de dispersions céramiques concentrées. La gélification est obtenue par ajout de cations Ca^{2+} ou Al^{3+} . En général, les auteurs précisent tout au plus le fournisseur de l’alginate de sodium utilisé pour leur étude, et aucun détail n’est donné quant à son origine, son taux d’unités guluronate, et sa masse molaire moyenne. STUART ET AL. 2002 est le seul à apporter des précisions concernant la masse molaire de l’alginate qu’il utilise. Néanmoins la gamme donnée est large : 48.000 à 186.000 g/mol.

3.3.1. Gélification à l’aide d’ions Ca^{2+}

Dans le cas de l’utilisation d’ions calcium, un procédé similaire à celui de la gélification interne de solutions d’alginate (présenté plus haut) est utilisé. Il s’agit de provoquer la libération des ions de façon homogène au sein de la barbotine contenant les particules céramiques et l’alginate. De la même façon que précédemment (méthode de gélification interne), ceci est obtenu en ajoutant au mélange un sel de calcium peu soluble puis en acidifiant le milieu. Le dispersant employé (Na-HMP) fait également office de régulateur de la gélification grâce à ses bonnes capacités de chélatant des ions calcium. Il permet de prévenir toute gélification partielle et non contrôlée de la dispersion avant ajout de l’acide, et également de ralentir la cinétique de gélification.

Notons qu’il est aussi possible de provoquer la gélification grâce à une augmentation de température ; certains auteurs utilisent à cette fin du iodate de calcium ($\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$) (XIE ET AL. 2001, MA, XIE, ET AL. 2005). Une température de 60°C engendre une solubilisation partielle de ce sel permettant la gélification du cru. Selon JIA ET AL. 2003, cette faible solubilisation donne lieu à des propriétés mécaniques moins intéressantes qu’en utilisant un acide. De plus, comme une augmentation de température n’est pas envisageable dans notre cas, nous ne détaillons pas ces travaux ici.

Le procédé de *Gelcasting* a été étudié sur des dispersions d’alumine (Al_2O_3) à 50 %vol (XIE ET AL. 2003, JIA ET AL. 2002 et JIA ET AL. 2003) et de carbure de silicium (SiC) à 45 %vol (WANG ET AL. 2002). AKHONDI ET AL. 2009 a également appliqué le procédé à des nanopoudres d’alumine (25-110 nm, à 15 %vol). L’alginate est typiquement présent à hauteur de 1 à 1,5 %wt dans l’eau.

Les étapes d’obtention des crus gélifiés sont les suivantes :

- 1) Préparation de la solution d’alginate. JIA ET AL. 2002 et XIE ET AL. 2003 précisent une solubilisation de la poudre d’alginate de sodium à 70°C pendant 48h ;
- 2) Ajout du sel de calcium et du chélatant, du dispersant, et de la poudre céramique ;
- 3) Etape de broyage (12 à 24h) pour casser les agglomérats et de dégazage pour éviter les porosités, afin d’obtenir une barbotine fluide et homogène ;
- 4) Ajout de l’acide pour provoquer la gélification ;
- 5) Coulage, gélification à température ambiante, démoulage, séchage puis frittage du cru.

L’acidification du mélange menant à la libération progressive des ions Ca^{2+} est ici provoquée par l’ajout d’acide adipique. Ce dernier est ajouté sous forme de particules solides qui se dissolvent dans la barbotine. Rappelons que dans les travaux sur la gélification homogène en solution aqueuse présentés dans la partie précédente (méthode de gélification interne), l’acidification progressive du milieu semble être une condition nécessaire à l’obtention d’un gel homogène, et c’est pourquoi elle est basée sur l’ajout d’une solution de GDL. DRAGET ET AL. 1991 rapportent par exemple que l’utilisation d’une solution de HCl à la place du GDL donne lieu à une libération de calcium trop rapide et ne permet donc pas une bonne homogénéité. Dans le cas du *Gelcasting*, l’utilisation d’un acide ne présentant pas la particularité du GDL semble permise par l’ajout d’un chélatant, qui joue un rôle de modulation de la cinétique de gélification.

JIA ET AL. 2002, JIA ET AL. 2003 et WANG ET AL. 2002 utilisent du Na-HMP en tant que chélatant et du citrate d’ammonium en tant que dispersant (WANG ET AL. 2002 teste par ailleurs d’autres dispersants dans le cadre de dispersions de carbures de silicium SiC). XIE ET AL. 2003 étudie l’effet du Na-HMP et du citrate d’ammonium en tant que chélatants dans leur étude, sans mentionner l’utilisation de dispersant ; il semble que ces derniers puissent indistinctement être utilisés à ces deux fins. Le HMP semble plus intéressant que le citrate : une moindre quantité permet un temps de gélification identique, et donne lieu à un gel plus résistant.

Concernant les sels de calcium, JIA ET AL. 2002, JIA ET AL. 2003 et WANG ET AL. 2002 utilisent du phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). XIE ET AL. 2003 testent également du carbonate de calcium (CaCO_3) mais ce dernier occasionne des porosités dues à la libération de CO_2 gazeux lors de sa dissolution par

l’acide, abaissant par la suite les propriétés mécaniques du cru fritté. Du CaHPO_4 est également testé, mais sa trop grande solubilité ne permet pas de l’utiliser dans ce procédé.

Le temps d’ouvrabilité est de l’ordre de quelques minutes à partir de l’ajout de l’acide et est modulable suivant les concentrations des différents composés, en particulier du chélatant et de l’acide. Le démoulage peut être effectué quelques heures après coulage ; JIA ET AL. 2002 indiquent une durée suffisante de 8h pour tous les crus de son étude (céramiques Al_2O_3), et WANG ET AL. 2002 observent des temps de solidification (auquel le cru peut être démoulé) de 30 min à 5h (céramiques SiC). Les études citées font ressortir des tendances sur l’effet de différents constituants sur la cinétique de gélification. Tout d’abord, elle augmente avec la concentration en acide. Un taux minimum est requis pour occasionner une gélification suffisante. Il est probable que ce taux dépende en particulier du taux de chélatant, mais aussi de la concentration en alginate et en sel de calcium. Le sel de calcium augmente également la cinétique de gélification, ainsi que la résistance en flexion du cru sec. Cette observation est faite toutes conditions égales par ailleurs, ce qui sous-tend une concentration d’acide suffisante pour l’ensemble des cas étudiés. Ceci peut s’expliquer par le fait que le rapport d’ions calcium libérés / chélatant se trouve alors augmenté, ce qui apporte une disponibilité accrue des ions pour une acidification équivalente. Augmenter le taux de sel de calcium sans changer le taux de chélatant pourrait donner lieu à une moindre efficacité du chélatant par rapport aux ions Ca^{2+} libérés et donc une disponibilité accrue de ces derniers pour une acidification équivalente. Enfin, le chélatant diminue la cinétique de gélification. Un taux minimum est requis pour éviter toute gélification partielle non contrôlée de la barbotine. Les effets sur les propriétés mécaniques des crus obtenus ne sont pas clairs. En outre, ils ne sont pas pertinents dans le cadre de notre projet puisqu’il s’agit des résistances sur crus secs.

3.3.2. Gélification à l’aide d’ions Al^{3+} : utilisation de HADA

Le composé dénommé HADA (acétate d’aluminium monobasique, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{AlOH}$, Figure 29) se solubilise lentement en libérant des ions acétate (CH_3COO^-) et aluminium (Al^{3+}). Avant d’être utilisé en *Gelcasting* avec l’alginate, LAUCOURNET ET AL. 2000 l’ont utilisé seul (sans alginate) pour coaguler des suspensions d’alumine en DCC. La déstabilisation commence avec la diminution du pH et une désorption partielle du dispersant occasionnés par la solubilisation du HADA. Ces deux phénomènes réduisent l’écart entre pH et PIE en diminuant la valeur du premier et en augmentant la valeur du second. L’augmentation de force ionique par la libération d’ions Al^{3+} mène enfin à une coagulation très efficace : une concentration de 0,1 M est atteinte, et il suffit de 0,1 à 0,2 M d’ions aluminium pour la provoquer, contre 1 à 2 M dans le cas d’ions monovalents. Cependant, le procédé s’appuie sur une augmentation de température à 60°C pour optimiser la solubilisation du HADA.

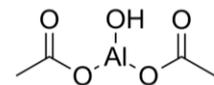


Figure 29 : Structure du HADA

Dans l’étude de STUART ET AL. 2002, le HADA est cette fois utilisé dans le cadre du *Gelcasting* de suspensions d’alumine à l’aide d’alginate. L’utilisation de l’alginate en faible quantité (<0,1 %s/s) y est présentée comme une amélioration de la coagulation provoquée par le HADA, en permettant d’atteindre des résistances satisfaisantes à température ambiante sans besoin d’agir sur la température. La gélification des chaînes d’alginate sous l’effet des ions Al^{3+} libérés par le HADA amène en effet un mécanisme supplémentaire participant à la solidification du cru. Une dispersion d’alumine concentrée à 58 %vol et dispersée à l’aide de citrate d’ammonium est étudiée. Différents taux d’alginate et de HADA sont testés, les taux maximums s’élevant à 0,1 %s/s (environ 5,5 g/l) et 1 %s/s respectivement. Des temps d’ouvrabilité de quelques minutes à environ 2h sont relevés. Les propriétés mécaniques sont ici pertinentes à présenter. Elles sont en effet évaluées sur cru humide (en l’absence de séchage), à l’aide de tests de compression sur des éprouvettes cylindriques (Φ 20 mm - h 50 mm) démoulées 24h après coulage. Le comportement mécanique des éprouvettes est illustré en Figure 30.

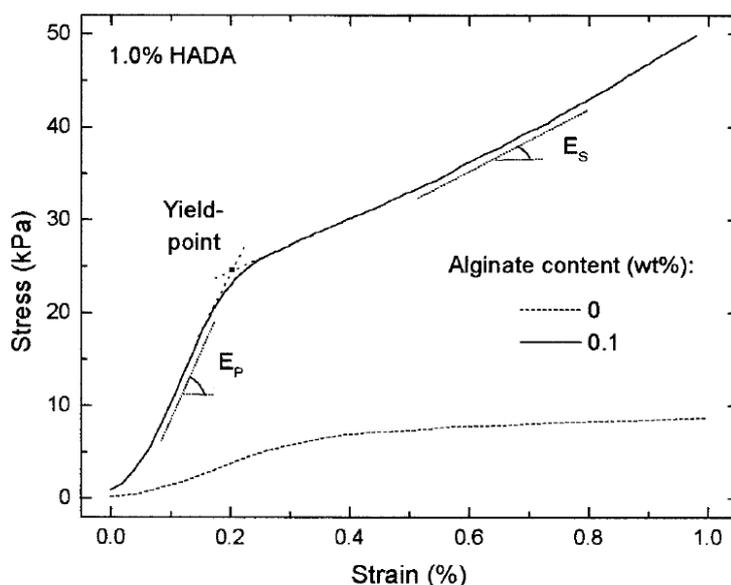


Figure 30 : Allure des courbes contrainte-déformation (en compression) de crus d'alumine consolidés avec 1 %s/s de HADA, avec ou sans alginate. Les trois paramètres utilisés pour décrire le comportement mécanique sont indiqués : la limite d'élasticité, le module d'élasticité E_p et le "module de durcissement" (*hardening modulus*) E_s après dépassement de la limite d'élasticité (STUDART ET AL. 2002)

La présence de l'alginate entraîne une limite d'élasticité ainsi qu'un module d'élasticité bien supérieurs à ceux obtenus sur cru coagulé simplement par ajout de HADA, à température ambiante (procédé DCC seul). La limite d'élasticité maximale obtenue dans cette étude s'élève à 27 kPa, obtenue pour les taux maximums d'alginate et de HADA. Cette résistance en compression reste assez faible par rapport à ce qu'il est possible d'atteindre avec d'autres systèmes DCC, et elle pourrait sans doute être améliorée en augmentant le taux d'alginate et le taux d'ions Al^{3+} disponibles (par exemple en chauffant le mélange). Il est également observé que les éprouvettes contenant de l'alginate ne sont pas sensibles aux vibrations contrairement à celles ne comprenant que du HADA qui se déforment dès deux secondes de sollicitation.

3.4) Utilisation dans les matériaux de construction

3.4.1. L'alginate dans la construction en terre

L'alginate est déjà utilisé en stabilisation des sols (SCHNEIDER 1977) ou pour renforcer des briques de terre crue (GALAN-MARIN ET AL. 2010, DOVE 2014, DOVE ET AL. 2016), mais pas à notre connaissance pour solidifier de façon homogène et progressive un mur en terre coulée. L'objectif de ces auteurs est donc fondamentalement différent du nôtre, puisqu'ils emploient l'alginate pour améliorer la cohésion du matériau à l'état sec, pas pour provoquer la gélification du matériau avant séchage via la libération de cations multivalents dans le milieu. Nous nous contenterons donc d'une présentation succincte de leurs résultats. Signalons que d'autres polysaccharides ont pu être étudiés dans l'objectif d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau sec, comme la gomme xanthane ou la gomme gellane (CHANG ET AL. 2015).

GALAN-MARIN ET AL. 2010 ont étudié la possibilité de renforcer des briques de terre crue à l'aide d'alginate et de fibres de laine de mouton. Ces dernières peuvent réduire le temps de séchage, limiter le retrait et la fissuration du matériau lors du séchage, et apporter un peu de ductilité au matériau. Il a été observé que l'ajout d'alginate seul ou de fibre seule pouvait légèrement améliorer la résistance en compression, mais que la meilleure amélioration (résistance doublée, de 2,2 à 4,4 MPa) était obtenue pour une composition où les deux additifs sont présents. Un faible gain de

résistance en flexion d’environ 30% a également eu lieu, et seulement dans le cas où les deux additifs sont présents. Cette étude ne permet que partiellement de rendre compte de l’intérêt de l’alginate dans la consolidation de briques de terre crue. En effet :

- l’accent est mis sur l’utilisation de fibres en synergie avec l’alginate ;
- un seul alginate est utilisé, et les effets relatifs à la composition et à la masse molaire du polymère ne sont ainsi pas étudiés. Par ailleurs, il n’est fait aucune mention des caractéristiques de l’alginate utilisé, simplement dénommé « extrait d’algue » et fourni par l’entreprise FMC BioPolymer ;
- seul l’impact sur les propriétés mécaniques est étudié.

L’étude de **DOVE ET AL. 2016** fait suite à celle de **GALAN-MARIN ET AL. 2010** en ayant pour ambition d’étudier beaucoup plus en profondeur l’effet de l’ajout de différents alginates à des briques de terre crue, sans ajout de fibres. Elle se situe toujours dans une optique d’amélioration des propriétés mécaniques sèches mais évalue également l’impact sur la résistance à l’érosion, le comportement hygroscopique, et la microstructure. Il s’agit à notre connaissance de l’étude la plus détaillée et rigoureuse à ce jour portant sur l’utilisation de l’alginate dans des briques de terre crue. Les auteurs réalisent ici des briques de taille réduite à partir de trois terres différentes et en combinaison avec cinq lots d’alginates (de différentes masses molaires et fractions d’unités guluronate), toutes ces matières premières étant précisément identifiées et caractérisées.

Les conclusions de cette étude mettent en lumière le potentiel de l’alginate pour renforcer des briques de terre crue. Des augmentations de résistance en compression, et dans une moindre mesure en flexion, ont en effet pu être obtenues mais concernent un nombre limité de compositions. De nombreuses combinaisons n’ont pas provoqué d’amélioration voire ont détérioré certaines propriétés. Les interactions terre-alginate s’avèrent en effet complexes et dépendent de nombreux facteurs ; notamment de la composition et de la masse molaire de l’alginate, du pH de la terre, de sa concentration en calcium (susceptible de libérer une certaine quantité d’ions, non mesurée dans cette étude), ou encore de sa composition granulométrique et chimique.

La terre la plus pauvre en argiles (16 %wt) a bénéficié des augmentations les plus notables (résistances pouvant être doublées) avec l’un des alginates. Les briques témoins (sans alginate) réalisées à partir de cette terre ont présenté les plus faibles résistances parmi les trois terres utilisées. Il semble ainsi qu’une terre faiblement cohésive initialement puisse voir sa résistance mécanique ou abrasive significativement améliorée en présence d’alginate. Les briques témoin des deux autres terres ont présenté des résistances initiales plus élevées (teneurs en argiles de 27 et 31 %wt), bénéficiant beaucoup moins de l’apport supplémentaire potentiel de cohésion de l’alginate. Ce dernier peut d’ailleurs, dans certains cas et notamment pour des masses molaires élevées, avoir un impact négatif sur la résistance du matériau. La structure tortueuse de longues chaînes peut en effet limiter les interactions potentielles entre l’alginate et les particules d’argiles. Des chaînes longues occasionnent également une plus haute viscosité à concentration égale, ce qui peut rendre difficile la mise en œuvre du matériau, réduire l’homogénéité des éprouvettes, et in fine également participer à réduire les propriétés mécaniques.

Concernant les autres propriétés caractérisées, une amélioration de la résistance à l’abrasion a été observée dans certains cas. Le polymère ne rend cependant pas le matériau insensible à l’eau, et ne modifie pas les propriétés hygroscopiques dans la gamme des compositions testées.

3.4.2. L’alginate dans les bétons de ciment

L’alginate est également utilisé dans la construction en ciment, et notamment dans les bétons autoplaçants, en tant qu’adjuvant régulateur de viscosité ("Viscosity-Enhancing Admixtures", ou VEA) (**KHAYAT 1998**). De tels adjuvants permettent, en augmentant la viscosité du milieu de dispersion, d’améliorer la cohésion du béton frais afin de limiter le phénomène de ségrégation (répartition inhomogène des granulats et de la pâte de ciment) et le ressuage (remontée d’eau en surface) lors de la mise en place du matériau. Ils sont utilisés conjointement à des superplastifiants

dans les bétons autoplaçants. Les superplastifiants permettent d’obtenir des bétons de très haute fluidité dont la mise en place ne nécessite pas de vibrations, le nivellement et la consolidation se faisant sous l’action de la gravité seule. Cette fluidité pose cependant le problème d’une ségrégation accrue, à laquelle l’utilisation de VEA, comme l’alginate, permettent d’apporter une solution.

Si leur utilisation dans la construction en ciment n’est pas liée à leurs propriétés gélifiantes ou au renforcement des matériaux, elle apporte plusieurs informations intéressantes dans le cadre de la formulation d’un béton de terre. Tout d’abord, l’augmentation de viscosité due au polymère, que l’on cherche à minimiser dans la formulation des bétons de terre pour limiter la demande en eau, permettrait en contrepartie d’obtenir un béton frais plus cohésif et donc moins sensible à la ségrégation, ce qui s’avère intéressant dans le cas des bétons pompables. LACHEMI ET AL. 2004 rapportent également que l’enchevêtrement des chaînes polymères du VEA sous faible cisaillement peut d’autant plus augmenter la viscosité après mise en place (comportement thixotrope) donc limiter la ségrégation au repos.

Conclusion du chapitre I

Dans ce travail de thèse, nous allons chercher à induire une transition liquide-solide à des bétons de terre sans attendre leur séchage. La phase responsable de la cohésion du béton est la phase la plus fine, comportant les argiles. C’est donc à celle-ci que nous cherchons à conférer la solidification contrôlée. Dans ce cadre, il nous a paru pertinent de s’inspirer de procédés développés pour la mise en forme des céramiques techniques. De nombreux travaux y traitent de la même problématique de solidification de dispersions concentrées de particules inorganiques.

Parmi tous les systèmes recensés, deux nous ont semblé potentiellement transférables à l’application des bétons de terre. Ils font appel à l’utilisation de l’acide polyacrylique (PAA) et de l’alginate. Ces deux polymères sont des polyélectrolytes anioniques. Ils présentent des interactions avec les cations multivalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} susceptibles d’être libérés par la terre elle-même. Leur utilisation repose sur ces interactions qui mènent à des phénomènes de gélification et précipitation, possibles à température ambiante.

Le PAA montre une tendance plus marquée à précipiter qu’à gélifier avec des cations divalents. Son utilisation a été rapportée en *DCC* par action sur le dispersant. Il est alors utilisé en tant que dispersant de la dispersion céramique. L’ajout de MgO donne lieu à la solidification de la dispersion par la désorption du PAA, la formation d’une phase liante et un phénomène d’hétérocoagulation. La gélification ionotropique de l’alginate est quant à elle très connue. La méthode de gélification interne permet d’obtenir des gels homogènes de façon progressive. Son utilisation a été rapportée en *Gelcasting*. Elle s’appuie sur l’utilisation de CaCO_3 , HMP et acide adipique, les quantités en additifs permettant de réguler la gélification. Ce système s’avère particulièrement intéressant dans notre cas, où nous chercherons à obtenir un temps d’ouvrabilité conséquent. L’alginate possède également des avantages au niveau environnemental ; il est biosourcé, biodégradable, peu onéreux et efficace en faible quantité.

Dans la suite de l’étude, nous avons choisi d’étudier les conditions de précipitation et gélification de ces polymères en présence de cations Ca^{2+} et Mg^{2+} , ceci afin d’affiner la sélection du polymère qui sera utilisé pour le développement du béton de terre.

Chapitre II – Matériel et méthodes

I – Définition des systèmes et des notations	56
1) Systèmes étudiés	56
2) Notations relatives aux compositions.....	57
II – Matières premières.....	58
1) Liste des matières premières et additifs.....	58
2) Terres tamisées : caractéristiques	59
III – Protocoles d’élaboration des échantillons et éprouvettes.....	62
1) Suspensions de terre	62
2) Eprouvettes de mortier.....	63
2.1) Granulométrie	63
2.2) Organigramme d’élaboration	63
IV – Méthodes de caractérisation	66
1) Mesures de routine.....	66
1.1) Mesure du pH	66
1.2) Teneur en eau (W) et taux de matière sèche (TMS)	66
1.3) Humidité et température du laboratoire	66
2) Résistance en compression.....	67
2.1) Machine de compression.....	67
2.2) Développement d’essais de compression sur suspensions de terre gélifiées	68
2.2.1. Test du « plot Vicat »	69
2.2.2. Test de « compression Vicat »	70
3) Caractérisations des éprouvettes de mortiers à l’état sec	70
3.1) Tomographie aux rayons X	70
3.2) Porosimétrie mercure.....	70
3.3) Mesures hygrothermiques	71
3.3.1. Test du MBV	71
3.3.2. Mesures de conductivité thermique	72
4) Rhéologie	72
4.1) Mesures en écoulement	74
4.2) Mesures en mode dynamique	76
5) Tests empiriques de consistance des bétons et mortiers	77
6) Dosages d’ions en solution	78
6.1) Analyses ICP	78
6.2) Ionomètre	78
7) Caractérisations des alginates	80
7.1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	80
7.2) Rhéométrie capillaire.....	81

I – Définition des systèmes et des notations

1) Systèmes étudiés

Les études de ce travail de thèse ont été réalisées sur des systèmes de différents niveaux de complexité, de la solution de polymère au béton. Les possibilités de gélification des polymères choisis ont tout d'abord été évaluées en solution aqueuse. Puis leur efficacité a été testée sur des systèmes modèles comprenant la phase fine d'une terre (tamisée à 100 μm). Dans ce cas, les expérimentations ont pu être menées sur trois échelles d'études présentées dans le Tableau 10 :

- L'échelle de la suspension de terre (< 100 μm) aussi appelée "liant", sans granulats ajoutés
- L'échelle du mortier, où du sable est ajouté
- L'échelle du béton, comprenant sable et graviers

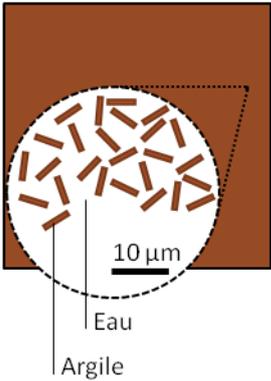
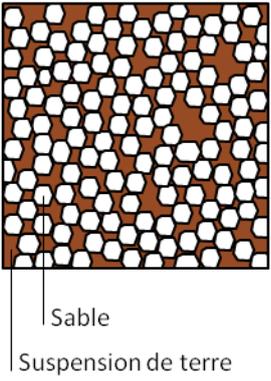
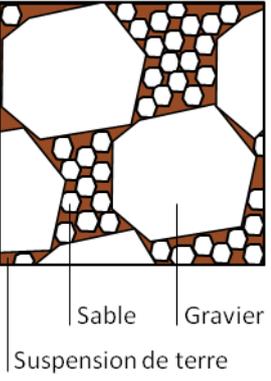
Dénomination	Suspension de terre, ou "liant"	Mortier	Béton
Composition de base	Eau pure + Terre tamisée	Eau pure + Terre tamisée + Sable	Eau pure + Terre tamisée + Sable + Graviers
Représentation schématique	 Eau Argile	 Sable Suspension de terre	 Sable Gravier Suspension de terre
Mélange frais			

Tableau 10 : Compositions et illustrations des différentes échelles d'étude

Pour les systèmes comprenant des granulats (mortier et béton), permettent de couler des éprouvettes cylindriques par coulage dans des moules. Elles peuvent alors faire l'objet de tests de compression dès qu'une solidification suffisante permet de les démouler (que ce soit par séchage ou bien par gélification du polymère incorporé). Le matériel de mise en œuvre (malaxeurs et moules) ainsi que les organigrammes présentant les étapes de préparation des suspensions de terre et des éprouvettes de mortier sont précisés en partie III de ce chapitre. Concernant les essais préliminaires de formulation de béton, les détails de préparation sont directement indiqués en chapitre V.

2) Notations relatives aux compositions

Que ce soit pour les études de gélification des polymères en solution ou sur les différents systèmes comprenant la terre tamisée, différents composés peuvent être ajoutés :

- Des dispersants permettant de réduire la demande en eau des dispersions de terre, mortiers et bétons ;
- Des polymères gélifiants, dont la capacité à provoquer une transition liquide-solide est évaluée ;
- des espèces permettant la gélification des polymères : sels de calcium, magnésium ou aluminium, ainsi qu'espèces provoquant une acidification ou une basification du milieu.

Tous les matériaux et composés utilisés sont détaillés en partie II du présent chapitre.

Les quantités de chaque matière première dans les compositions sont exprimées de différentes façons, synthétisées dans le Tableau 11. Il s'agit ici d'indiquer clairement la signification de chaque unité de concentration. Les composés donnés dans le tableau le sont seulement à titre indicatif ; leur unité de concentration peut parfois être indiquée de façon différente dans le manuscrit en fonction de la question traitée.

Composés habituellement concernés	Unité de concentration	Expression
FAC, TAP, TR (terres tamisées)	%wt	$C_x = m_x / (m_x + m_{\text{eau}})$
Alginate (polymère gélifiant)	g/l	$C_x = m_x / V_{\text{eau}}$
HMP (dispersant)	%s/s ("sec/sec")	$C_x = m_x / m_{\text{terre tamisée}}$
GDL, acide adipique (acidifiants)	M (ou mol/l)	$C_x = n_x / V_{\text{eau}}$ (avec $n_x = m_x / M_x$)

Pour un composé x , m_x est sa masse, n_x son nombre de moles et M_x sa masse molaire

Tableau 11 : Expressions des concentrations dans les formulations

Nous avons toujours travaillé en masse, le volume d'eau V_{eau} en litre est ainsi déduit de la masse d'eau pesée en considérant une densité de 1.

II – Matières premières

Sauf mention contraire, une eau déionisée ultra-pure (résistivité > 10 MΩ.cm) a été utilisée pour tous les mélanges réalisés.

1) Liste des matières premières et additifs

Le Tableau 12 et le Tableau 13 recensent l'ensemble des terres et granulats utilisés au cours du projet, ainsi que les composés pouvant être ajoutés (en solution aqueuse ou bien dans les formulations à l'échelle de la dispersion de terre, du mortier ou du béton). Ces derniers sont toujours sous forme sèche (poudre), sauf certains polymères du groupe "PAA et ses dérivés", ainsi que la soude. Les caractéristiques des terres tamisées utilisées sont détaillées dans la section qui suit. Concernant les polymères gélifiants sélectionnés d'après l'état de l'art, nous renvoyons au chapitre III où sont menées les études de gélification en milieu aqueux. Les polymères utilisés et leurs caractéristiques y sont explicités.

Désignation	Nom développé / précisions	Fournisseur	Caractéristiques / Informations
Terres tamisées (< 100 µm)			
FAC	Fines argilo-calcaires (AC 0-100)	Carrières du Boulonnais	<i>Détails dans la section suivante</i>
TAP	Terre à pisé (terre de Brézins)	Akterre	
TR	Terre rouge de Royans	Akterre	
Granulats			
Sable normalisé	CEN, EN 196-1 (Conforme ISO 679 :2009)	Société Nouvelle du Littoral	Sable utilisé pour la réalisation des mortiers. Conditionné en sachets de 1350 ± 5 g
Sable à béton	0/4 RL (0-4 mm roulé lavé)	Cemex	Sable utilisé pour la réalisation des bétons <i>Fiche technique en Annexe B</i>
Graviers	4/10 RL (4-10 mm roulé lavé)	Cemex	<i>Fiche technique en Annexe B</i>

Tableau 12 : Liste des terres et granulats utilisés durant le projet pour la réalisation des suspensions, mortiers et bétons

Désignation	Nom développé / précisions	Référence Sigma Aldrich	Masse molaire (g/mol)	Caractéristiques / Informations
Dispersants				
HMP	Hexaméta-phosphate de sodium (NaPO ₃) ₆	71600	611,77	/
Polymères				
Alginates	/	/	/	<i>Détails des alginates en chapitre III – partie III. Plusieurs lots sont étudiés</i>
PAA	Acide polyacrylique	416002	/	<i>Détails des polymères en chapitre III – partie I</i>
PAACMA	Poly (acide acrylique-co-acide maléique)	416053	/	
PAM-PAA	Poly (acrylamide-co-acide acrylique)	511471	/	
Sels de calcium et de magnésium				
CaCl ₂	Chlorure de calcium	746495	110,98	Pureté ≥ 97 %
CaSO ₄	Sulfate de calcium	237132	136,14	Pureté ≥ 99,0 %
CaCO ₃	Carbonate de calcium (calcite)	C4830	100,09	Pureté ≥ 99,0 %
MgCl ₂	Chlorure de magnésium	208337	95,21	Pureté ≥ 95 %
MgO	Magnésie	342793	40,30	Pureté ≥ 99,0 %
Additifs modificateurs de pH				
GDL	Glucono-δ-lactone	G4750	178,14	Pureté ≥ 99,0 %
Acide adipique	/	09582	146,14	Pureté ≥ 99,5 %
NaOH	Soude	SDS Réf. 1040517	40,00	Pureté ≥ 98 %

Tableau 13 : Liste des composés utilisés dans le cadre du projet

2) Terres tamisées : caractéristiques

Les fines argilo-calcaires (FAC) font l'objet de la quasi-totalité des études de ce projet. La terre à pisé (TAP) et la terre rouge (TR) ont quant à elles fait l'objet de quelques essais en fin de thèse afin d'évaluer la généralisation du procédé de gélification à d'autres terres. Ces trois terres naturelles sont sous forme tamisée à 100 µm. Elles avaient été sélectionnées et caractérisées lors du projet BAE (Béton d'Argile Environnemental, MOEVUS ET AL. 2013). Leurs distributions granulométriques respectives, alors obtenues par tamisage et sédimentométrie (ISO-2591-1 et 13317-3), sont présentées en Figure 31 (a). Les TAP et la TR n'étaient alors pas tamisées à 100 µm, et la Figure 31 (b) présente les courbes granulométriques précédentes toutes ramenées à 100 µm concernant la taille de grain maximale.

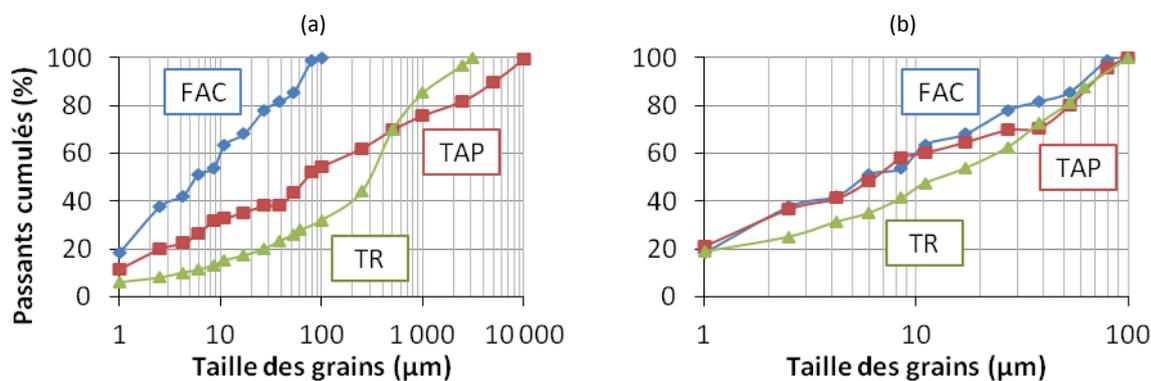


Figure 31 : Courbes granulométriques des trois terres utilisées. (a) Caractérisations issues du projet BAE et (b) courbes correspondant aux terres utilisées ici, toutes tamisées à 100 µm. Elles sont obtenues à partir des courbes du graphe (a)

Les **FAC** sont un sous-produit de l'industrie de production de granulats. Elles proviennent des Carrières du Boulonnais⁸ situées à Ferques dans le nord de la France, et sont constituées des fines particules résultant de l'étape de lavage des granulats. Après stockage extérieur, elles sont séchées puis tamisées à 100 µm. Au laboratoire, les FAC sont systématiquement stockées dans une étuve à 105°C afin de présenter un taux d'humidité constant, ce qui permet de limiter les erreurs durant la préparation des suspensions. Leur densité est mesurée avec un pycnomètre à hélium (Micromeritics AccuPyc 1330). Elle s'élève à $2695 \pm 10 \text{ kg.m}^{-3}$.

Les FAC ont été caractérisées dans le cadre du projet BAE (MOEVUS ET AL. 2013). Une analyse qualitative en diffraction des rayons X montre la présence d'argiles (illite et kaolinite), de quartz, de dolomie, de calcite et de goethite. Une estimation quantitative des principales phases minéralogiques a été réalisée par les Carrières du Boulonnais et est présentée en Figure 32.

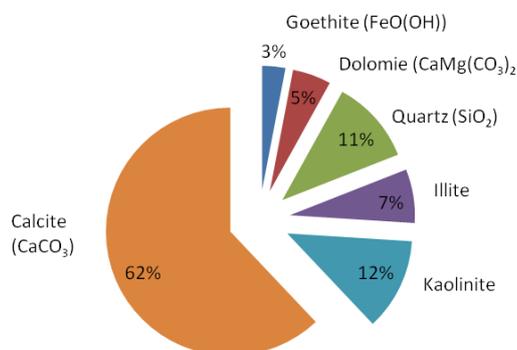


Figure 32 : Estimation quantitative des principales phases minéralogique (d'après les Carrières du Boulonnais)

La détermination du taux de carbone organique puis total (ISO 10 694) indique la présence de 8,1 %wt de carbone, dont 3,2 %wt sous forme organique. Un test d'adsorption au bleu de méthylène (norme EN 933-9) donne une valeur de 15 g/kg, permettant d'estimer la surface spécifique à 21,5 m^2/g . Ces faibles valeurs confirment l'absence ou quasi-absence d'argiles de type smectite.

La **terre à pisé (TAP)** et la **terre rouge (TR)** sont fournies par Akterre. Les analyses en DRX du projet BAE mettent en évidence la présence de quartz, d'argiles (illite, muscovite) et de feldspath (albite, microcline) dans la première, et de quartz, de kaolinite et de goethite dans la seconde.

⁸ Carrières du Boulonnais SAS, rue Louis le Sénéchal, (F) 59250 Ferques

A titre de comparaison, le Tableau 14 présente les résultats des analyses chimiques (ICP, spectromètre à plasma induit) pour les trois terres réalisées par le CTMNC lors du projet BAE.

Détermination en %wt	Sur cru			Sur cuit		
	FAC	TAP	TR	FAC	TAP	TR
Perte au feu à 1050 °C	32,5	6,14	6,3			
Silice totale exprimée en SiO ₂	18,7	77,5	74,5	27,7	82,6	79,5
Aluminium total exprimé en Al ₂ O ₃	7,1	9,2	14,0	10,5	9,8	14,9
Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃	2,3	3,7	3,7	3,4	3,9	3,9
Titane total exprimé en TiO ₂	0,37	0,57	0,56	0,55	0,61	0,60
Calcium total exprimé en CaO	37,2	0,88	0,48	55,1	0,94	0,51
Magnésium total exprimé en MgO	1,2	0,70	0,30	1,8	0,75	0,32
Potassium total exprimé en K ₂ O	0,77	1,00	0,50	1,1	1,1	0,53
Sodium total exprimé en Na ₂ O	0,09	0,52	0,05	0,13	0,55	0,05
Manganèse total exprimé en MnO	< 0,05	0,10	< 0,05	< 0,05	0,11	< 0,05
Phosphore total exprimé en P ₂ O ₅	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Baryum total exprimé en BaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Total	100,21	100,31	100,37	100,21	100,31	100,37

Tableau 14 : Analyses ICP sur les trois terres, en % massique d'oxydes

III – Protocoles d'élaboration des échantillons et éprouvettes

Nous présentons dans cette partie les protocoles d'élaboration des suspensions de terre et des mortiers réalisés tout au long de la thèse. Ils sont donnés pour le cas général suivant :

- présence de dispersant et de polymère gélifiant en plus de la terre tamisée ;
- utilisation des FAC en tant que terre tamisée, de HMP en tant que dispersant et d'alginate en tant que polymère gélifiant.

Les matériaux ne contenant pas de dispersant ou de polymère sont réalisés suivant les mêmes modalités, en supprimant simplement l'étape correspondant à l'additif non présent. Lorsqu'une autre terre est utilisée, elle remplace simplement les FAC sans autre adaptation.

1) Suspensions de terre

Les suspensions de terre tamisée, ou liants, désignent les mélanges à base de terre tamisée (FAC, TAP ou TR) et d'eau déionisée. Ceux-ci peuvent comprendre ou non différents additifs selon les cas : dispersant, polymère gélifiant et additif permettant la gélification. Les liants constituent la première étape d'élaboration des mortiers (cf. section suivante) mais de nombreuses caractérisations ont également été menées à cette échelle. Ils ont ainsi pu faire l'objet :

- de tests rhéologiques, qui ne sont permis qu'à cette échelle (où les granulats ne sont pas présents) ;
- de tests de gélification, pour estimer rapidement le potentiel gélifiant de certaines formulations. Un test d'estimation de la résistance en compression a également été développé en s'inspirant du test de l'aiguille Vicat ;
- d'analyses chimiques (dosages de cations en solution) sur le surnageant obtenu après centrifugation.

Les suspensions ont été réalisées dans des pots en plastique hermétiques de 700 ml. L'agitation est assurée par un malaxeur à hélice et est maintenue durant tout le procédé d'élaboration. Pour éviter toute évaporation, le couvercle a été adapté pour assurer l'étanchéité du récipient (cf. *Annexe A*). La majeure partie des suspensions ont été réalisées avec les FAC en tant que terre tamisée, le HMP en tant que dispersant, l'alginate en tant que polymère gélifiant, et le HMP en tant que dispersant. Les étapes d'élaboration sont les suivantes :

- 1) Préparation de la solution d'alginate. Ce dernier étant sous forme de poudre, il est introduit dans la quantité voulue d'eau déionisée et laissé sous agitation durant une nuit pour s'assurer de sa bonne solubilisation ;
- 2) Le lendemain, le HMP est ajouté à la solution d'alginate sous forme de poudre 15 min avant ajout des FAC afin qu'il soit bien solubilisé ;
- 3) Les FAC sont ajoutées de façon progressive, en 10 à 15 min. L'agitation est régulée à 250 tours/min par défaut, ou entre 250 et 350 tours/min pour les plus hautes concentrations en polymère (la viscosité de la solution est alors élevée et l'homogénéisation de la suspension est plus difficile).
- 4) La suspension est homogénéisée durant une nuit au moins (soit une vingtaine d'heures) avant utilisation.

Les liants constitués seulement de FAC, ou de FAC et de dispersant, sont simplement réalisés dans de l'eau déionisée au lieu de la solution polymère.

2) Eprouvettes de mortier

2.1) Granulométrie

La granulométrie des mortiers est optimisée de façon à minimiser le retrait au séchage des éprouvettes, optimiser leur densité finale et minimiser la quantité d'eau requise pour une consistance donnée. Elle est conditionnée par le ratio sable/FAC, qui est ici fixé à 70/30. Ce ratio a été déterminé lors de travaux antérieurs (MOEVUS ET AL. 2015) utilisant de la terre à pisé et le même sable normalisé. Il a été validé avec le modèle d'Andreasen. Ce dernier exprime la distribution granulométrique de la façon suivante :

$$F(d) = (d/d_{max})^q$$

Avec $F(d)$ (en %) les passants cumulés pour la taille de grains d correspondante, d_{max} la taille de particule maximale et q le module de distribution. On considère que la compacité maximale est obtenue pour un module q compris entre 0,2 et 0,5. Le ratio sable/TAP choisi permet d'obtenir une distribution granulométrique proche du modèle d'Andreasen avec $q = 0,4$. Nous avons vérifié que cette observation était également valable dans le cas des FAC (cf. Figure 33), qui présentent une granulométrie similaire à celle de la TAP.

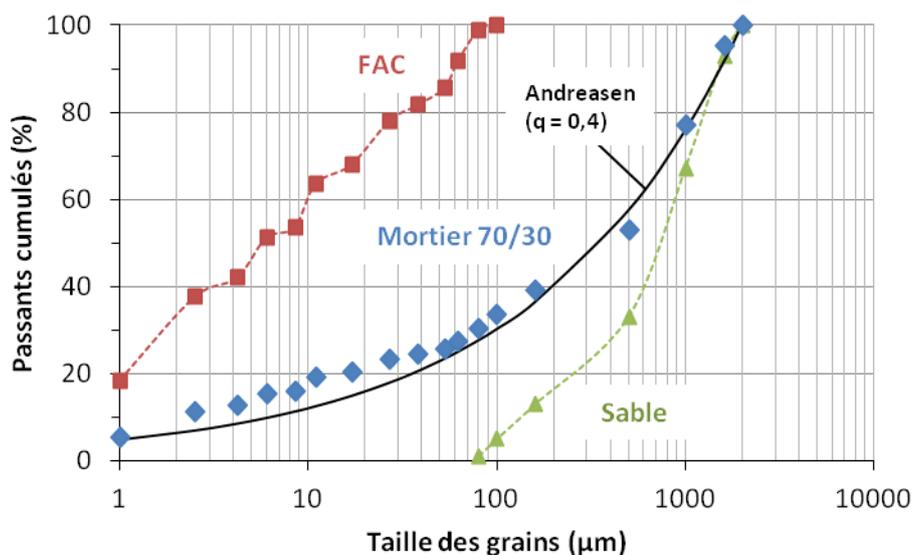


Figure 33 : Courbe granulométrique des FAC, du sable, et du mélange "mortier" 70/30. La ligne continue correspond au modèle d'Andreasen en prenant un module de distribution de 0,4

2.2) Organigramme d'élaboration

Nous présentons ici le protocole d'élaboration des éprouvettes de mortiers réalisées durant le plan d'expériences du chapitre IV - partie I. Une partie des éprouvettes est caractérisée à l'état humide (sans séchage), c'est pourquoi elles sont couvertes d'un film plastique sur les premières 24h après coulage.

Les éprouvettes réalisées en partie IV du chapitre IV ont été élaborées suivant le même protocole (en changeant la quantité de FAC pour l'une des séries d'éprouvettes). Le but est alors la caractérisation des éprouvettes à l'état sec exclusivement. Après coulage, celles-ci sont simplement

démoulées dès que possible (après séchage par une face durant quelques jours), puis caractérisées après un temps de séchage hors moule de 28 jours ou plus.

Les étapes d'élaboration sont présentées sur l'organigramme de la Figure 34. La suspension de FAC contenant l'alginate et le HMP est réalisée suivant le protocole indiqué précédemment. Le taux de matière sèche (ou TMS) de FAC dans l'eau est fixé à 66,7 %wt (correspondant à un ratio FAC/eau de 2/1 plus précisément). Après une nuit sous agitation, une partie du liant est prélevée pour des mesures rhéologiques. L'autre partie est mélangée au sable et au GDL⁹ dans un malaxeur planétaire pendant 10 min. La consistance du mortier frais est mesurée via l'étalement après 15 coups à la table à chocs. Il est ensuite coulé et compacté manuellement en quatre à cinq couches successives dans des moules cylindriques en PVC (Φ 30 mm * h 50 mm) préalablement graissés à l'huile silicone. Les moules sont soumis à 30 coups à la table à chocs et scellés hermétiquement (film plastique et plaque de 5 kg) pour éviter tout séchage. Après 24h, les échantillons sont démoulés. Une première série (quatre échantillons) est immédiatement testée en compression uniaxiale. Une deuxième série (quatre échantillons) est placée dans des sacs plastiques hermétiques durant 5 jours, pour être également testée en compression à l'état humide mais après 6 jours de gélification au total. Les éprouvettes restantes sont laissées à sécher à température et humidité ambiante durant 14 jours (6 jours dans les moules, par une face, 7 jours hors moules). Quatre d'entre elles sont surfacées avec un mortier fin de FAC et plâtre de Paris pour être testées en compression à l'état sec. Les conditions de température et d'humidité du laboratoire sont les suivantes : $22,2 \pm 4^{\circ}\text{C}$ et $43,8 \pm 7\% \text{HR}$ (cf. détails en partie suivante).

Chaque formulation de mortier est réalisée à partir d'un sachet complet de 1350 g de sable normalisé, afin de garantir une granulométrie toujours identique entre deux mélanges. Le ratio massique sable/FAC est toujours le même (70/30). La composition de base commune à tous les mortiers est indiquée dans le Tableau 15. Les quantités d'alginate, de HMP et de GDL sont variables.

Sable	FAC	Eau
1350 g	578,6 g	289,3 g

Tableau 15 : Composition de base des mortiers

Les concentrations sont exprimées :

- En %wt pour les FAC (gramme de FAC par gramme de mélange [eau+FAC])
- En g/l pour l'alginate (gramme d'alginate par litre d'eau) ;
- En %s/s pour le HMP (gramme de HMP par gramme de FAC) ;
- En mM pour le GDL (millimole de GDL par litre d'eau).

⁹ Le GDL permet de donner lieu à la gélification. Son action sera explicitée dans les chapitres suivants.

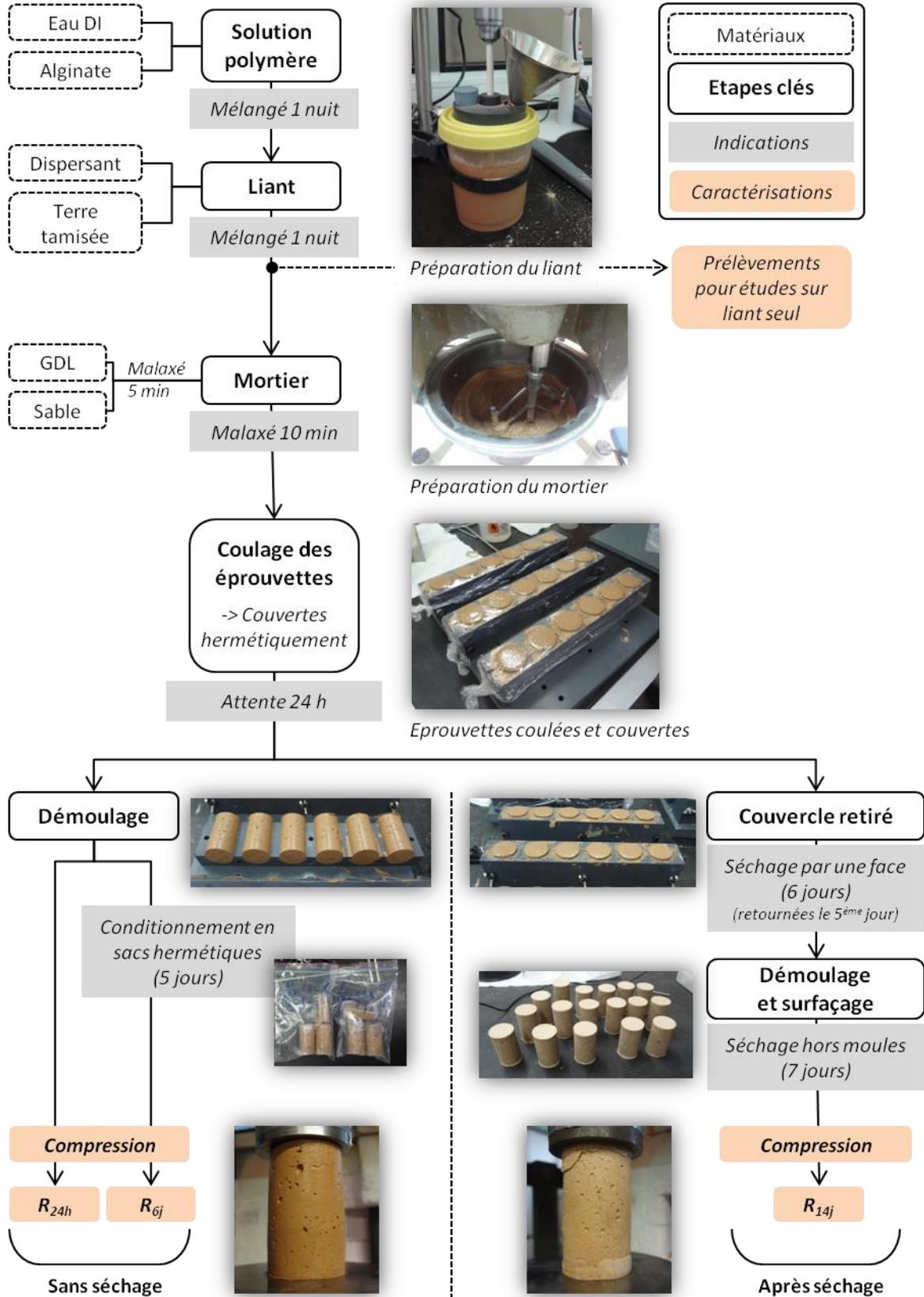


Figure 34 : Organigramme de préparation des éprouvettes de mortier

IV – Méthodes de caractérisation

1) Mesures de routine

1.1) Mesure du pH

Les mesures de pH ont été effectuées avec une électrode combinée à pénétration *SenTix Sp* de WTW. Sa membrane en verre en forme d'aiguille permet des mesures facilitées dans les hydrogels et les suspensions de terre (gélifiées ou non). Elle autorise des mesures de pH entre 2 et 13, sur une plage de température 0 à 80°C. L'étalonnage est réalisé à l'aide de solutions tampon *Schott instruments* de pH 4,00, 7,00 et 10,01 à 25°C.

1.2) Teneur en eau (W) et taux de matière sèche (TMS)

Un dessiccateur halogène (Mettler Toledo HR83) est utilisé pour déterminer la teneur en eau de certaines matières premières (comme les différents alginates utilisés) ainsi que pour contrôler celle des suspensions de terre préparées. Un échantillon de quelques grammes est placé sur la coupelle de pesée et chauffé à 105°C pendant 2h. La **teneur en eau** est calculée comme suit :

$$W \text{ (en \%)} = \frac{m_t - m_{sec}}{m_t} = \frac{m_{eau}}{m_t}$$

avec m_t la masse initiale (totale) de l'échantillon et m_{sec} sa masse finale après séchage. m_{eau} est la masse d'eau (ou d'humidité) contenue initialement dans l'échantillon et déduite des deux pesées m_t et m_{sec} . De la même façon, on peut aussi calculer le **taux de matière sèche (TMS)** de l'échantillon initial défini par :

$$TMS \text{ (en \%)} = \frac{m_{sec}}{m_t}$$

Ces deux grandeurs sont de fait reliées par la relation : $TMS + W = 1$. On parlera plutôt **d'extrait sec** pour indiquer le TMS des matières premières sous forme de poudre.

1.3) Humidité et température du laboratoire

Un hygromètre a été placé dans le laboratoire d'élaboration des liants et éprouvettes de mortier a permis d'enregistrer les variations de température et d'humidité de mai 2015 à mai 2016. Les moyennes sur l'année s'élèvent à $22,2 \pm 4^\circ\text{C}$ et $43,8 \pm 7\% \text{HR}$. La Figure 35 présente les moyennes et écarts-types pour chaque mois (avec point de mesure toutes les dix minutes).

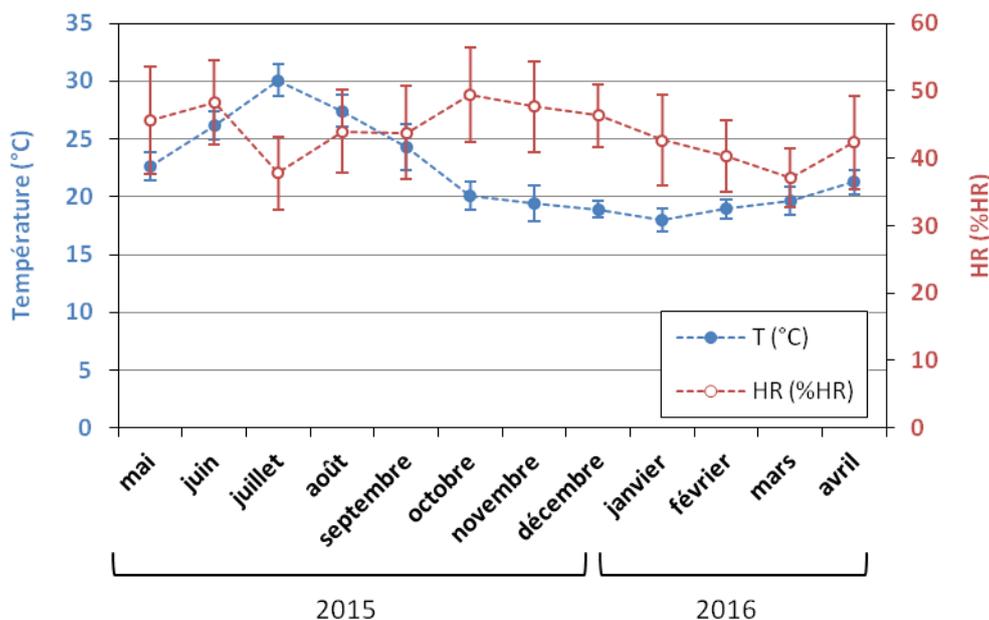


Figure 35 : Moyennes de température et d'humidité sur un an dans le laboratoire

Le séchage des éprouvettes de mortier est réalisé dans les conditions ambiantes du même laboratoire. Les séries d'éprouvettes du plan d'expériences présenté en chapitre I (partie I) ont été élaborées en avril-mai 2015 (température du laboratoire entre 21 et 26 °C). Celles de l'étude en partie IV du chapitre IV ont été réalisées entre janvier et avril 2016 (température du laboratoire autour de 20 °C).

2) Résistance en compression

2.1) Machine de compression

Les tests de compression uniaxiale sont réalisés sur les **éprouvettes de mortier ou de béton**. Elles sont obtenues par coulage du mortier ou du béton frais dans des moules cylindriques et peuvent être testées dès lors qu'elles sont démoulables, soit parce que leur séchage est suffisamment avancé, soit parce que la gélification obtenue avec les polymères gélifiants ajoutés est suffisante pour démouler. Les éprouvettes de mortier sont de dimensions Φ 30 - h 50 mm. Leur élancement (= h / Φ) est ainsi de 1,67, ce qui respecte les préconisations de [MOEVUS ET AL. 2013](#) ; pour réaliser des essais de compression fiables, l'élancement doit en effet être compris entre 1,5 et 2. Les éprouvettes de béton sont quant à elles de dimensions normalisées Φ 110 - h 220 mm.

Les **échantillons secs de mortier** sont surfacés (cf. Figure 36 (b)) afin d'obtenir des surfaces lisses et perpendiculaires à l'axe du cylindre, ce qui est une condition nécessaire pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Les éprouvettes sont ainsi recouvertes d'une couche de « mortier fin » composé d'un mélange de FAC (63,2 %wt), de plâtre de Paris (10,5 %wt) et d'eau (26,3 %wt). Pour se faire, elles sont replacées dans leurs moules qui sont surélevés de 1 mm à l'aide de cales. Le mélange est alors appliqué puis arasé à l'aide d'un couteau à enduire. Lorsqu'il est durci, la même opération est effectuée sur l'autre face. Les **échantillons non séchés (mortier ou béton)**, qui sont démoulables grâce à l'action du polymère gélifiant, ne sont quant à eux pas surfacés (Figure 36 (a) et (c)). En effet ils sont plastiques et leurs surfaces se déforment donc facilement lors de l'essai.

Les essais sont réalisés sur une machine Schenck Trebel équipée d'une cellule de force 5 kN, à une vitesse de traverse de 0,3 mm/min sur les échantillons secs (mortiers) et 1,0 mm/min sur les

échantillons gélifiés non séchés (mortiers et bétons). Leur durée est de quelques minutes. Une rotule est placée sur le plateau supérieur pour compenser un éventuel écart de parallélisme des surfaces de l'échantillon. La contrainte à la rupture σ_R est déduite des courbes contrainte-déformation enregistrées, d'après la relation :

$$\sigma_R = F_R/S_0$$

où F_R est la contrainte maximale atteinte et S_0 l'aire initiale de la section transversale de l'éprouvette cylindrique.

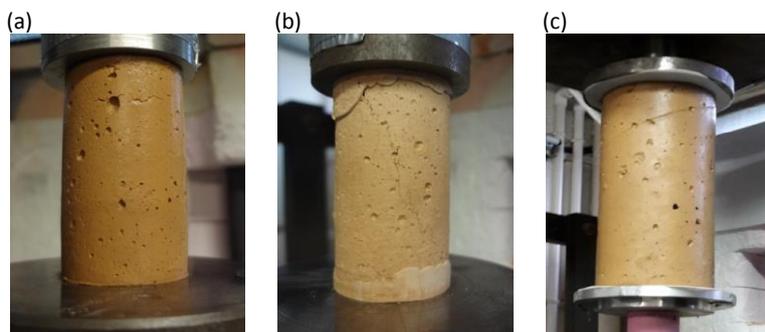


Figure 36 : Epreuves de mortier (a) non séché et (b) séché, et (c) de béton non séché

2.2) Développement d'essais de compression sur suspensions de terre gélifiées

Dans le but de pouvoir estimer la résistance en compression induite par la gélification du polymère sans passer par la réalisation d'éprouvettes de mortier ou de béton, la mise au point d'un essai sur des **suspensions de terre gélifiées** a été réalisée. Il a pour vocation de permettre une estimation rapide de l'effet d'un changement de formulation sur les propriétés mécaniques du matériau. Par rapport aux mortiers ou bétons, cette échelle permet aussi des expérimentations moins lourdes et d'utiliser moins de matière.

Deux méthodes ont été envisagées, mettant en jeu la résistance à la pénétration d'une tige en acier de 10 mm de diamètre sous charge imposée ou bien à vitesse de déplacement imposée. Elles ont pu être évaluées lors du plan d'expériences réalisé dans le chapitre IV (partie I), où des tests de résistance en compression sur éprouvettes de mortier gélifiées (sans séchage) ont été menés. Juste avant ajout du sable pour obtenir le mélange « mortier », des prélèvements de 100 g de liant ont été placés dans des pots hermétiques en plastique de 130 ml (Φ 50 - h 70 mm) et la quantité de GDL souhaitée a été ajoutée de sorte à obtenir une composition identique à celle du liant des éprouvettes de compression. Après mélange de 3 minutes à la spatule, les pots ont été refermés hermétiquement et les suspensions laissées au repos. Au bout de 24h, elles ont alors fait l'objet des deux tests explicités ci-dessous, dans le but de rechercher la meilleure corrélation avec les résultats de compression sur éprouvettes de mortier (menés en parallèle, après 24h de gélification également). Les résultats de corrélation sont donnés dans le chapitre IV (partie 1). Ils ont pu être exploités pour estimer la résistance qui résulterait d'autres compositions de suspensions gélifiées (réalisées en chapitres IV et V). Ils ne sont valables que comme estimation de la résistance de mortiers qui seraient constitués de la suspension gélifiée considérée (sans changement de la teneur en eau) avec du sable normalisé dans un rapport massique sable/FAC = 70/30 (rapport habituellement utilisé dans la confection des mortiers).

2.2.1. Test du « plot Vicat »

Ce test est nommé ainsi en référence au test normé de l'aiguille Vicat dont il est directement inspiré et adapté (NF EN 196-3, "Méthodes d'essais des ciments, partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité"). Dans le domaine des bétons de ciment, le test de l'aiguille Vicat permet de réaliser un ciment de consistance normalisée puis de déterminer son temps de début de prise et de fin de prise. S'agissant de la consistance normalisée, elle est évaluée par la pénétration d'une tige mobile en acier de 300 g et de diamètre 10 mm (Figure 37 (a)) dans la pâte de ciment frais. L'essai est répété pour différents teneurs en eau jusqu'à obtenir une distance de pénétration visée. Le temps de début de prise du ciment est quant à lui évalué en remplaçant la sonde de diamètre 10 mm par une aiguille de diamètre 1,13 mm et de même masse (Figure 37 (b)). Il est déterminé par l'observation de la pénétration de l'aiguille dans la pâte de ciment de consistance normalisée jusqu'au moment où elle atteint une valeur spécifiée.

Dans notre cas, nous cherchons à caractériser la résistance de dispersions gélifiées au bout de 24h. L'aiguille ne permet pas de discriminer les différentes formulations réalisées ; elle s'enfonce instantanément jusqu'au fond du récipient (pour toutes les formulations du plan d'expériences). Nous avons ainsi utilisé la tige en acier pour mettre au point cet essai (Φ 10 mm). Afin de tester une plage non négligeable de résistances, la procédure mise en place a été la suivante :

- Mise en contact de la sonde (tige acier, Φ = 10 mm, masse m_1 = 300 g) avec la surface de l'échantillon ;
- Relâchement de la sonde et relevé de sa position après 30 s ;
- Ajout d'une masse supplémentaire et relevé de la nouvelle position après 30 s ;
- Répétition de la dernière étape plusieurs fois, en ajoutant progressivement plusieurs masses supplémentaires.

Une échelle graduée permet de noter la position de la sonde (qui comporte un repère) à $\pm 0,5$ mm sur une course de 40 mm (cf. Figure 37 (c)). Le repère "40 mm" correspond à la position haute de la sonde. Le repère "0 mm" correspond à sa position basse (fin de course). L'échelle graduée est ici positionnée de telle sorte que lorsque la sonde est en face du repère "0 mm", elle se situe à 5 mm de la plaque de base. Il s'agit de l'épaisseur supplémentaire de la base du moule Vicat normalisé. L'épaisseur des pots que nous utilisons est d'environ 1 mm mais pour des raisons pratiques d'utilisation en laboratoire, la position de l'échelle n'est pas modifiée en conséquence.

Les masses ajoutées sont indiquées dans le tableau ci-dessous. Il s'agit du protocole de test final, établi suite à la mise au point du test lors de la réalisation du plan d'expérience (cf. chapitre IV). Les masses ajoutées sont des cylindres métalliques qui n'étaient pas dédiés spécifiquement à ce test, ce qui explique qu'elles présentent des valeurs hétérogènes (chaque incrément restant toutefois proche de 300 g).

	m_1	m_2	m_3	m_4	m_5	m_6
Incrément de masse	300 g (sonde seule)	273 g	294 g	358 g	345 g* (= + 639 – 294)	294 g
Masse totale	300 g	573 g	867 g	1225 g	1570 g	1864 g

* L'incrément de masse m_5 consiste à ajouter une masse de 639 g et à enlever celle de 294 g.

Tableau 16 : Incréments de masse et masse totale utilisés durant l'essai du plot Vicat développé ici

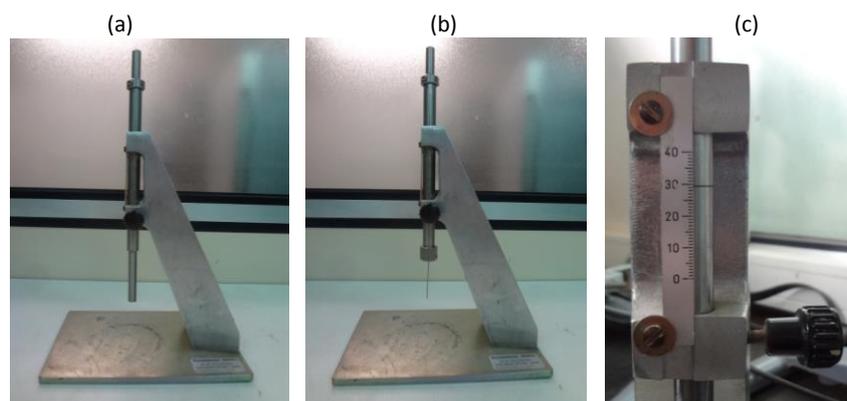


Figure 37 : Photos de l'appareil Vicat muni (a) de la tige de diamètre 10 mm et (b) de l'aiguille. (c) Echelle graduée

2.2.2. Test de « compression Vicat »

Un autre test également inspiré de l'aiguille Vicat a été évalué. Il s'agit toujours de mesurer la pénétration d'une tige en acier cylindrique (Φ 10 mm) dans une suspension gélifiée, mais cette fois à vitesse de pénétration imposée via la machine de compression Shenck Trebel. La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à 1 mm/min et l'évolution de la force est enregistrée afin de tracer la courbe force-déplacement. Le test dure environ 25 min, ce qui permet d'enregistrer la pénétration de la tige sur la quasi-totalité de la hauteur de liant (environ 3 cm).

3) Caractérisations des éprouvettes de mortiers à l'état sec

La microstructure des éprouvettes de mortier a été caractérisée après séchage grâce à la tomographie aux rayons X et à la porosimétrie mercure. Leurs performances hygrothermiques ont également été évaluées au moyen de mesures de MBV (Moisture Buffering Value) et de conductivité thermique. L'étude relative à ces caractérisations est présentée en chapitre IV – partie IV.

3.1) Tomographie aux rayons X

Des observations en tomographie aux rayons X (V/tome/x, Phenix X-ray company) ont été réalisées sur des éprouvettes de mortier sèches (éprouvettes de compression de dimensions Φ 30 - h 50 mm). Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

- Résolution de 16 μ m ; U = 120 kV ; 1200 images ;
- Suivant l'intensité reçue par le détecteur :
 - o I = 80 à 120 μ A ; temps de pause = 333 à 667 ms ; moyenne de 3 ou 5 images.

Une acquisition dure généralement 40 min mais peut aller jusqu'à 80 min avec certains réglages de paramètres. La reconstruction est effectuée avec le logiciel dédié Phoenix.datos.

3.2) Porosimétrie mercure

Les essais de porosimétrie mercure sont réalisés sur des morceaux d'éprouvettes de compression de mortier après séchage. Un porosimètre *Micromeritics AutoPore IV 9520* est utilisé. Les échantillons sont obtenus à partir d'éprouvettes de mortier cassées au marteau et au burin. Ils sont placés dans une étuve à 40°C durant une semaine (leur masse est alors stabilisée). Cette température peu élevée est choisie pour réduire la teneur en eau des échantillons tout en limitant les risques de dégrader la microstructure des pores par un chauffage excessif. GALLE 2001 a notamment mis en évidence une dégradation importante durant le séchage de matériaux à base de ciment.

Le pénétromètre comporte une cellule de mesure de volume utile 5 cm³ et un capillaire de volume 1,1 cm³. Les échantillons présentent une masse entre 2,5 et 4,3 g, un seul morceau étant analysé à la fois. Après avoir fait le vide la cellule est remplie de mercure, puis des incréments exponentiels de pression sont appliqués :

- En basse pression : 18 points de mesure de 0,0035 à 0,1602 MPa ; temps d'équilibre de 10 s par point de mesure ;
- En haute pression : 35 points de mesure de 0,2006 à 400,0 MPa puis 10 points de mesure pour redescendre à 0,1000 MPa ; temps d'équilibre de 20 s.

Ce mode opératoire est celui utilisé par défaut au laboratoire. Un autre mode opératoire, le standard de Micromeritics, a cependant été utilisé dans des travaux antérieurs (MOEVUS ET AL. 2015) :

- En basse pression : 14 points de mesure de 0,0036 à 0,2068 MPa ; temps d'équilibre de 10 s par point de mesure ;
- En haute pression : 39 points de mesure de 0,2758 à 413,7 MPa puis 29 points de mesure pour redescendre à 0,1034 MPa ; temps d'équilibre de 10 s.

Pour vérifier l'influence du mode opératoire, quelques essais ont ainsi été menés avec ce dernier, et n'ont pas montré de différences notables dans les résultats. Les données brutes obtenues sont le volume cumulé de mercure pénétrant dans l'échantillon en fonction de la pression appliquée. Cette dernière est représentative du diamètre d'accès aux pores $2R$ (dénommé aussi diamètre d'interconnexion), que l'on peut calculer à l'aide de l'équation de Washburn :

$$R = \frac{-2 \gamma \cos \theta}{P}$$

avec P la pression de mercure, $\gamma = 0,485 \text{ N.m}^{-1}$ la tension de surface du mercure et $\theta = 130^\circ$ l'angle de contact entre le solide et le mercure. Le facteur de correction standard de Micromeritics prenant en compte les coefficients thermoélastiques du mercure et de la cellule est appliqué.

Les résultats seront présentés en traçant $\Delta V/\Delta(\text{Log}D)$ en fonction de D , où ΔV est la variation de volume intrudé entre deux points de pression, et D le diamètre équivalent d'accès aux pores. Ceci permet de compenser l'effet de compression dû à l'utilisation de l'échelle Log pour D , rendant les surfaces des pics comparables entre elles. Insistons sur le fait que cette technique ne mesure pas les tailles de pores réelles mais plutôt les plus larges diamètres d'accès de la surface de l'échantillon vers ces pores. Les résultats obtenus auront donc toujours tendance à montrer des tailles de pores plus petites qu'avec d'autres techniques, comme le MEB (GIESCHE 2006).

Les densités apparente et absolue peuvent être calculées, ainsi que le pourcentage volumique de porosité ouverte (accessible au mercure à 400 MPa donc supérieure à 0,01 μm). La densité du mercure est alors prise égale à 13,5335. Il s'agit de sa densité à 25°C, la salle de manipulation étant régulée à cette température.

3.3) Mesures hygrothermiques

Les propriétés hygrothermiques d'échantillons de terre ont été évaluées au laboratoire LOCIE¹⁰ à Chambéry. Des mesures de MBV (Moisture Buffering Value) et de conductivité thermique ont été réalisées sur des éprouvettes de compression de mortier, après séchage.

3.3.1. Test du MBV

Le MBV, pour Moisture Buffering Value (ou VCTH – Valeur de Capacité de Tampon Hygrique) permet de rendre compte de la capacité d'un matériau à réguler les variations d'humidité relative de l'air

¹⁰ Laboratoire Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement, Campus Universitaire - Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac

ambiant. Il consiste en une mesure dynamique de la sorption-désorption de l'eau dans un échantillon soumis à différentes humidités relatives (**HR**) de façon cyclique. L'échantillon est ainsi placé 8 h à haute HR puis 16 h à faible HR, en répétant ce cycle plusieurs fois et en relevant la masse de l'échantillon entre chaque changement d'enceinte climatique. Ce protocole diffère ainsi des mesures d'isothermes d'adsorption pour lesquelles la pesée a lieu une fois la masse de l'échantillon stabilisée pour chaque humidité relative. Le MBV ne caractérise ainsi pas seulement la capacité d'un matériau à adsorber puis désorber de l'humidité, mais aussi sa capacité à le faire sur des échelles de temps de quelques heures, représentatives des conditions d'utilisation réelles.

Les échantillons testés sont des éprouvettes cylindriques de mortier de hauteur 30 à 35 mm (Φ 30 mm), recouverts de scotch aluminium sur leur pourtour et l'une des deux faces. Seule l'autre face est ainsi exposée aux échanges d'humidité (la surface choisie étant la plus lisse, correspondant à la face inférieure de l'échantillon coulé). Ceci permet de connaître précisément la surface d'échange considérée, paramètre pris en compte dans le calcul du MBV. Avant les cycles, tous les échantillons sont conditionnés à 58 %HR jusqu'à saturation (stabilisation de leur masse). Dans notre cas, l'enceinte à faible HR est régulée à une humidité proche de 40 %HR, et celle à haute HR proche de 72 %HR. Les humidités exactes ont été relevées pour chaque cycle et sont indiquées dans le Tableau 17. Les essais sont réalisés à température ambiante ($\sim 23^\circ\text{C}$).

Cycle	n°1	n°2	n°3	n°4
Haute HR (%HR)	40,9	39,0	38,9	38,8
Faible HR (%HR)	71,5	73,5	72,5	73,1

Tableau 17 : Humidités relatives exactes de chaque cycle MBV

Le MBV est exprimé en $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \%HR)$. Il renvoie à une variation de masse, Δm , par m^2 et par ΔHR . Il est calculé pour chaque cycle de la manière suivante :

$$MBV = \frac{|\Delta m_1| + |\Delta m_2|}{2} \cdot \frac{1}{S \cdot \Delta HR}$$

avec Δm_1 et Δm_2 les variations de masse respectives lors de l'adsorption ($m_{8h} - m_0$) et de la désorption ($m_{24h} - m_{8h}$), S la surface libre de l'échantillon, et ΔHR la différence d'humidité relative entre haute HR et basse HR du cycle en cours. La surface égale à $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$, le diamètre moyen des échantillons étant de 29 mm.

McGREGOR ET AL. 2014 préconisent d'effectuer 4 cyclages avant d'effectuer les mesures proprement dites pour se rapprocher d'un équilibre dynamique idéal. Cependant pour des raisons pratiques (disponibilité des enceintes et des expérimentateurs), quatre cyclages ont été réalisés en tout ici. La valeur de MBV retenue est la moyenne de la MBV des trois derniers cycles.

3.3.2. Mesures de conductivité thermique

La conductivité thermique est évaluée avec un appareil de mesure TCi de la société C-Therm, utilisant la technique laser flash. Les caractérisations sont évaluées sur la face supérieure plane d'éprouvettes de mortier de hauteur 50 mm. Une goutte de graisse silicone Wakefield est déposée pour assurer le contact entre le capteur et l'échantillon. Ces dernières ne sont pas conditionnées spécifiquement mais sont placées à température et humidité relative ambiantes, correspondant à environ 23°C et 30 à 40 %HR.

4) Rhéologie

Les études rhéologiques ont été menées avec un rhéomètre Kinexus Pro sur les solutions polymères et les suspensions de terre. Ce rhéomètre peut fonctionner en contrainte ou en déformation

imposée. Les géométries utilisées sont indiquées dans le Tableau 18. Chaque "désignation" renvoie à un couple particulier composé d'une géométrie inférieure fixe et d'une géométrie supérieure mobile. Dans le cas de la géométrie de type **Couette** (Figure 38 (a)), la suspension ou la solution est placée entre deux cylindres coaxiaux, et l'entrefer e est alors l'épaisseur de fluide entre ces deux derniers, égal à la différence entre rayon extérieur r_o et rayon intérieur r_i ($e = r_o - r_i$). La géométrie croisillon (Figure 38 (b)) peut être assimilée à un cylindre équivalent de diamètre 25 mm avec une surface latérale dont la rugosité est de la taille des particules en suspension, limitant le phénomène de glissement aux parois. L est la longueur utile de la géométrie supérieure. Pour la géométrie de type **plan-plan**, le fluide est placé entre deux disques parallèles séparés par un *entrefer* h_e (Figure 38 (c)).

Désignation	Géométrie inférieure (fixe)	Géométrie supérieure (mobile)	Entrefer
Type Couette			
Croisillon – petit godet	Godet ($\Phi 36 * h 65$)	Croisillon 4 ailettes ($\Phi = 25 mm$) ($L = 61 mm$)	5,5 mm
Croisillon – grand godet	Grand godet ($\Phi 80 * h 90$)		27,5 mm
Croisillon – GG billes	Grand godet ($\Phi 80 * h 90$) + billes collées		27,5 mm
Couette (cylindres coaxiaux)	Godet ($\Phi 36 * h 65$)	Rotor cylindrique ($\Phi = 33,64 mm$) ($L = 37,5 mm$)	1,18 mm
Type plan-plan ou cône-plan			
Plan sablé	Plan lisse*	Plan sablé ($\Phi = 40 mm$)	1 mm (<i>modifiable</i>)
Plan strié	Plan strié	Plan strié ($\Phi = 50 mm$)	1 mm (<i>modifiable</i>)
Cône-plan	Plan lisse	Cône 2° ($\Phi = 50 mm$)	0,07 mm (<i>fixe</i>)

* Le plan sablé inférieur dont nous disposons est en mauvais état (rayé et lisse en son centre) et le plan lisse est ainsi préféré

Tableau 18 : Liste des géométries utilisées sur le rhéomètre Kinexus

Dans le cas des géométries Couette, la distance verticale séparant les deux géométries est par défaut de 1 mm pour le "croisillon - petit godet" et 10 mm pour les autres.

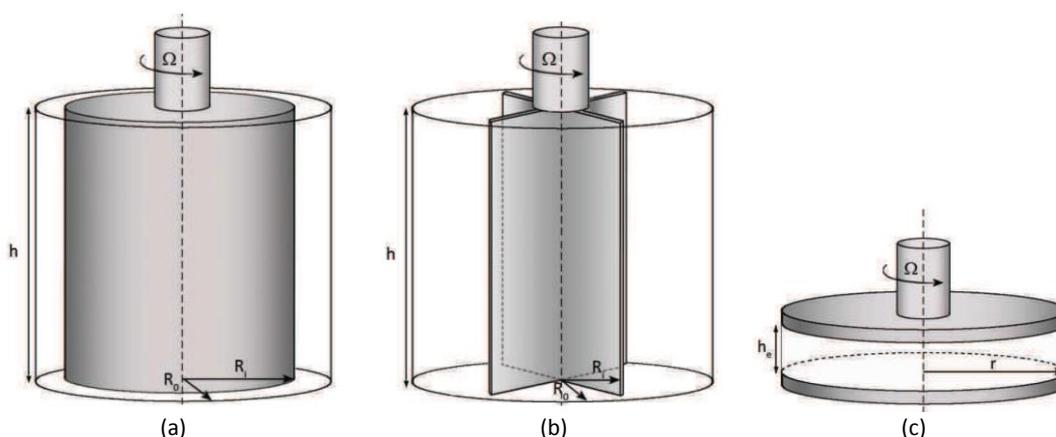


Figure 38 : Caractéristiques géométriques des géométries (a) Couette (cylindres coaxiaux), (b) croisillon et (c) plan-plan.

Issu de FAVIER 2013

La température est régulée au niveau des géométries et elle est fixée à 25°C. L'appareil est utilisé en déformation imposée. Deux types d'essais ont été menés :

- 1) Des mesures en écoulement obtenues en mode continu :
 - profils de viscosité (variation de la viscosité en fonction d'un gradient de vitesse de cisaillement) ;
 - suivis temporels de la viscosité à vitesse de cisaillement constante ;
- 2) Des mesures dynamiques (balayages en amplitude et en fréquence) obtenues en mode oscillatoire. Elles permettent d'obtenir une information sur les propriétés viscoélastiques du matériau, notamment à travers les modules complexes G' (module de conservation) et G'' (module de perte).

Lors des **mesures en écoulement**, le taux de cisaillement (ou vitesse de cisaillement) $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) est imposé et la contrainte de cisaillement τ (en Pa) résultante est enregistrée. On définit la viscosité η (en Pa.s) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Lors des **mesures dynamiques**, l'échantillon est soumis à une déformation γ (en %) variant de façon sinusoïdale à une fréquence imposée f (en Hz). La réponse en contrainte τ (en Pa) est enregistrée et varie également de façon sinusoïdale à la même fréquence mais avec un déphasage par rapport à la déformation. Les équations correspondantes sont :

$$\begin{aligned}\tau(t) &= \tau_0 \cdot \sin(\omega t) \\ \gamma(t) &= \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)\end{aligned}$$

Avec τ_0 et γ_0 les amplitudes de contrainte et de déformation, ω la pulsation ($= 2\pi f$, en $rad.s^{-1}$) et δ le déphasage de la contrainte par rapport à la déformation (en °). Il est alors possible d'obtenir les modules dynamiques G' et G'' (en Pa) à partir de ce dernier et du module de rigidité complexe G^* ($=\tau_0/\gamma_0$, en Pa). Ces grandeurs sont liées par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}(G^*)^2 &= (G')^2 + (G'')^2 \\ \tan \delta &= G''/G'\end{aligned}$$

G' est le module de conservation. Il représente la réponse du matériau en phase avec la déformation appliquée, ce qui correspond à la part d'énergie stockée sous forme élastique. G'' , le module de perte, représente quant à lui la réponse déphasée du matériau. Il reflète ainsi le caractère de "liquide visqueux" du matériau, et renvoie à la part d'énergie dissipée par frottement interne.

4.1) Mesures en écoulement

Solution d'alginate

Des profils de viscosité ont été réalisés sur des solutions d'alginate de concentration 10 g/l. La géométrie cône-plan a été utilisée dans ce seul cas, où le mélange ne contient pas de charges inorganiques. La séquence de mesure utilisée est la suivante :

- Montée à 100 s^{-1} (1 min), palier de 5 min, descente à 10 s^{-1} (30 s), palier 5 min, descente à 1 s^{-1} (1 min).

Les courbes d'écoulement montrent toujours, sauf mention contraire, les points de mesure enregistrés durant la rampe descendante, correspondant à un état déstructuré du matériau.

Suspension de terre tamisée

Des profils de viscosité ont été réalisés sur des suspensions de terre, contenant ou non dispersant et alginate. Les géométries utilisées seront spécifiées dans les parties correspondantes. Lorsqu'il s'agira du plan-plan (lisse ou strié), un entrefer de 1 mm sera utilisé du fait de la présence de particules

pouvant atteindre 100 μm . Même si toutes les suspensions sont préparées suivant le même protocole, la séquence de mesure comporte une étape de précisaillement permettant d'obtenir un état initial déstructuré équivalent pour tous les échantillons. Ceci permet une bonne reproductibilité des résultats. La séquence de mesure se décompose comme suit :

- Précisaillement : montée à 140 s^{-1} (1 min), palier de 2 min, descente à 0 s^{-1} (1 min), arrêt 4 s ;
- Montée à 100 s^{-1} (1 min), palier de 5 min, descente à 10 s^{-1} (30 s), palier de 7 min, descente à $0,1 \text{ s}^{-1}$ (1 min).

Nous avons dans certains cas cherché à ajuster une loi de comportement de type Bingham ou Herschel-Bulkley sur les courbes d'écoulement obtenues. Pour le modèle de Bingham, la contrainte τ (en Pa) s'écrit en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (en s^{-1}) de la façon suivante :

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \cdot \dot{\gamma}$$

où η_B est la viscosité plastique (en Pa.s) sur la partie linéaire et τ_0 le seuil d'écoulement de Bingham (en Pa).

Concernant Herschel-Bulkley, la relation est quant à elle :

$$\tau = \tau_c + k \cdot \dot{\gamma}^n$$

où τ_c est la contrainte seuil (en Pa), k la consistance d'Herschel-Bulkley (en $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$) et n l'indice d'écoulement dont la valeur traduit des comportements rhéologiques différents :

- Si $n = 1$, la suspension a un comportement newtonien au-delà du seuil d'écoulement (cas du fluide de Bingham) ;
- Si $n < 1$, son comportement est rhéofluidifiant au-delà du seuil d'écoulement (ce qui traduit une diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement) ;
- Si $n > 1$, le comportement est rhéoépaississant au-delà du seuil d'écoulement (on a alors augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement).

Dans tous les cas, la contrainte seuil dépend de l'histoire des sollicitations appliquées antérieurement au fluide. En effet, les fluides complexes que sont les suspensions présentent souvent une diminution de viscosité à un taux de cisaillement donné, traduisant la destruction d'une structure interne. Il s'agit du phénomène de *thixotropie* (BARNES 1997). Celui-ci est réversible et la structure se reforme sous cisaillement plus faible ou au repos. Il est donc intéressant d'introduire une notion de seuil statique et de seuil dynamique. Le premier est relatif à la mise en écoulement d'un fluide qui a eu le temps de se structurer au moins partiellement ; il est donc obtenu sur une rampe de contrainte ascendante, après un temps de repos donné. Le second est lié à l'arrêt de l'écoulement d'un fluide cisailé, et est donc obtenu d'après une rampe de contrainte descendante. Dans notre cas, le délai entre la fin du précisaillement et le début du test est très court (4 s) ; que nous ajustions les modèles considérés aux courbes ascendante ou descendante, nous considérerons donc que nous obtenons une contrainte seuil dynamique.

La Figure 39 présente l'allure des courbes d'écoulement correspondant à différents comportements rhéologiques.

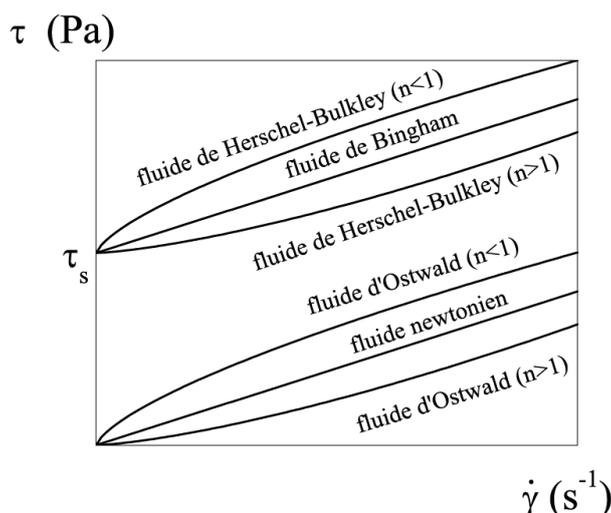


Figure 39 : Modèles rhéologiques usuels

Des suivis de viscosité à taux de cisaillement constant ont également été menés. Ces essais ont été réalisés sur des suspensions de FAC contenant de l'alginate et du GDL, dans le but de développer une méthode de détermination du temps d'ouvrabilité du mélange. Plusieurs géométries ont été utilisées ainsi que plusieurs taux de cisaillement, afin de déterminer leur effet sur les résultats obtenus (cf. chapitre IV – partie II).

4.2) Mesures en mode dynamique

Hydrogel d'alginate

La capacité de gélification de différents alginates a été évaluée par la mesure de leurs modules complexes G' et G'' . Les gels sont obtenus par mélange d'une solution d'alginate avec du $CaCO_3$ et du GDL. L'agitation est maintenant jusqu'à ce que le mélange soit assez épaissi pour que les particules de $CaCO_3$ ne risquent plus de sédimenter. Selon les alginates, ce temps varie de quelques minutes à quelques dizaines de minutes. 24 h après mélange, des lamelles de gels sont prélevées pour caractérisation en géométrie plan strié avec un entrefer de 1,5 mm. Après mise en place, une huile silicone de faible viscosité (20 mPa.s) est déposée sur le pourtour de l'échantillon pour limiter l'évaporation d'eau durant l'essai. Après un temps de repos de 10 min, un balayage en fréquence (de 0,01 à 10 Hz¹¹, à 1 % de déformation) est réalisé, suivi d'un balayage en déformation (entre 0,1 et 500 %, à 1 Hz) pour vérifier la zone linéaire viscoélastique, où les modules ne varient pas suivant la déformation imposée.

Notons que les gels sont plus ou moins fermes suivant l'alginate considéré. L'opération de découpe étant délicate, les moins fermes ont bénéficié d'une moindre précision sur leurs dimensions, pouvant impacter la précision des résultats. La mise en place est cependant très délicate dans le cas des gels les plus fermes : l'épaisseur de la lamelle pouvant fluctuer, l'entrefer de 1,5 mm est parfois difficilement atteint. Pour s'affranchir de ces limitations, une façon plus appropriée de procéder aurait consisté à placer le mélange avant gélification dans la géométrie de mesure, afin d'obtenir les lamelles gélifiées in situ, sans besoin d'une découpe ultérieure. Cependant ce procédé aurait monopolisé le rhéomètre plusieurs jours et la précision des mesures a été jugée suffisante dans notre cas, nous permettant de comparer les différents alginates entre eux (voir chapitre III – partie III).

¹¹ Les balayages étaient initialement programmés jusqu'à 100 Hz, mais les limites de l'appareil étaient atteintes au-dessus de 20 Hz

Suspension de terre tamisée

Des suivis des modules (à fréquence et déformation constantes) ont été menés dans un but de suivi de la gélification. L'objectif était de développer une méthode de détermination du temps d'ouvrabilité du mélange permettant aussi de déterminer la fin de gélification et de comparer les modules alors obtenus. Ces mesures sont présentées au chapitre IV – partie II.

5) Tests empiriques de consistance des bétons et mortiers

Des essais propres au domaine de l'industrie de la construction ciment ont été utilisés pour mesurer la consistance des mortiers et bétons frais, avant coulage dans les moules. Il s'agit de tests normalisés et empiriques, ne donnant pas de valeurs dans des unités standard telles que la viscosité ou la contrainte seuil.

La consistance des **mortiers** est évaluée à l'aide de l'essai de la table à chocs (norme NF 413-2) (voir Figure 40). Le mortier est coulé dans un moule tronconique ($\Phi_{base} = 100$ mm, $\Phi_{sommets} = 70$ mm et $h = 50$ mm) préalablement humidifié puis soumis à 15 chocs verticaux après avoir retiré le moule. L'étalement (diamètre final) est alors mesuré à l'aide d'un pied à coulisse. La valeur retenue est moyennée à partir de quatre mesures de diamètre (à des positions différentes).

La consistance des **bétons** est évaluée à l'aide de l'essai du cône d'Abrams (norme NF P18-451) (voir Figure 41). Un moule tronconique ($\Phi_{base} = 200$ mm, $\Phi_{sommets} = 100$ mm et $h = 300$ mm) est humidifié puis rempli en trois couches successives, chacune étant tassée 25 fois avec une barre normalisée de diamètre 16 mm. Après levée du cône, l'affaissement du béton sous son propre poids est mesuré à partir de la hauteur initiale. Des classes de consistance sont définies en fonction de l'affaissement obtenu et sont présentées dans le ; la classe S1 est caractéristique des bétons très raides et peu maniables, tandis que la classe S5 renvoie à des bétons très fluides.

Classe de consistance		Affaissement (mm)
S1	Ferme	10 à 40
S2	Plastique	50 à 90
S3	Très plastique	100 à 150
S4	Fluide	160 à 210
S5	Très fluide	> 210

Tableau 19 : Classes de consistance des bétons



Figure 40 : Test de la table à choc. (a) Mortier coulé dans le moule, (b) moule retiré, (c) l'étalement peut-être mesuré après 15 coups

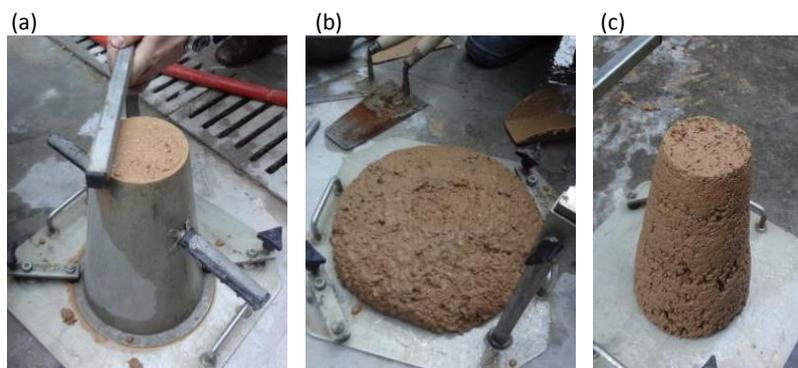


Figure 41 : Test du cône d'Abrams. (a) Moule rempli et arasé puis moule retiré dans le cas (b) d'un béton S5 et (c) d'un béton S1

6) Dosages d'ions en solution

Des analyses de concentration d'ions en solution ont été réalisées. Les solutions testées sont issues :

- de mélanges comportant des sels de calcium et étant acidifiés ou non, avec ou sans HMP ;
- de liants plus ou moins concentrés de terre tamisée (TAP, FAC, TR, argiles) pouvant comporter un ou des additifs venant d'être cités.

Pour les systèmes fortement concentrés en particules inorganiques, il s'avère nécessaire de procéder à une étape de centrifugation pour récupérer un surnageant ne contenant pas de particules solides. Elle est usuellement réalisée à 10.000 RPM (13.640 m.s^{-2} soit 1390 g) pendant 15 min, le mélange étant placé dans des tubes en plastique hermétiques. Les autres cas ne requièrent pas forcément cette étape, une simple sédimentation pouvant suffire dans le cas de systèmes plus faiblement chargés en particules inorganiques. Dans tous les cas, une filtration à $0,45 \mu\text{m}$ est effectuée avant d'analyser les échantillons, qui sont ensuite analysés grâce à un spectromètre à plasma induit (ICP-OES) ou à un ionomètre à électrode sélective de calcium selon les cas.

6.1) Analyses ICP

Les **analyses ICP** sont sous-traitées au laboratoire Deep Carnot¹². Les mesures sont réalisées avec un ICP-OES Ultima 2 à plasma d'argon de Jobin Yvon. La procédure habituelle du laboratoire DEEP demande d'acidifier les échantillons à pH 2 pour les stabiliser et éviter tout phénomène de précipitation. Cependant pour certains des premiers échantillons réalisés, cette acidification a elle-même été à l'origine d'un tel phénomène. Il a donc été décidé de ne jamais acidifier les échantillons. Afin de limiter les évolutions de concentration d'ions calcium, les échantillons ont été systématiquement stockés au réfrigérateur, et il était préférable qu'ils soient analysés dans les deux jours suivant leur préparation. Ceci n'a pas toujours pu être satisfait, néanmoins les échantillons ont toujours été analysés dans les cinq jours.

6.2) Ionomètre

Un **ionomètre à électrode sélective (ISE) d'ions calcium** a aussi été utilisé. Certains cas, qui seront explicités au chapitre IV – partie III, ont en effet nécessité une méthode de mesure des ions calcium alternative à l'ICP. Une telle électrode possède une membrane polymère échangeuse d'ions, sensible plus particulièrement aux ions calcium. Elle développe un potentiel dû à une réaction

¹² Laboratoire Deep Carnot (INSA Lyon), Campus LyonTech-La Doua, 9 rue de la physique, 69621 Villeurbanne cedex

sélective et spontanée lorsque l'électrode est plongée dans la solution. Ce potentiel est mesuré grâce à une électrode de référence. Au cours du projet, nous avons ainsi fait l'acquisition d'une électrode combinée *Ca 60* de SI Analytics et d'un ionomètre *pH/ION 7320*. Les spécifications de l'électrode sont les suivantes :

- plage d'utilisation : 0,02 à 40.000 mg/l, soit $5 \cdot 10^{-4}$ à 1000 mM ;
- reproductibilité : 4 % ;
- gamme de température : 2,5 à 11 de température : 0 à 40°C.

Mode opératoire

Pour procéder à des mesures directes, il est nécessaire de calibrer l'électrode à l'aide de solutions étalon de calcium (CaCl_2). Ces dernières sont détaillées dans le Tableau 20 et vont de 0,01 à 100 mM selon les besoins des mesures réalisées. Elles sont élaborées à partir d'une solution étalon standard de 100 mM ($\pm 0,5$ mM) (réf. 922006 de Thermo Scientific Orion). Chaque solution étalon (20 ml) est placée dans un pilulier, complétée de 80 mM de KCl (2 % de solution de KCl à 4 M, réf. 140120 de WTW). K^+ joue le rôle de tampon ionique (**ISA** pour Ionic Strength Adjustor), limitant les variations d'activité de l'ion calcium en fonction de sa concentration.

Etalon	100 mM	10 mM	1 mM	0,1 mM	10 μM
Incertitude	0,5 mM	0,098 mM	0,036 mM	0,002 mM	0,28 μM
Incertitude relative	0,5 %	1 %	3,6 %	2 %	2,8 %

Tableau 20 : Solutions utilisées pour l'étalonnage de l'électrode sélective d'ions calcium

Avant calibration, l'électrode est conditionnée au moins 30 min dans la solution étalon de plus faible concentration. Puis la calibration est réalisée avec au moins trois des solutions disponibles. En général, la pente se situe entre 25 et 30 mV par décade de concentration (pour des températures de 20 à 25 °C, dans la zone linéaire de mesure). Une fois l'étalonnage de l'électrode effectué, les mesures sont réalisées selon le protocole suivant :

- 20 ml de l'échantillon est versé dans un pilulier ;
- 2 % de solution ISA est ajoutée, l'ensemble est vigoureusement secoué quelques secondes ;
- la mesure est effectuée en plongeant l'électrode dans la solution jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (3 à 5 min) ;
- entre deux mesures, l'électrode est rincée à l'eau déionisée et séchée à l'aide d'un papier absorbant en évitant de frotter la membrane.

Ions interférents

La membrane polymère n'est pas parfaitement sélective des ions calcium ; d'autres ions peuvent interférer plus ou moins sur les mesures. Ces ions, dits interférents, sont présentés dans le tableau ci-dessous (selon les données du fabricant). Les valeurs indiquées notées r_c sont les ratios de concentration (ion interférent / ion mesuré) pour lesquels 10% d'erreur sont occasionnés sur la mesure de la concentration de Ca^{2+} .

Ion	Pb^{2+}	Hg^{2+}	H^+	Sr^{2+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	NH_4^+
r_c	0,01	4	4	6	20	40	50	200
Ion	Na^+	Tris^+	Li^+	K^+	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Mg^{2+}	
r_c	200	300	300	400	700	1000	1000	

Tableau 21 : Ions interférents sur les mesures avec l'électrode sélective d'ions calcium

Pour une concentration de 1 mM de Ca^{2+} , il suffit donc de 0,01 mM d'ions Pb^{2+} pour provoquer 10 % d'erreur sur la mesure. Il s'agit donc d'un ion interférent très fort dans notre cas, contrairement au

magnésium dont il faut une concentration 1000 fois plus élevée par rapport au Ca^{2+} pour observer le même biais.

Précautions d'usage

L'utilisation d'une ISE est délicate et nécessite de prendre des précautions pour obtenir des résultats les plus fiables possible :

- la reproductibilité des mesures est notamment limitée par la dérive de potentiel dans le temps, et probablement aussi avec les fluctuations de température au cours de la journée. Il est ainsi conseillé de vérifier toutes les heures (et au début puis à la fin d'une série de mesures) les valeurs données par les solutions étalon. Si l'erreur excède 5%, une nouvelle calibration est nécessaire. Un conditionnement long de 1 ou 2h avant le début des mesures peut limiter les risques de dérive ;
- Les échantillons centrifugés peuvent avoir chauffé d'une dizaine de degrés. Il est préférable d'attendre qu'ils soient de nouveau à température ambiante (même température que les étalons) pour réaliser la mesure ;
- Le temps de stabilisation dure plusieurs minutes. Il est préférable de fixer un temps de mesures de 5 min dans tous les cas, et de vérifier que la stabilisation soit bien atteinte ;
- Si la réactivité de l'électrode semble diminuer au cours des jours d'utilisation, il est conseillé de procéder à son nettoyage (trempage 1 h dans de l'eau déionisée, vidange et remplacement de l'électrolyte, trempage de quelques heures dans solution tampon). Si le problème persiste, un encrassement de l'électrode est possible. Le constructeur propose dans ce cas des solutions pour la décrasser.

Ces précautions découlent de notre expérience d'utilisation du ionomètre. Elles ont été établies progressivement au cours des essais menés, impliquant que ces derniers n'en aient pas tous bénéficié.

7) Caractérisations des alginate

7.1) Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La détermination de la composition des alginate a été réalisée par RMN du proton (RMN ^1H), avec un spectromètre Bruker Advance III 400 MHz. Les spectres ont été obtenus avec un temps de relaxation de 2 s, un nombre de 256 scans et à une température de 80°C. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million par rapport au signal du 3-triméthylsilyl propanesulfonate, utilisé comme référence interne. Tous les échantillons ont été solubilisés dans de l'eau lourde (D_2O) à une concentration de 10 g/l. Ils ont été préparés à partir de 1,5 ml de D_2O et 0,015 g d'alginate solubilisé en maintenant l'agitation durant une nuit.

Les spectres RMN permettent d'obtenir des informations sur les fractions molaires en unités guluronate et mannuronate (notées F_G et F_M) ainsi que sur les fractions des diades GG, MG et MM (F_{GG} , F_{MG} et F_{MM}) le long de la chaîne. Un spectre obtenu sur l'un de nos alginate est donné en Figure 42. Les ratios F_G et F_{GG} sont calculés à partir de l'intégration de trois pics (I, II et III) après correction de la ligne de base, en utilisant les relations données par [GRASDALEN ET AL. 1979](#) :

$$F_G = A_{II} / (A_{II} + A_{III})$$

$$F_{GG} = A_{III} / (A_{II} + A_{III})$$

où A_I , A_{II} et A_{III} sont respectivement les aires des pics I, II et III.

Les fractions F_M , F_{GM} et F_{MM} sont alors déduites des relations suivantes :

$$F_G + F_M = 1$$

$$F_G = F_{GG} + F_{GM} ; F_M = F_{MM} + F_{MG} ; F_{MG} = F_{GM}$$

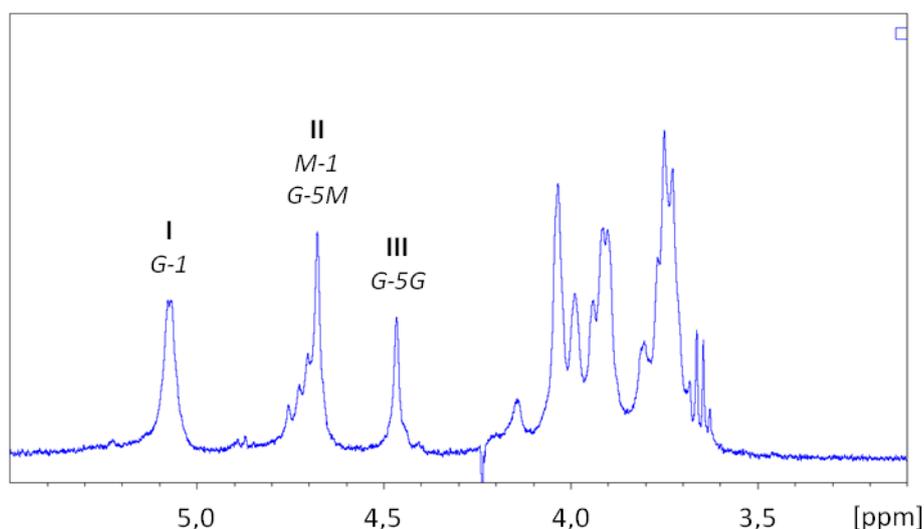


Figure 42 : Spectre de RMN ^1H de l'alginate avec identification des pics I, II et III

Les choix de la température et du temps de relaxation ont découlé de tests préliminaires. L'effet de la température a été évalué en réalisant des acquisitions à 50, 60, 70 et 80°C. La Figure 43 (a) montre que le pic résiduel de l'eau est progressivement décalé en passant de 50 à 80 °C, permettant une exploitation finalement possible du pic III. Ceci rejoint les températures d'acquisition retrouvées dans la littérature (FENORADOSO ET AL. 2010, TORRES ET AL. 2007, DAVIS ET AL. 2004).

Pour une température de 80°C, la Figure 43 (b) présente les spectres obtenus sans présaturation (temps de relaxation de 0 s) et avec présaturation (temps de relaxation de 2 s). Sans présaturation, les pics ne reviennent pas à la ligne de base et leur intégration subirait donc un biais. La présaturation permet de s'affranchir du pic de l'eau et ainsi d'obtenir des pics bien définis au niveau de la ligne de base. Des temps de relaxation de 5, 10 et 15 s ont également été évalués mais n'ont montré aucune différence significative ; un temps de 2 s est ainsi suffisant.

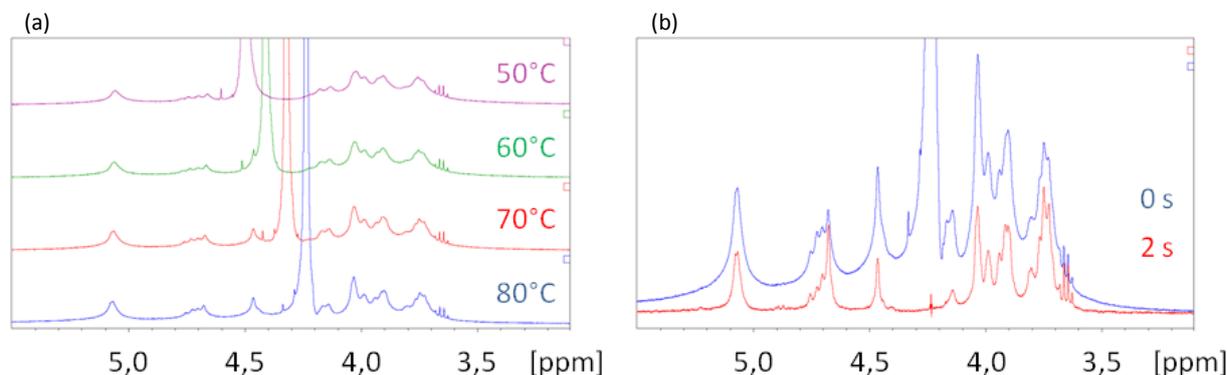


Figure 43 : Spectres RMN ^1H de l'alginate obtenus (a) pour différentes températures et (b) avec et sans présaturation (temps de relaxation de 0 et 2 s respectivement)

7.2) Rhéométrie capillaire

La masse molaire de trois lots d'alginate a été déterminée par mesures de viscosité capillaire. Ces dernières consistent à déterminer le temps de parcours d'une quantité donnée de solution d'alginate dans un capillaire de diamètre connu. Des solutions de différentes concentrations C (en g/l) sont testées. Elles sont préparées par dilution d'une solution mère contenant 1 g/l d'alginate et 0,1 M de NaCl, puis filtrées (0,45 μm) avant d'être introduites dans le capillaire. Toutes les mesures

sont réalisées en bain thermostaté à 25°C. Chaque mesure est réalisée de façon automatisée cinq fois et le temps de parcours moyen est retenu. Pour chaque concentration en alginate, la viscosité cinématique η_{cin} (en mm²/s) est déduite du temps de parcours mesuré. La mesure est également effectuée pour obtenir la viscosité cinématique du solvant seul (0,1 M NaCl). Ceci permet de calculer la viscosité spécifique $\eta_{spé}$ puis la viscosité réduite $\eta_{réd}$ (en l/g) :

$$\eta_{spé} = \frac{\eta_{cin} - \eta_{cin(0)}}{\eta_{cin(0)}}$$

$$\eta_{réd} = \frac{\eta_{spé}}{C}$$

En régime dilué (domaine de concentration où les interactions entre chaînes sont considérées comme négligeables), $\eta_{réd}$ évolue de façon linéaire avec la concentration selon la relation de Huggins :

$$\eta_{réd} = [\eta] + k' \cdot C \cdot [\eta]^2$$

Avec $[\eta]$ (en ml/g) la viscosité intrinsèque et k' la constante de Huggins. En portant sur un graphique $\eta_{réd}$ en fonction de la concentration, il est ainsi possible de déterminer $[\eta]$ par extrapolation de la droite obtenue. Cette dernière est liée à la masse molaire du polymère M_w (en g/mol) par la relation Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :

$$[\eta] = K \cdot (M_w)^\alpha$$

avec K et α des coefficients empiriques dépendant du polymère étudié. Nous utilisons les coefficients donnés par **VOLD ET AL. 2007**, qui proposent des paramètres adaptés à plusieurs gammes de travail :

- $[K = 0,0051 ; \alpha = 1,00]$ pour $20.000 < M_w < 100.000$
- $[K = 0,0349 ; \alpha = 0,83]$ pour $100.000 < M_w < 300.000$
- $[K = 0,0305 ; \alpha = 0,66]$ pour $300.000 < M_w < 1.000.000$

Chapitre III – Sélection des polymères

I – Gélification dans l'eau.....	85
1) Etude de l'acide polyacrylique (PAA) et de certains de ses dérivés	85
1.1) Interactions du MgO avec le PAACMA et le PAA	87
1.1.1. Etude de solutions concentrées de PAACMA	87
1.1.2. Etude de solutions de PAACMA et PAA moins concentrées.....	88
1.1.3. Limites des systèmes polyélectrolytes + MgO.....	89
1.2) Interactions du MgCl ₂ avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA	89
1.2.1. Etude du PAA et du PAACMA	90
1.2.2. Etude du PAM-PAA.....	91
1.2.3. Bilan des interactions avec le MgCl ₂	92
1.3) Interactions du CaCl ₂ avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA	92
2) Etude de l'alginate	93
2.1) Source de calcium : CaCl ₂	94
2.2) Source de calcium : CaCO ₃ + GDL.....	95
2.3) Suivi de gélification du système CaCO ₃ + GDL	97
3) Conclusion.....	98
II – Potentialités de l'alginate en présence de terre	100
1) Les FAC en tant que source d'ions calcium.....	100
1.1) FAC seules	100
1.2) Effet du GDL.....	101
2) Gélification de l'alginate en suspension de FAC	103
2.1) Obtention d'une dispersion fluide et homogène	103
2.2) Gélification de la suspension	104
3) Conclusion.....	105
III – Caractérisation des 8 lots d'alginate	106
1) Viscosité en solution	107
2) Détermination de la composition par RMN ¹ H.....	108
3) Modules dynamiques d'hydrogels.....	109
4) Synthèse des résultats	110
5) Polymères choisis pour les études en présence de terre	112
Conclusion du chapitre III	114

Ce premier chapitre expérimental est consacré à l'étude des polymères sélectionnés d'après l'état de l'art : l'alginate et l'acide polyacrylique (PAA) et ses dérivés. Ces polymères sont des polyanions ; en solution aqueuse les fonctions acide carboxylique présentes le long de leur chaîne se trouvent sous forme ionisée, dans une proportion d'autant plus grande que le pH est élevé. La présence de ces charges négatives induit des interactions avec les cations multivalents, qui donnent lieu à des phénomènes de gélification ou de précipitation. Cette propriété est notamment utilisée dans la technique du Gelcasting (ou du DCC) pour donner lieu à la transition liquide-solide de la barbotine par ajout de cations Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Nous avons choisi de les étudier ici car ils répondent aux contraintes liées à nos conditions d'usage : ils sont solubles en milieu aqueux, non toxiques, et permettent une transition liquide-solide à température ambiante.

Dans ce chapitre, nous évaluons leurs potentialités d'utilisation dans le cadre de l'application des bétons de terre. Ils seront considérés compatibles avec nos objectifs s'ils permettent :

- *D'obtenir un mélange fluide en présence de terre, qui puisse être mis en œuvre pendant plusieurs dizaines de minutes ;*
- *De donner lieu à une transition liquide-solide substantielle en quelques dizaines d'heures ;*
- *D'être efficaces en faible quantité pour limiter le prix du matériau.*

En premier lieu, leurs conditions de gélification ou de précipitation ont été évaluées dans l'eau en l'absence de terre tamisée. Ceci a permis d'affiner la sélection et de choisir le système gélifiant nous apparaissant le plus prometteur pour répondre à notre problématique. Ce dernier a alors fait l'objet d'une évaluation de ses potentialités de solidification en présence de fines argilo-calcaires (FAC) tamisées à 100 μm , qui constitueront la phase liante du béton. Ceci a constitué une étape de validation qui a arrêté le choix du polymère utilisé pour la suite du projet. Plusieurs lots de ce polymère ont pu être approvisionnés, possédant différentes caractéristiques. La troisième partie présente les caractérisations menées et les trois lots finalement choisis pour l'étude sur mortier du chapitre suivant.

I – Gélification dans l'eau

Les polymères identifiés dans l'état de l'art sont ici testés en milieu aqueux en l'absence de terre tamisée. L'objectif est de déterminer sous quelles conditions ils peuvent gélifier ou précipiter afin d'affiner la sélection pour l'étape ultérieure de gélification en présence de terre. Des polymères synthétiques (**PAA** et certains de ses dérivés) et un polymère biosourcé (**alginate**) ont ainsi fait l'objet d'une première étude de type « screening » consistant en des observations qualitatives de différents mélanges polymères – cations. Dans le cas du PAA et ses dérivés, les cations employés sont le calcium et le magnésium ; ils sont faciles à se procurer et abordables, non toxiques et susceptibles d'être présents dans certaines terres, qui pourraient alors être utilisées en tant que source interne de ces derniers. Dans le cas de l'alginate, le Mg^{2+} n'est pas un cation gélifiant d'après la littérature (**SMIDSRØD 1974**) et seul le Ca^{2+} est ainsi étudié. Les variables étudiées sont la concentration en polymère et le rapport molaire cations / unités acide carboxylique, défini comme suit :

$$r = [M^{n+}] / [COOH]$$

$[M^{n+}]$ étant la concentration molaire en cations métalliques introduits et $[COOH]$ la concentration molaire en unités acide carboxylique. $[M^{n+}]$ représente plus précisément la concentration théorique en ions dans le cas d'une solubilisation totale du sel ajouté. Ceci n'est pas toujours le cas et cet aspect sera précisé dans les paragraphes correspondants. La quantité $[COOH]$ quant à elle reflète la quantité totale de fonctions acide carboxylique, et donc la quantité maximale de fonctions ionisables pouvant interagir avec les cations en solution. La proportion de fonctions acide ionisées dépend du pH, et cet aspect sera également précisé dans les paragraphes correspondants. Les concentrations en polymère sont exprimées en pourcentage massique dans l'eau (notée **[Polymère]**, en %wt) ou en mole de groupements acide carboxylique (ionisés ou non) par litre d'eau (**[COOH]**, en M, s'écrivant aussi mol/l) :

$$\begin{aligned} [\text{Polymère}] \text{ (en \%wt)} &= m_{\text{polym}} / (m_{\text{polym}} + m_{\text{eau}}) * 100 \\ [\text{COOH}] \text{ (en M)} &= n_{\text{COOH}} / m_{\text{eau}} * 1000 \end{aligned}$$

Toutes les expérimentations sont réalisées à température ambiante. Les échantillons sont réalisés en plaçant de 10 à 20 ml de solution de polymère dans un pilulier, puis en ajoutant un sel de magnésium ou de calcium sous forme de solution ou de particules solides. Les observations sont réalisées au bout de 24h, le mélange étant constamment maintenu sous agitation. L'évolution au cours des 24h est rapportée lorsque nécessaire.

1) Etude de l'acide polyacrylique (PAA) et de certains de ses dérivés

Dans le chapitre I, nous avons rapporté la tendance des polyélectrolytes synthétiques à précipiter plutôt qu'à gélifier en présence d'ions divalents. Néanmoins, nous avons également rapporté l'étude de **OIKONOMOU ET AL. 2008** sur l'interaction du copolymère **HPEM** (*poly (éthylène-alt-acide maléique)*) et du $Cu(OH)_2$. Les auteurs ont montré qu'une gélification était possible avec ce polyanion synthétique. Dans notre étude, il est ainsi important d'étudier les possibilités de gélification d'autres copolymères dérivés du PAA en plus de ce dernier. Nous avons pu nous procurer deux copolymères en étant dérivés : le **PAACMA** (*poly (acide acrylique-co-acide maléique)*) et le **PAM-PAA** (*poly (acrylamide-co-acide acrylique)*). Le premier présente une densité de charges plus importante que le PAA, et le second beaucoup moindre. Ces différences impliquent des

comportements différents qui pourront peut-être favoriser une phase gélifiée. Les caractéristiques des trois polymères utilisés sont données dans le tableau Tableau 22.

Polymère	Unité de répétition	Caractéristiques	Forme
PAA <i>Acide polyacrylique</i>		Mw = 250.000 g/mol	Solution aqueuse à 35 %wt
PAACMA <i>Poly (acide acrylique-co-acide maléique)</i>		Mw = 3.000 g/mol (Rapport molaire AA/AM = 1:1)	Solution aqueuse à 50 %wt
PAM-PAA <i>Poly (acrylamide-co-acide acrylique)</i>		Mw = 520.000 g/mol (acrylamide ~ 80 %wt)	Poudre

Tableau 22 : Détails des polymères synthétiques étudiés

Le PAA et le PAACMA sont conditionnés sous forme de solution aqueuse de pH acide (< 2). Dans le cas du PAM-PAA, la solution mère est réalisée par solubilisation sous agitation durant une nuit pour obtenir une solution homogène. Toutes les solutions sont transparentes, mais celle de PAACMA présente une couleur jaune prononcée alors que les autres sont incolores. Les solutions utilisées pour les expérimentations sont obtenues par dilution des solutions mères dans de l'eau purifiée. Le comportement de ces polymères en solution a été évalué en présence de différents sels de cations divalents Mg^{2+} ou Ca^{2+} , dont les ordres de grandeur de solubilités sont reportés dans le Tableau 23.

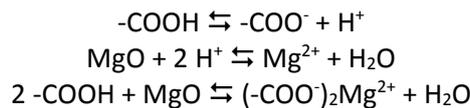
Composé	Solubilité (en g/l)
MgO	0,086 (30°C)
MgCl ₂	560 (25°C)
CaCl ₂	813 (25°C)
CaSO ₄	2,05 (25°C)

Tableau 23 : Solubilités des sels utilisés, d'après le Handbook of chemistry and physics (85^e édition, 2004) sauf pour le MgO (73^e édition, 1993)

Le MgO est donc très faiblement soluble dans l'eau tandis que le MgCl₂ et le CaCl₂ sont au contraire très solubles ; ces derniers peuvent donc être ajoutés sous forme de solution où ils sont disponibles immédiatement pour interagir avec les polyanions. La solubilité du CaSO₄ est faible et intermédiaire aux deux autres. Nous avons exploré en premier lieu le comportement de solutions de PAACMA de différentes concentrations (7 à 50 %wt) en présence de MgO, ou *magnésie*, ajouté sous forme solide (poudre) en différentes proportions. Ce dernier présente un caractère basique qui permet une réaction acido-basique avec la solution acide du polyélectrolyte. Dans un second temps, des solutions de PAACMA, PAA et PAM-PAA ont été basifiées à l'aide de soude afin de ioniser les fonctions acide. Leur comportement est alors évalué en présence de cations ajoutés sous forme de solutions de MgCl₂ et CaCl₂. Leur solubilité permet en effet d'élaborer des solutions mère concentrées (400 g/l).

1.1) Interactions du MgO avec le PAACMA et le PAA

En premier lieu, l'interaction du PAACMA et du MgO a été étudiée. Le MgO est un composé peu onéreux et son emploi est inspiré des méthodes utilisées pour la fabrication de composites SMC (*Sheet Moulding Compound*) (LAMY 2012) ; après imprégnation des fibres, une résine polyester subit une étape de mûrissement, ou d'augmentation de sa viscosité, afin de permettre la manipulation des plaques fabriquées. Ce mûrissement est induit via l'introduction de MgO, qui réagit par réaction acido-basique avec les fonctions acide carboxylique en bouts de chaînes polyester. Ceci permet des interactions électrostatiques entre les cations Mg^{2+} libérés et les fonctions acide carboxylique qui ont été ionisées, et ainsi la formation de ionomères linéaires de masse molaire relativement élevée. Des mélanges PAACMA-MgO ont déjà fait l'objet de premières observations lors d'un projet antérieur¹³ sur la même thématique de recherche au laboratoire MATEIS. Des possibilités d'épaississement prononcé du mélange avaient été mises en évidence. Ici, nous avons dans un premier temps réalisé une série de mélanges à haute concentration en polymère afin de vérifier les observations rapportées précédemment. Puis il nous a paru important d'évaluer l'effet de la concentration en polymère à travers des mélanges moins concentrés. En plus du PAACMA, le comportement du PAA a aussi été évalué. Le MgO est un composé basique peu soluble dans l'eau à pH neutre. Il a donc été ajouté sous forme de poudre aux solutions polymère acides. La réaction acido-basique permet de le dissoudre tout en déprotonant (ou ionisant) les fonctions acide carboxylique des polyélectrolytes, permettant leur interaction avec les ions Mg^{2+} libérés. Les réactions sont les suivantes :



où $-COOH$ et $-COO^-$ représentent respectivement les fonctions acide carboxylique protonées et ionisées présentes sur les chaînes de PAA ou PAACMA.

Dans toutes les expérimentations qui suivent, il faut donc souligner que le rapport $r (= Mg^{2+}/COOH)$ permet seulement de comparer les quantités relatives de MgO et de fonctions acide carboxylique (ionisées ou non) pour chaque mélange réalisé. En effet la dissolution du MgO est partielle, et la concentration en ions Mg^{2+} n'est donc pas connue. L'ionisation des fonctions acide est également partielle et non connue.

1.1.1. Etude de solutions concentrées de PAACMA

La première série a été réalisée sur des solutions de PAACMA concentrées à 42,5 %wt et 50 %wt (concentration de la solution mère). Les compositions des mélanges réalisés sont présentées dans le Tableau 24, et les photos de quatre compositions en Figure 44.

[PAACMA]	$r (= Mg^{2+}/COOH)$
42,5 %wt (11,8 M)	0,27 / 0,30 / 0,32 / 0,35 / 0,40 / 0,48 / 0,60 / 0,75
50 %wt (15,96 M)	0,30 / 0,60

Tableau 24 : Compositions des mélanges PAACMA – MgO (première série)

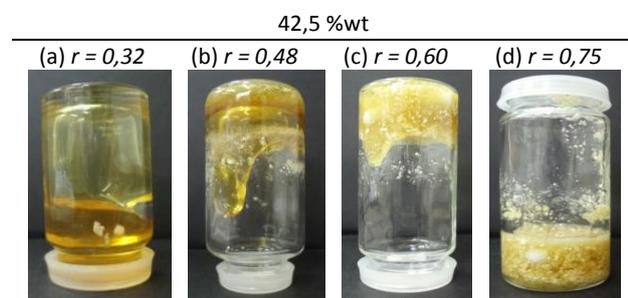


Figure 44 : Mélanges de PAACMA (42,5 %wt) après 24h. (a) $r = 0,32$, (b) $r = 0,48$, (c) $r = 0,60$, (d) $r = 0,75$

¹³ Projet de fin d'études de Pauline Sallet (INSA Lyon, 2013), intitulé *Gélification programmée de dispersions d'argiles par ajout de polymères*

La solution concentrée à 42,5 %wt a présenté une augmentation de viscosité de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la quantité de MgO introduite (cf. Figure 44), pouvant rendre impossible l'agitation de l'aimant. Pour $r = 0,75$, le mélange se présente sous la forme d'une pâte dure. Pour la solution concentrée à 50 %wt, la consistance de pâte dure est obtenue pour un rapport moindre de $Mg^{2+}/COOH$ ($r = 0,60$). Le pH augmente avec la quantité de MgO introduite. La solution de PAACMA à 50 %wt présente un pH inférieur à 1,5. Pour les rapports $r = 0,32, 0,40$ et $0,48$, il augmente respectivement à 3,4, 4,3 puis 4,8. Cette évolution traduit le caractère basique du MgO, qui augmente le pH à mesure qu'on en ajoute et ionise ainsi de plus en plus de fonctions acide. Il n'est pas possible de le mesurer sur les mélanges les plus consistants. De plus en plus de particules de MgO non dissoutes sont observées avec l'augmentation du rapport r , car les quantités introduites deviennent trop importantes par rapport à la quantité de fonctions acide présentes, et sont lorsque r dépasse 0,5.

1.1.2. Etude de solutions de PAACMA et PAA moins concentrées

Dans le cadre de l'application visée, nous cherchons à minimiser la concentration en polymère, cela dans une problématique de coût au vu des grands volumes dont il est question dans la construction, mais aussi dans l'idée d'impacter au minimum la fluidité du béton de terre. Il est ainsi important d'évaluer l'effet de la concentration en polymère sur le comportement macroscopique du mélange. A cette fin, une deuxième série d'expérimentations a été réalisée avec des solutions de PAACMA moins concentrées (7,5 et 15 %wt). Les compositions des mélanges réalisés sont présentées dans le Tableau 25 et les photos de 3 compositions en Figure 45.

[PAACMA]	$r (= Mg^{2+}/COOH)$
7,5 %wt (1,20 M)	0,41 / 0,48 / 0,56 / 0,63 / 1,25
15 %wt (3,00 M)	0,35 / 0,48 / 0,56 / 0,63 / 0,77

Tableau 25 : Compositions des mélanges PAACMA – MgO (deuxième série)

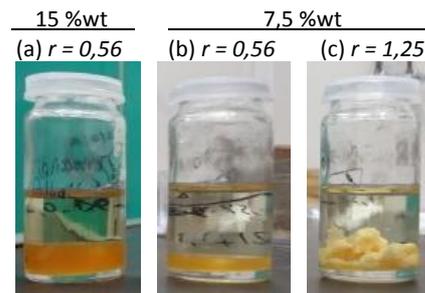


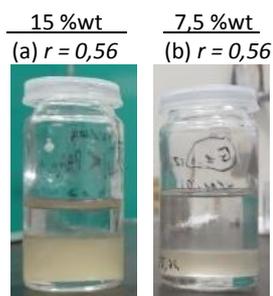
Figure 45 : Mélanges de PAACMA après 24h. (a) 15 %wt et $r = 0,56$, (b) 7,5 %wt et $r = 0,56$ ou (c) $r = 1,25$

Des comportements similaires sont observés pour les deux concentrations en PAACMA. En augmentant la quantité de MgO, une séparation de phase est progressivement observée. A partir de $r = 0,48$ (pour les deux concentrations de polymère), le mélange est turbide et une séparation de phase est observée à l'arrêt de l'agitation, avec le dépôt d'une phase visqueuse et turbide au fond du pilulier et une phase liquide limpide. En augmentant le taux de MgO, la phase visqueuse devient de plus en plus cohésive et est observée même sous agitation, où elle peut se trouver entraînée par l'aimant ou bien se déposer au fond du pilulier et bloquer l'aimant. Des précipités durs peuvent se former à taux élevé de MgO (cf. Figure 45 (c)). La proportion de la phase visqueuse par rapport à la phase liquide augmente avec la concentration en polymère (cf. Figure 45 (a) et (b)).

Le comportement du PAA a également été étudié, toujours en présence de MgO. Le Tableau 26 présente les mélanges réalisés.

[PAA]	$r (= Mg^{2+}/COOH)$
7,5 %wt (1,15 M)	0,48 / 0,56
15 %wt (2,60 M)	0,40 / 0,56 / 0,72

Tableau 26 : Compositions des mélanges PAA – MgO

Figure 46 : Mélanges de PAA après 24h. (a) 15 %wt et $r = 0,56$, (b) 7,5 %wt et $r = 0,56$

Un comportement similaire à celui du PAACMA est observé, à savoir une séparation de phase avec une phase turbide de plus en plus visqueuse avec l'ajout de MgO et une phase liquide limpide. Le volume du précipité est d'autant plus important que la concentration de la solution polymère est élevée (cf. Figure 46). A composition équivalente, la phase précipitée occupe cependant un volume plus grand que dans le cas du PAACMA. Ceci découle de la masse molaire beaucoup plus élevée du PAA (250.000 g/mol contre 3.000 g/mol pour le PAACMA).

1.1.3. Limites des systèmes polyélectrolytes + MgO

Tous les mélanges réalisés ont montré la possibilité d'apparition d'une phase turbide d'autant plus visqueuse que le rapport r est élevé. Le mélange reste monophasique pour les hautes concentrations en polymère (PAA à 42,5 et 50 %wt), tandis qu'une séparation de phase a lieu pour les solutions polymère de plus faibles concentrations (PAA ou PAACMA, à 7,5 et 15 %wt). Aucune phase gélifiée n'a été observée, même pour les mélanges les plus concentrés en polymères. Ceci rejoint la tendance observée dans la littérature pour le PAA et ses copolymères, pour lesquels la présence d'une fenêtre de gélification est rarement observée avec les cations divalents.

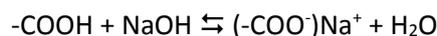
Néanmoins, rappelons que les rapports r testés restaient seulement indicatifs. La poudre de MgO se dissout partiellement et les agglomérats restants dépendent de l'acidité du milieu et sont d'autant plus importants que des taux élevés sont ajoutés. Ainsi, on ne connaît pas la concentration d'ions Mg^{2+} réellement disponibles en solutions. D'autre part, le degré de neutralisation du polyélectrolyte n'est pas connu ; il dépend de la quantité de MgO qui a pu se dissoudre et participer à la réaction acido-basique. Ceci limite la portée des observations réalisées. Les inconnues que sont le taux de dissolution du MgO et le taux d'ionisation des fonctions acide conditionnent directement les phénomènes observés, et varient en outre selon les quantités de réactifs en présence. Il nous est ainsi apparu essentiel de réaliser des observations sur des mélanges où les quantités d'ions Mg^{2+} et de fonctions acide carboxylique ionisées étaient connues et indépendantes des paramètres étudiés (concentrations en réactifs). L'objectif est de réaliser des observations dans des conditions de mélange plus rigoureusement contrôlées. La neutralisation quasi complète des polyélectrolytes (qui sera fixe quel que soit le taux de cations ajoutés) autorisera peut-être la formation d'une phase gélifiée.

1.2) Interactions du $MgCl_2$ avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA

Afin de contrôler précisément le paramètre du rapport r , nous nous sommes placés dans les conditions suivantes :

- **fonctions acide carboxylique sous forme ionisée** en neutralisant les solutions mères de polymère à l'aide de soude ;
- **quantité connue d'ions Mg^{2+} introduits** via l'utilisation de chlorure de magnésium ($MgCl_2$) déjà en solution.

Les solutions polymères ont été basifiées à l'aide d'une solution de soude concentrée à 12 M. La réaction acido-basique mise en jeu est la suivante :



Les fonctions acide carboxylique sont ainsi ionisées par l'ajout de soude. Le Tableau 27 précise les caractéristiques des solutions mères obtenues après ajout de soude.

Polymère	[polymère] / [COOH]	pH
PAACMA	29,1 %wt / 6,5 M	8,0
PAA	23,8 %wt / 4,3 M	8,3
PAM-PAA	14,5 %wt / 0,48M	11,4

Tableau 27 : Solutions mères neutralisées utilisées

Le pH des solutions initiales de PAA et de PAACMA est inférieur à 2. Il atteint une valeur proche de 8 après ajout de soude dans des proportions équimolaires à la quantité de fonctions acide carboxylique (en considérant qu'elles sont toutes sous leur forme acide initialement). Le cas de la solution de PAM-PAA est particulier. Tout d'abord, elle est moins concentrée (14,5 %wt) que les deux autres solutions mères en raison de sa viscosité plus prononcée à concentration égale. Ensuite, son pH avant neutralisation est de 4,9, ce qui est bien supérieur à celui des deux autres solutions. Ceci s'explique par sa densité de fonctions acide carboxylique bien plus faible (seulement 20 %wt du produit sec est composé d'unités acide acrylique), qui sont en outre sous forme partiellement acide (une partie est sous forme de carboxylate de sodium). Lors de la neutralisation de cette solution, un pH de 9,7 est atteint à un rapport NaOH/COOH de 0,25. Celle-ci ne donnant lieu à aucune observation concluante à l'ajout de MgCl₂, un ajout de soude supplémentaire est réalisé pour qu'elle soit en excès (NaOH/COOH = 1,23), atteignant ainsi un pH de 11,4. Les cations Mg²⁺ sont ajoutés sous forme d'une solution de MgCl₂ à 400 g/l.

1.2.1. Etude du PAA et du PAACMA

Les mélanges réalisés ainsi que les phases observées sont regroupés sur le graphique de la Figure 47.

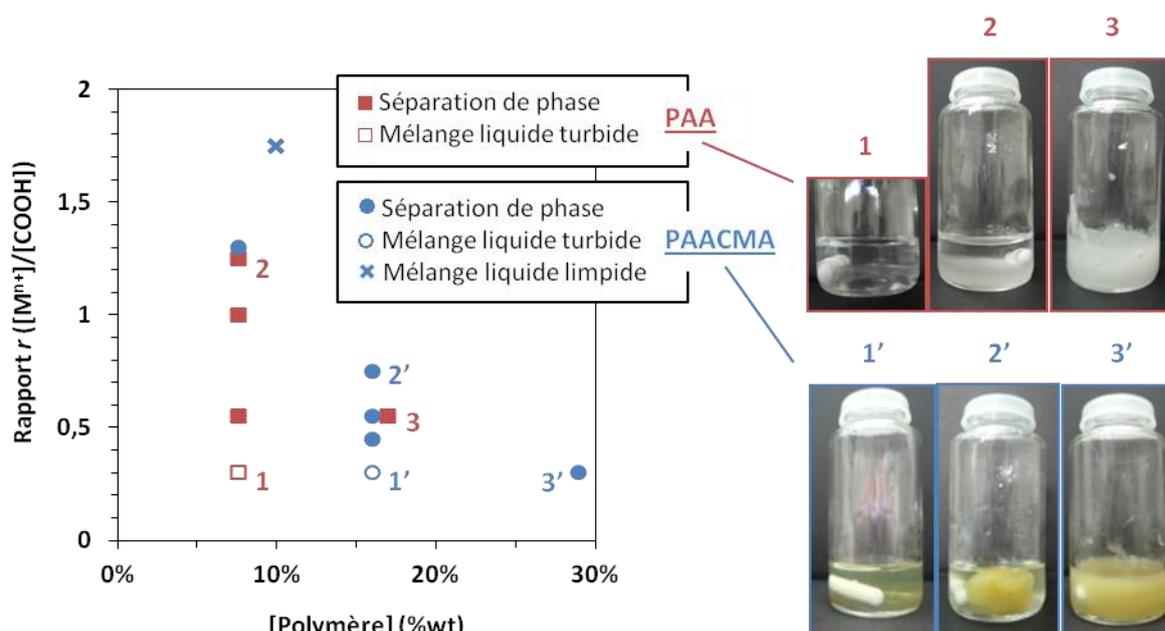


Figure 47 : Synthèse des observations réalisées concernant les systèmes PAA et PAACMA avec MgCl₂, après 24 h de mélange. Les photos illustrent quelques-uns des mélanges réalisés, dont les compositions correspondent aux points numérotés sur le graphique

Les observations rejoignent celles réalisées dans le cadre de solutions acides de PAA ou PAACMA avec ajout de MgO. Soulignons que la neutralisation des solutions polymère utilisées est ici indispensable, sans quoi le mélange reste liquide et transparent à l'ajout de MgCl₂. Les fonctions acide carboxylique ne peuvent alors pas interagir avec les cations.

Pour le plus faible rapport ($r = 0,3$), seule une turbidité du mélange est observée sous agitation dans le cas du PAA à 8 %wt ou du PAACMA à 16 %wt (au bout de 24h). A l'arrêt de l'agitation cependant, un très léger dépôt est observable ; la phase formée par l'interaction des polyélectrolytes et des cations n'est pas encore assez cohésive pour s'agglomérer sous agitation et elle peut seulement sédimenter au repos. Pour des ratios $Mg^{2+}/COOH$ plus importants, on constate une séparation de phase même sous agitation, avec la formation d'une phase visqueuse turbide d'autant plus ferme que le rapport r est élevé. Le volume de cette phase par rapport à la phase liquide limpide augmente avec la concentration en polymère. Le volume de la phase liquide est ainsi très faible pour une concentration de 29 %wt dans le cas du PAACMA et de 17 %wt dans le cas du PAA, bien qu'elle puisse augmenter après plusieurs jours de repos, indiquant que la réaction se poursuit dans le temps. La masse molaire beaucoup plus élevée du PAA explique le plus grand volume de phase visqueuse obtenu pour une concentration donnée.

Un phénomène de redissolution du précipité est observé pour un rapport r élevé ($r = 1,75$) dans le cas du PAACMA concentré à 10 %wt. FRANÇOIS ET AL. 1997 font également état d'un tel phénomène pour des mélanges de PAM-PAA et Ca²⁺. Pour l'expliquer, ils invoquent le fait qu'une force ionique élevée puisse écranter les interactions entre polyanions et cations divalents, réduisant fortement le nombre de complexes formés.

1.2.2. Etude du PAM-PAA

Les mélanges réalisés ainsi que les phases observées sont regroupés sur le graphique de la Figure 48.

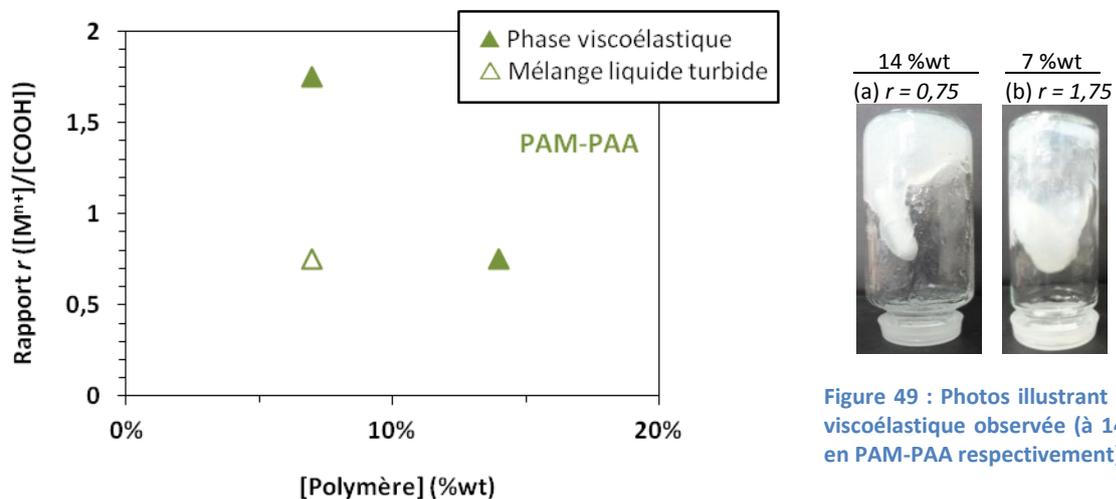


Figure 48 : Synthèse des observations réalisées concernant le système PAM-PAA et MgCl₂, après 24 h de mélange

Figure 49 : Photos illustrant la phase viscoélastique observée (à 14 et 7 % en PAM-PAA respectivement)

L'apparition d'une phase présentant un caractère viscoélastique, donc plus proche d'un gel, est ici possible. Il s'agit d'une interprétation purement visuelle. Cette phase est cependant assez peu résistante et s'écoule sous le poids de l'aimant en retournant le pilulier. Précisons qu'elle n'est pas observée directement lors de l'ajout de la solution de MgCl₂ à la solution de PAM-PAA (pH 11,4), qui donne seulement lieu à un mélange liquide turbide dans tous les cas. Un léger ajout supplémentaire de soude est en effet requis pour donner lieu à sa formation dans deux cas sur trois (rapport

NaOH/COOH alors égal à 1,7). Son apparition nécessite donc de se situer à un pH assez élevé (> 11,4) pour générer des fonctions carboxylate pouvant interagir efficacement avec les ions Mg^{2+} .

1.2.3. Bilan des interactions avec le $MgCl_2$

L'étude des interactions de $MgCl_2$ avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA n'a pas donné lieu à l'observation d'une phase gélifiée homogène. Ceci rejoint la tendance observée dans la littérature pour le PAA et ses copolymères, pour lesquels la présence d'une fenêtre de gélification est rarement observée avec les cations divalents Mg^{2+} et Ca^{2+} . Malgré les différences en termes de densités de charges entre les trois polyélectrolytes testés, leurs structures similaires n'ont pas mené à des différences conséquentes au niveau des phases observées. Le PAA et le PAACMA ont seulement montré l'apparition d'une phase turbide visqueuse. Dans le cas du PAM-PAA, une phase possédant un caractère élastique un peu plus prononcé a été observée. Cependant elle s'écoule toujours son propre poids et ses conditions d'obtention nécessitent un pH élevé.

1.3) Interactions du $CaCl_2$ avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA

Après avoir observé l'effet des ions Mg^{2+} sur le comportement des trois polyanions étudiés, nous nous sommes intéressés à leurs interactions avec les ions Ca^{2+} via l'utilisation de $CaCl_2$. Comme le $MgCl_2$, ce sel de calcium est très soluble dans l'eau (813 g/l à 25 °C) et permet donc d'être ajouté directement sous forme de solution de concentration connue (400 g/l) à la solution de polymère. Les ions Ca^{2+} sont également susceptibles d'être présents dans certaines terres.

En premier lieu, précisons que le PAM-PAA n'a donné lieu qu'à l'observation de turbidité avec l'ajout de chlorure de calcium, sans changement visible de la viscosité. Des concentrations en polymère et en cations identiques à celles utilisées dans le cas du $MgCl_2$ ont été utilisées.

Dans le cas du PAA et du PAACMA, les mélanges réalisés ainsi que les phases observées sont regroupés sur le graphique de la Figure 50. Ils présentent des comportements différents de ceux constatés avec les ions Mg^{2+} .

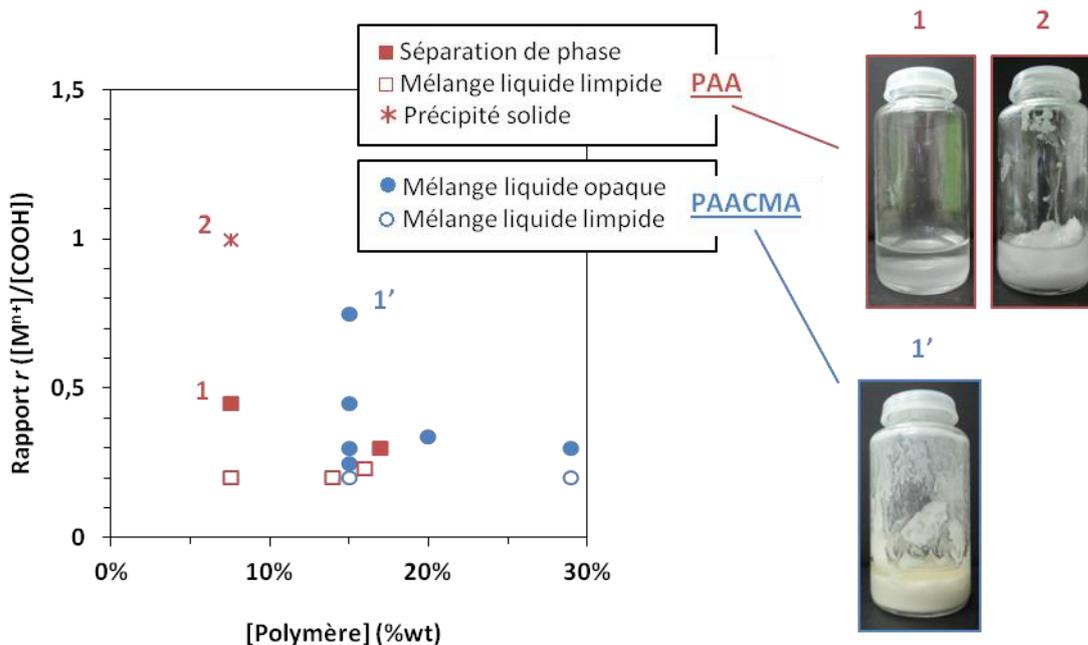


Figure 50 : Synthèse des observations réalisées concernant les systèmes PAA et PAACMA avec $CaCl_2$, après 24 h de mélange. Les photos illustrent quelques-uns des mélanges réalisés, dont les compositions correspondent aux points numérotés sur le graphique

Dans le cas du **PAACMA**, la solution connaît une légère augmentation de viscosité avec l'ajout de CaCl_2 en petite quantité ($r = 0,2$). En augmentant encore la quantité de CaCl_2 , le mélange reste liquide mais devient blanc opaque. Il s'agit en fait de fines particules précipitées blanches qui sédimentent au repos après plusieurs heures. Le rapport limite r à partir duquel ce phénomène est observé est d'environ 0,25, que la concentration en polymère soit de 15 ou 29 %wt.

Dans le cas du **PAA**, la formation instantanée (photos non présentées ici) d'une phase précipitée solide blanche au sein de la phase liquide limpide a toujours lieu durant l'ajout de CaCl_2 , dans tous les cas étudiés. Les ions Ca^{2+} en solution (donc directement disponibles) réagissent instantanément avec le polymère. L'évolution de ce précipité à 24h donne cependant lieu à différents cas de figure (correspondant aux cas notifiés en légende de la Figure 50) :

Mélange liquide limpide : le précipité n'est pas stable aux faibles rapports ($r \sim 0,2$) auxquels il se dissout en l'espace de quelques dizaines d'heures ;

Séparation de phase : le précipité n'est pas stable et laisse la place à une phase visqueuse turbide déposée au fond du pilulier, rappelant celle observée pour les systèmes PAA + MgCl_2 ;

Précipité solide : le précipité est stable. Ceci est observé pour un fort rapport r ($r = 1,0$ et $[\text{PAA}] = 7$ %wt).

Comme pour le MgCl_2 , les interactions du CaCl_2 avec le PAA, le PAACMA et le PAM-PAA n'ont pas donné lieu à des phénomènes de gélification. Seuls des phénomènes de précipitation ont été observés sur le PAA et le PAACMA. Nous étudions dans la section suivante les possibilités d'un polyélectrolyte biosourcé : l'alginate.

2) Etude de l'alginate

Les possibilités de gélification d'un alginate de sodium sont ici étudiées. En solution, les fonctions carboxylate de sodium sont ionisées et il n'y donc pas besoin de basification à la soude comme réalisé pour les polymères synthétiques. La solution présente ainsi un pH neutre. L'alginate utilisé est la référence "medium viscosity" de Sigma Aldrich, qui indique un Mw compris entre 80.000 et 120.000 g/mol et un rapport M/G $\sim 1,56$. Il se présente sous forme de poudre. L'alginate est très hygroscopique et contient en général entre 10 et 15 % d'humidité. Ici son extrait sec est de 89,3 %wt (obtenu au dessiccateur halogène) et est toujours pris en compte pour obtenir les concentrations voulues. Les solutions mères sont préparées au moins la veille des expérimentations, afin de s'assurer de la bonne solubilisation du polymère (puis stockées au réfrigérateur si besoin). Leur concentration est de 1 %wt et le pH est alors de 7,5. Les unités de répétition M et G de l'alginate sont rappelées en Figure 51. La masse molaire d'une unité de répétition (M ou G) est de 198 g/mol pour l'alginate de sodium.

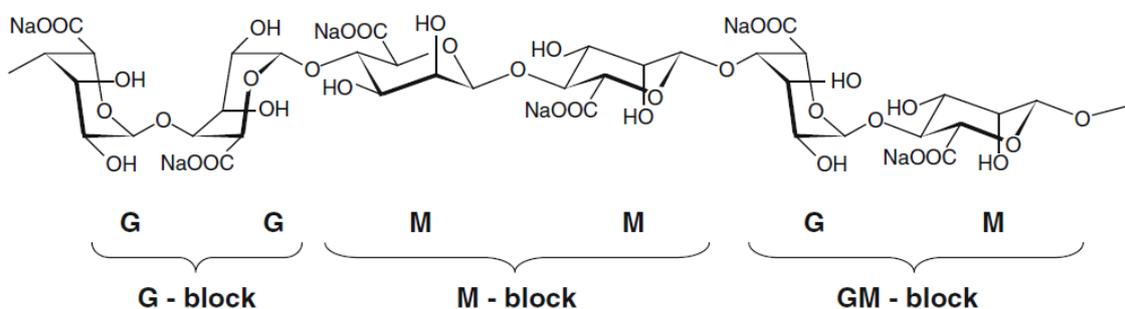


Figure 51 : Structure chimique de l'alginate de sodium avec M les unités mannuronates et G les unités guluronate (DONATI & PAOLETTI 2009)

Comme rapporté dans la partie de l'état de l'art dédiée aux alginates, ces derniers gélifient en solution en présence de cations Ca^{2+} mais pas en présence de Mg^{2+} (SMIDSRØD 1974). Seuls les premiers ont donc été utilisés pour réaliser les essais de gélification. L'apport en ions calcium a été réalisé de deux façons différentes :

- A l'aide d'une solution de CaCl_2 , suivant le même protocole que pour les polymères synthétiques ;
- A l'aide de CaCO_3 et de GDL, d'après la méthode de gélification interne (DRAGET ET AL. 1991) présentée en chapitre I comme une méthode permettant d'obtenir des gels homogènes.

2.1) Source de calcium : CaCl_2

Les compositions des mélanges réalisés sont présentées dans le Tableau 28, et les photos de quatre compositions en Figure 52. La solution mère de CaCl_2 a une concentration de 62 g/l. Un soin tout particulier est apporté au mode opératoire : l'ajout de la solution de calcium se fait de manière très progressive, au goutte-à-goutte à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille.

[alginate]	$r (= \text{Ca}^{2+}/\text{COOH})$
1,0 %wt (50,5 mM)	0,2 / 0,35 / 0,5 / 0,75 / 1,0
0,5 %wt (25,3 mM)	0,35 / 0,5 / 1,0

Tableau 28 : Compositions des mélanges alginate – CaCl_2

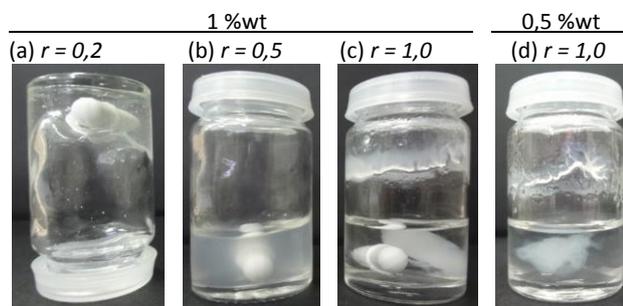


Figure 52 : Mélanges d'alginate à 1 %wt après 24h : (a) $r = 0,2$, (b) $r = 0,5$, (c) $r = 1,0$ et à 0,5 %wt : (d) $r = 1,0$

Les mélanges réalisés montrent tous une séparation de phase instantanée (photos non présentées ici), avec la formation d'une "bille" gélifiée (élasticité observée au toucher) au sein d'un surnageant visqueux. Les ions calcium interagissent en effet instantanément avec l'alginate lors de leur mise en contact, via un mécanisme de chélation des cations par les séquences d'unités guluronate essentiellement (DONATI & PAOLETTI 2009). Ces interactions mènent à la formation de zones de jonction type « boîte à œufs » (GRANT ET AL. 1973) connectant entre elles plusieurs chaînes d'alginate et menant à la formation de l'hydrogel. Au bout de 24h sous agitation, les pH sont de l'ordre de 7,0 à 7,5 et des évolutions différentes sont notées suivant les cas :

- pour les rapports r les plus importants, la bille gélifiée est toujours présente et est consistante. Le surnageant présent en grande quantité est liquide et transparent (cf. photos (c) et (d)) ;
- pour les faibles rapports ($r = 0,2$ et $0,35$) à **1 %wt**, une seule phase est observée et présente un caractère viscoélastique évident lorsque le pilulier est retourné (cf. photo (a)) ;
- pour les faibles rapports ($r = 0,2$ et $0,35$) à **0,5 %wt**, une seule phase, un peu plus visqueuse et turbide que la solution mère, est observée ;
- pour le rapport $r = 0,5$ à **1 %wt**, l'évolution vers une phase liquide très turbide a été constatée (cf. photo (b)).

Malgré le soin apporté à la réalisation des mélanges, il n'a ainsi pas été possible d'obtenir des gels homogènes avec la méthode utilisée. Les cations contenus dans chaque goutte de solution de CaCl_2 ajoutées sont en effet directement disponibles et interagissent avec l'alginate dès le contact des deux solutions. Cette interaction est trop rapide pour former un gel homogène. Dans la littérature, le procédé de gélification externe repose sur cette propriété pour la préparation de billes d'alginate

(MARTINSEN ET AL. 1989), obtenues en versant au goutte-à-goutte une solution d'alginate dans un bain de CaCl_2 .

Des tests complémentaires ont été menés avec du CaSO_4 . Sa solubilité limitée (2,05 g/l à 25°C, contre 813 g/l pour CaCl_2) pourrait permettre une libération progressive et une gélification plus homogène en l'ajoutant sous forme de poudre ; une solution de CaSO_4 mènerait au même écueil qu'une solution de CaCl_2 , puisque les ions seraient déjà en solution. Un ajout de CaSO_4 dans des rapports théoriques $r = 0,3$ et $r = 0,6$ ont montré un épaississement plus ou moins prononcé du mélange mais sans donner lieu à un gel manipulable (Figure 53). Les particules de CaSO_4 sont faiblement solubilisées. Ce composé ne montre donc pas d'intérêt pour notre étude.

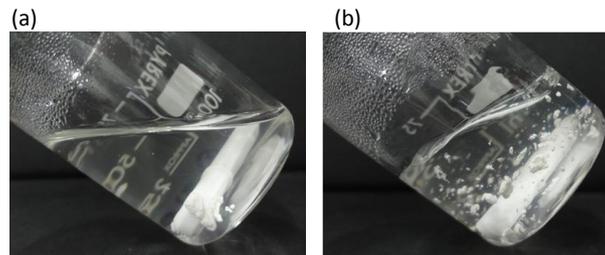


Figure 53 : Mélanges de solution d'alginate (1 %wt) avec ajout de CaSO_4 en poudre, après 24h. (a) $r = 0,3$ et (b) $r = 0,6$

2.2) Source de calcium : CaCO_3 + GDL

Au vu de l'impossibilité d'obtenir des gels homogènes par ajout d'une solution de CaCl_2 , nous avons testé une autre méthode connue sous le nom de méthode de gélification interne (DRAGET ET AL. 1991, KUO & MA 2001), illustré en Figure 54. Elle consiste à introduire la source de calcium sous forme d'un composé seulement soluble en milieu acide (par exemple le carbonate ou le citrate de calcium, ou le Ca-EDTA). Ce dernier peut ainsi être dispersé de façon homogène dans une solution d'alginate à pH neutre sans provoquer sa gélification. La libération contrôlée des ions Ca^{2+} est ensuite obtenue en acidifiant le milieu, usuellement avec du GDL (Glucono- δ -lactone). Ce composé est un ester cyclique d'acide gluconique (dérivé du glucose) qui s'hydrolyse lentement dans l'eau (Figure 55) en quelques dizaines de minutes. Une gélification progressive et homogène est ainsi obtenue.

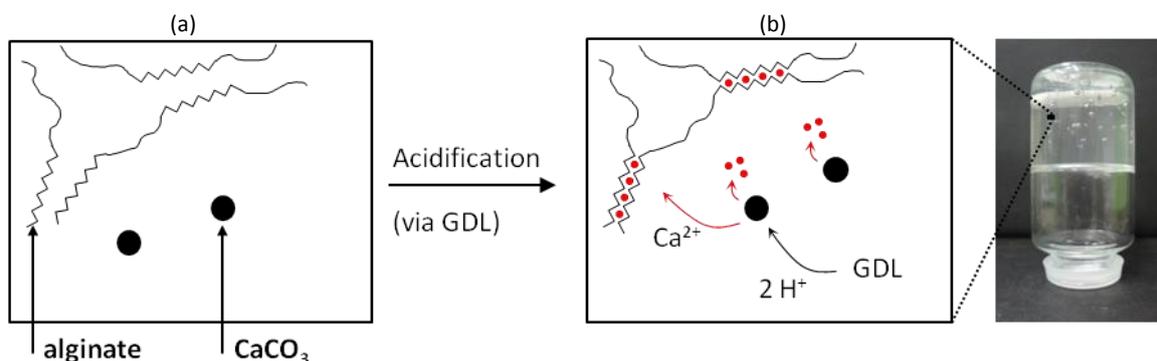


Figure 54 : Illustration de la méthode de gélification interne : (a) le CaCO_3 ne libère pas de Ca^{2+} et peut ainsi être réparti de façon homogène au sein de la solution sans provoquer la gélification de l'alginate ; (b) l'ajout de GDL, qui s'hydrolyse progressivement, acidifie le milieu et permet ainsi la solubilisation du CaCO_3 . Les ions Ca^{2+} ainsi libérés mènent à la gélification homogène de la solution d'alginate

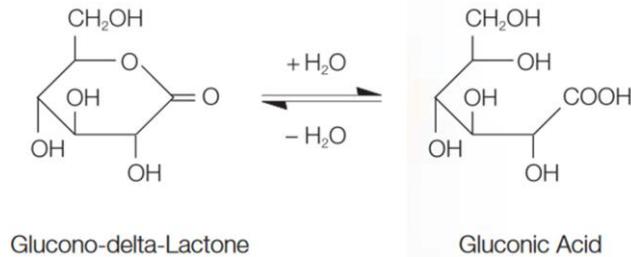
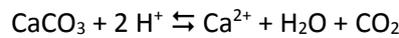


Figure 55 : Hydrolyse du GDL en acide gluconique dans l'eau

Dans notre cas, le CaCO_3 est le composé de calcium retenu. Il est susceptible d'être présent dans certaines terres, qui pourraient alors être utilisées en tant que source interne d'ions calcium. D'après le *Handbook of chemistry and physics* (73^e édition, 1992), sa solubilité à 25°C est de 0,014 g/l, soit 0,14 mM (contre 813 g/l pour le CaCl_2 , soit 8,1 M). Il présente un caractère basique et la réaction acido-basique suivante se produit lors de l'hydrolyse du GDL :



Les essais seront menés avec un rapport $\text{GDL}/\text{CaCO}_3 = 2$ afin de respecter des proportions stœchiométriques. Ce rapport est usuellement utilisé dans la littérature et donne lieu à l'obtention d'un gel légèrement acide (DRAGET ET AL. 1989).

Les étapes d'élaboration des gels sont les suivantes :

- 1) Solubilisation de l'alginate dans de l'eau déionisée, en laissant le mélange sous agitation durant une nuit ;
- 2) Ajout de la quantité voulue de CaCO_3 en poudre, agitation durant deux minutes pour homogénéisation ;
- 3) Préparation d'une solution de GDL de concentration 200 g/l, agitée durant deux minutes ;
- 4) Ajout de la quantité souhaitée de solution de GDL fraîchement préparée à la solution d'alginate contenant le CaCO_3 ;
- 5) Arrêt de l'agitation au bout de quelques minutes ou dizaines de minutes pour ne pas déstructurer le gel en formation.

Les essais de gélifications ont été menés sur une solution d'alginate à 1,0 %wt. Les compositions réalisées sont présentées dans le Tableau 29, et la Figure 56 illustre l'aspect des mélanges obtenus.

[alginate]	$r (= \text{Ca}^{2+}/\text{COOH})$
1,0 %wt (50,5 mM)	0,3 / 0,5 / 0,8 / 1,0

Tableau 29 : Compositions des mélanges alginate – CaCO_3 – GDL réalisés



Figure 56 : Mélange d'alginate à 1 %wt et $r = 0,3$

Dans tous les cas, la formation d'un gel homogène est observée. Les gels sont tous assez fermes. Une très légère synérèse (expulsion d'eau du réseau tridimensionnel) est présente pour les rapports $r = 0,8$ et 1,0. Des bulles sont présentes ; elles proviennent de la libération de gaz carbonique induite par la dissolution du CaCO_3 . Le pH des gels obtenus est d'environ 5,6, donc légèrement plus acide que la solution mère de pH 7,5. Ceci est dû à l'acidification du milieu par le GDL. Nous avons vérifié qu'en l'absence de GDL le mélange ne présentait aucune gélification perceptible. Le pH est dans ce cas de 9,4 (4h après l'ajout de CaCO_3).

Un essai complémentaire a été réalisé en remplaçant le GDL par de l'acide adipique (Figure 57), utilisé dans les travaux de *Gelcasting* faisant appel à la gélification de l'alginate (XIE ET AL. 2003, JIA ET AL. 2002, JIA ET AL. 2003, WANG ET AL. 2002). L'acidification ne passant pas cette fois par une hydrolyse progressive comme c'est le cas pour le GDL, l'acide adipique est ajouté sous forme de poudre afin de limiter la vitesse de réaction avec le CaCO_3 . Un rapport $r = 0,3$ est testé. La réaction est tout de même beaucoup plus rapide : 2 min après ajout, l'aimant est déjà pris dans le gel formé et le bécher est aussi entraîné. A 24h, beaucoup de petites bulles de CO_2 ont notamment été piégées lors de la gélification très rapide. Le GDL présente donc une valeur ajoutée certaine pour l'obtention de gels homogènes obtenus progressivement, laissant entrevoir son intérêt dans notre application où un temps d'ouvrabilité conséquent est attendu (plusieurs dizaines de minutes). De plus, nous avons vérifié que le GDL pouvait également être ajouté directement sous forme de poudre à la solution d'alginate, sans donner lieu à des différences macroscopiques visibles au niveau du temps de gélification et du gel obtenu. Cette possibilité est intéressante pour l'application des bétons de terre, où un ajout sous forme de poudre pourra simplifier le procédé.

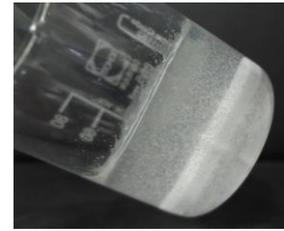


Figure 57 : Mélange d'alginate (1 %wt) à $r = 0,3$ en remplaçant le GDL par de l'acide adipique

La méthode de gélification interne permet d'obtenir des gels homogènes ne présentant pas de synérèse (ou très faiblement). Il s'agit ainsi d'une méthode particulièrement intéressante dans notre cas ; d'une part l'utilisation de GDL permet de donner lieu à une gélification progressive ce qui constitue un point positif pour le temps d'ouvrabilité des bétons de terre (durant lequel ils peuvent être mis en œuvre) ; d'autre part des terres contenant du CaCO_3 pourront potentiellement être utilisées en tant que source interne d'ions calcium.

2.3) Suivi de gélification du système CaCO_3 + GDL

Un suivi des propriétés viscoélastiques lors de la formation d'un gel d'alginate a été réalisé sur le mélange à $r = 0,5$ (solution d'alginate à 1 %wt). Le suivi des modules dynamiques G' et G'' est présenté en fonction du temps (à partir de l'ajout de GDL) sur la Figure 58. Il a été réalisé à une fréquence de 1 Hz et à 1 % de déformation. On se trouve ainsi dans la zone linéaire viscoélastique (précisions données en partie III du présent chapitre). La géométrie plan-plan lisse a été utilisée, avec un entrefer de 1 mm pour le cas avec GDL et 0,5 mm pour le cas sans GDL. Ce deuxième cas ne donne en effet pas lieu à un épaississement et il est ainsi préférable de réduire l'entrefer pour éviter tout écoulement en dehors du dispositif lors de l'essai.

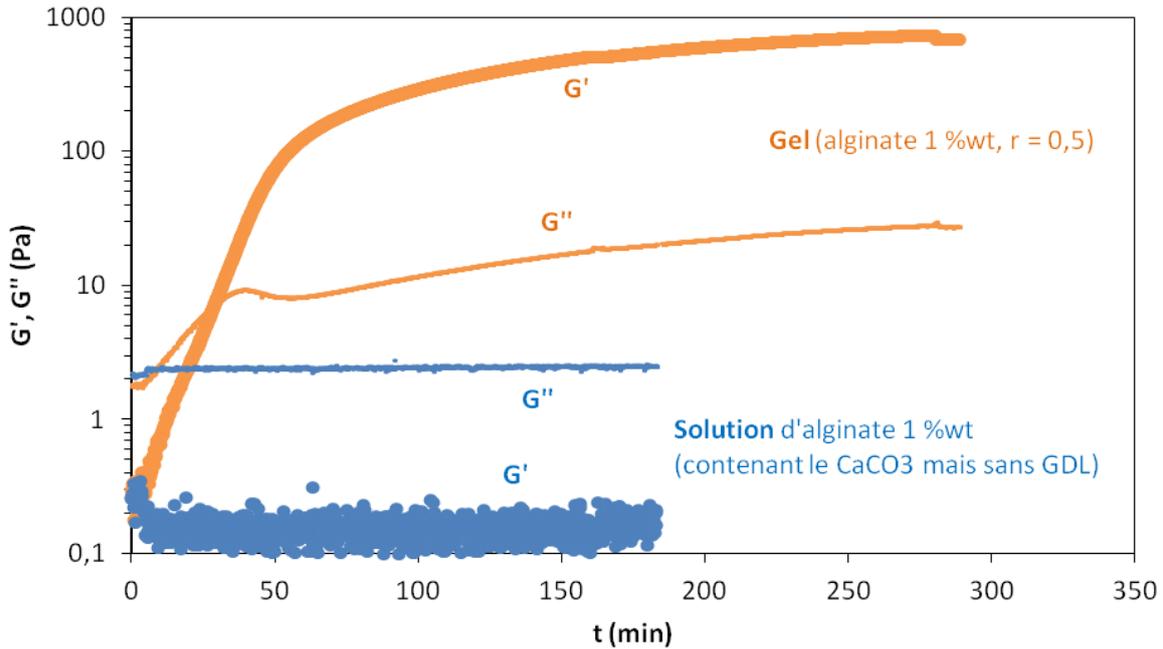


Figure 58 : Suivi des modules G' et G'' en fonction du temps d'une solution d'alginate à 1 %wt contenant du CaCO_3 ($r = 0,5$) à partir de l'ajout de GDL (en orange) et sans GDL (en bleu)

Sans GDL, aucune évolution des modules n'est constatée en 3h de suivi. G' est proche de 0,1 Pa et est inférieur à G'' d'un facteur 10. Le GDL quant à lui conduit à une augmentation très importante du module de conservation G' , qui gagne près de 4 ordres de grandeur pour atteindre une valeur proche de 700 Pa au bout de 5h. Il est alors bien supérieur au module G'' , qui n'a pour sa part augmenté que d'un ordre de grandeur pour atteindre 20 Pa. Ceci atteste de la gélification du mélange, la part élastique de la réponse du matériau augmentant drastiquement. L'augmentation de G' est progressive sur les 50 premières minutes, pour atteindre 100 Pa. Puis l'augmentation est continue jusqu'à 5h pour atteindre 700 Pa et tendre à se stabiliser.

Le temps de gélification est couramment assimilé au temps pour lequel le croisement de G' et G'' est observé. Il est ici de 30 min ; le phénomène de gélification est donc clairement progressif et ceci confirme l'intérêt de la méthode de gélification in situ. Pour l'application des bétons de terre, nous visons un temps d'ouvrabilité supérieur à 1h, ce qui ne paraît donc pas hors de portée. Les cinétiques de gélification devront être étudiées en présence de terre afin de pouvoir les évaluer sur un système plus proche de l'application souhaitée.

3) Conclusion

Les études de gélification menées sur les polymères synthétiques (PAA et certains de ses dérivés) ont permis de mettre en évidence le comportement complexe de ces systèmes. Les phases observées et les conditions dans lesquelles elles le sont s'avèrent variables et dépendent de nombreux paramètres : nature du polyélectrolyte, pH de la solution (conditionnant l'état de neutralisation des fonctions acide carboxylique), type de cation et forme sous laquelle il est ajouté. Elles ne permettent cependant pas de mettre en évidence la formation d'une phase homogène et gélifiée avec les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} . Dans le cas PAM-PAA + MgCl_2 , une phase à caractère élastique un peu plus prononcé a été obtenue, mais elle s'écoulait toujours sous son propre poids et a nécessité un pH élevé ($> 11,4$) pour être observée ce qui pourrait limiter son utilisation en présence de terre.

L'alginate présente quant à lui la possibilité d'obtenir simplement et de façon reproductible des gels homogènes, en utilisant la méthode de gélification interne (cations apportés progressivement grâce au couple CaCO_3 + GDL). Une faible concentration en polymère est suffisante en regard des concentrations en polymère synthétiques ayant permis des observations de précipités monophasiques. Seule une légère synergie est observée pour les rapports r les plus élevés. Le procédé semble ainsi robuste et prometteur et la prochaine étape consiste donc à valider son intérêt en présence de charges inorganiques.

II – Potentialités de l’alginate en présence de terre

L’alginate nous paraissant être un polymère prometteur pour répondre à notre problématique, nous nous concentrons ici sur son comportement en présence de terre tamisée. La phase la plus fine de la terre, comprenant les argiles, constitue en effet la phase liante du béton de terre. A l’instar du ciment dans les bétons classiques, c’est elle qui lie les granulats (sable et graviers) entre eux.

La terre utilisée est constituée de fines argilo-calcaires (FAC) tamisées à 100 μm . Cette terre comporte une part importante de calcite (environ 60 %wt) qui pourrait être utilisée en tant que source de calcium sans besoin d’un ajout externe. Dans un premier temps, nous avons vérifié son potentiel de libération d’ions calcium en présence de GDL, pour évaluer la possibilité d’adapter la méthode de gélification interne présentée plus haut. Des analyses ICP ont permis de quantifier la libération de calcium en solution dans différents cas de figure. Dans un second temps, l’objectif était de répondre à deux questions essentielles :

- 1) Est-il possible d’obtenir une suspension de terre fluide et homogène en présence d’alginate ?
- 2) Une telle suspension peut-elle présenter une transition liquide-solide observable en quelques heures ?

Les concentrations en polymère sont ici exprimées en grammes par litres d’eau. Cette unité nous apparaît plus appropriée que les pourcentages massiques (%wt) utilisés précédemment. L’alginate est en effet utilisé en faibles concentrations par rapport aux polymères synthétiques testés dans la partie précédente. Toutes les expérimentations de cette section sont réalisées dans des béchers en verre et les mélanges sont réalisés sous agitation continue, à l’aide d’un agitateur magnétique.

1) Les FAC en tant que source d’ions calcium

Les FAC contiennent un taux élevé de calcite (~ 60 %wt) qui pourrait constituer une source d’ions calcium permettant la gélification de l’alginate sans besoin d’un apport externe. Pour le vérifier, nous avons quantifié la libération d’ions calcium par des suspensions contenant :

- 1) Seulement les FAC ;
- 2) Les FAC et du GDL.

1.1) FAC seules

L’évolution de la quantité d’ions calcium disponible a tout d’abord été évaluée dans le cas de suspensions de FAC seules (sans GDL), dans le but de quantifier leur libération au cours du temps dans cette configuration. Des suspensions contenant différents taux de FAC ont été réalisées : 10, 25 et 50 %wt. Elles ont été laissées sous agitation continue à partir de leur réalisation, et des prélèvements ont été faits à différents temps de mélanges. La Figure 59 présente la concentration en Ca^{2+} en fonction du temps pour les trois taux étudiés. Pour les suspensions à 25 et 50 %wt, les mesures ont été doublées à partir de deux suspensions distinctes.

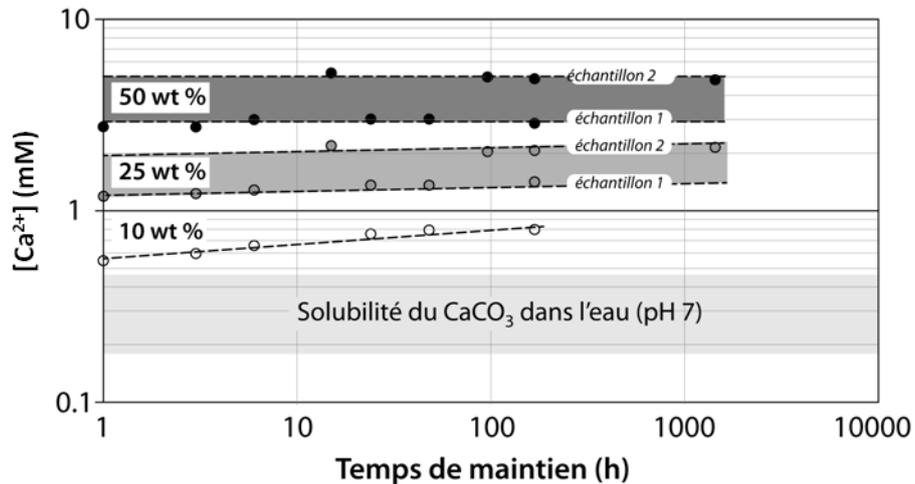


Figure 59 : Concentration d'ions Ca^{2+} dans l'eau en fonction du temps de mélange pour différents taux de FAC (10, 25 et 50 %wt) dans de l'eau déionisée seule. Certaines mesures ont été reproduites et sont nommées "échantillon 1" et "échantillon 2". Les barres d'erreurs ne sont pas indiquées quand elles sont du même ordre de grandeur que la taille du symbole

Quel que soit le taux de FAC, la concentration en ions calcium varie peu sur la gamme de temps explorée de plusieurs jours. Ils sont donc essentiellement libérés pendant la première heure de mélange, indiquant une limite de solubilité rapidement atteinte. La répétabilité évaluée pour les suspensions à 25 et 50 %wt de FAC s'avère faible. Vu la nature du matériau étudié (résidu d'excavation), il n'est pas étonnant qu'une certaine variabilité soit mise en évidence sur des prélèvements de quelques dizaines de grammes. Cette faible répétabilité permet tout de même d'observer une augmentation de la limite de solubilité avec la concentration en FAC. Elle est inférieure au mM pour la concentration à 10 %wt et atteint jusqu'à 6 mM pour le taux de FAC de 50 %wt. Leur pH est respectivement de 8,2 et 7,7.

Les mêmes mesures ont été menées sur des dispersions de CaCO_3 commercial (Sigma Aldrich, BioXtra, > 99,0 %, ref. C4830) concentrées à 3, 10, 25 et 50 %wt dans la même eau déionisée. Les mesures ont toutes été réalisées pour un temps de mélange de 24h. Les valeurs minimum et maximum de calcium dissout sont aussi représentées sur la Figure 59, et indiquent des concentrations encore plus faibles (< 0,5 mM) que la dispersion à 10 %wt de FAC. Notons que ces valeurs de solubilité sont du même ordre de grandeur que celle donnée par le Handbook of chemistry and physics (73^e édition, 1992), qui est de 0,14 mM à 25°C. En admettant que la limite de solubilité soit atteinte dans tous les cas, ceci pourrait s'expliquer par la présence d'autres sources de calcium dans les FAC, comme d'autres sels de calcium ou une possibilité d'échange cationique (ions interfoliaires des argiles). Le pH de la suspension de CaCO_3 (de 3 à 50 %wt), de l'ordre de 8,6, est cependant légèrement plus élevé que celui des suspensions de FAC, ce qui pourrait aussi participer à la dissolution plus faible observée dans ce cas.

1.2) Effet du GDL

La deuxième étape était d'estimer la libération d'ions calcium en présence de GDL. Nous avons procédé à l'ajout de GDL en différentes proportions dans les suspensions de FAC puis nous avons prélevé plusieurs échantillons au cours du temps. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 60, en termes de concentrations en ions Ca^{2+} en fonction du temps écoulé depuis ajout du GDL, pour différents taux de GDL.

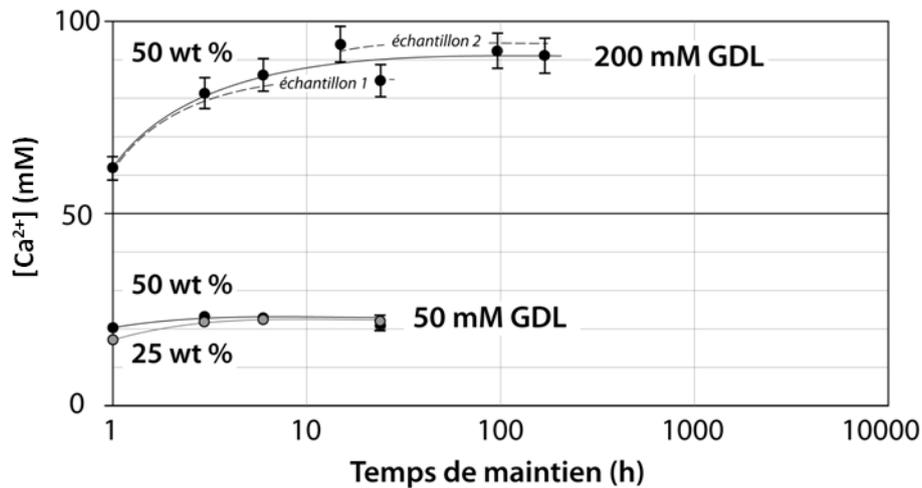


Figure 60 : Concentration d'ions Ca^{2+} dans l'eau en fonction du temps de mélange pour différents taux de FAC (25 et 50 %wt) avec un ajout de 50 ou 200 mM de GDL. Certaines mesures ont été reproduites et sont nommées "échantillon 1" et "échantillon 2". Les barres d'erreurs ne sont pas indiquées quand elles sont du même ordre de grandeur que la taille du symbole

L'ordre de grandeur des quantités atteintes est radicalement différent puisqu'il est cent fois plus élevé. L'évolution dans le temps est également plus progressive dans le sens où en une heure, on atteint 50 % de la valeur de saturation. Le GDL permet ainsi de libérer des quantités d'ions Ca^{2+} bien plus élevées que les FAC seules dans l'eau, et il s'agit cette fois du paramètre qui gouverne la quantité d'ions calcium après 24h. Pour une addition de 50 mM de GDL, les suspensions de concentration 25 et 50 %wt de FAC libèrent une quantité similaire de Ca^{2+} , proche de 22 mM. Avec une addition de 200 mM de GDL, une suspension à 50 %wt de FAC libère de 85 à 94 mM d'ions calcium. Ces résultats sont proches des valeurs théoriques attendues, où 2 M de GDL, induisant 2 M de H^+ , donnent lieu à la libération de 1 M de Ca^{2+} (si le CaCO_3 est en excès ce qui est le cas ici). L'évolution est ici plus progressive sur les premières heures de mélange. Une vérification conduite sur une suspension à 25 %wt de CaCO_3 commercial a confirmé que 200 mM de GDL libéraient une quantité de Ca^{2+} de l'ordre de 100 mM (103 mM exactement).

Le pH des suspensions de FAC est d'environ 7,7 avant ajout du GDL. Dans le cas FAC 50 % - GDL 200 mM, il descend à 6,0 une heure après ajout du GDL, et remonte à 7,1 après 24h. Les pH à 24h des mélanges avec 25 mM de GDL sont similaires (7,2 pour FAC 50 % et 7,3 pour FAC 25 %).

Ces premières analyses montrent que la terre calcaire (FAC) utilisée ici libère dans l'eau une faible quantité d'ions calcium, qui peut être drastiquement augmentée à l'aide d'une acidification du milieu, induite ici par un ajout de GDL. La quantité de GDL introduite gouverne la quantité d'ions Ca^{2+} libérée.

2) Gélification de l'alginate en suspension de FAC

Nous avons montré que les FAC peuvent être utilisées en tant que source d'ions calcium sous acidification. Il est maintenant nécessaire de vérifier deux points majeurs :

- 1) que l'addition d'alginate autorise toujours l'obtention de suspensions de FAC concentrées et fluides ;
- 2) qu'une transition liquide-solide de ces suspensions est obtenue via l'introduction de GDL.

2.1) Obtention d'une dispersion fluide et homogène

Un premier test a consisté à réaliser une suspension de FAC dans une solution d'alginate (Protanal LF200 FTS de FMC Biopolymer¹⁴) de 3 g/l. Cette faible concentration est choisie pour limiter l'augmentation de viscosité de la solution, tout en restant supérieure à la concentration critique de recouvrement¹⁵ C*. Le taux de FAC visé est de 66,7 %wt, proche de celui utilisé pour la réalisation d'éprouvettes de compression de mortier. Lors de l'ajout de FAC, une gélification non contrôlée est observée ; elle entraîne un épaississement prononcé du liant et l'apparition de grumeaux et de filaments gélifiés. Les résultats ICP avaient montré la libération rapide de quelques mM de Ca²⁺ par les FAC en suspension, et que cette quantité augmentait avec le taux de FAC. Cette faible libération suffit donc à provoquer la gélification inhomogène et non contrôlée en présence d'alginate. Ceci est en conformité avec les résultats de [DRAGET ET AL. 1993](#), qui montrent que seuls quelques mM de Ca²⁺ suffisent à provoquer la gélification.

Afin d'éviter l'interaction de l'alginate avec les ions calcium libérés par les FAC dès leur ajout en solution, une stratégie pourrait consister à ajouter un chélatant du Ca²⁺. Un tel composé est capable de former des complexes avec les cations en solution qui ne seraient alors plus disponibles pour induire une gélification partielle et instantanée. Dans cette optique le HMP (hexamétaphosphate de sodium Na(PO₃)₆), Figure 61) apparaît être un bon candidat. Il est connu pour être un chélatant efficace des ions calcium ([DE KORT ET AL. 2009](#)) et il a été à ce titre utilisé pour réguler la cinétique de gélification de l'alginate dans les travaux de *Gelcasting* de [XIE ET AL. 2003](#). Puisqu'il est déjà utilisé en tant que dispersant de dispersions de terre (par exemple dans [MOEVUS ET AL. 2015](#)), il pourrait potentiellement jouer les deux rôles.

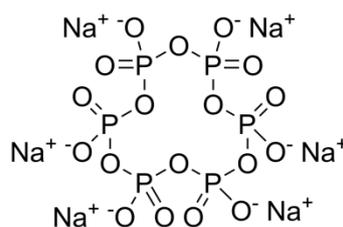


Figure 61 : Hexamétaphosphate de sodium

Afin d'évaluer l'impact du HMP sur la fluidité et l'homogénéité de la suspension FAC-alginate, différentes quantités de HMP ont été ajoutées à la solution d'alginate de 3 g/l. Puis les FAC ont été introduites, en visant un taux de 66,7 %wt. Les compositions réalisées ainsi que les observations correspondantes sont indiquées dans le Tableau 30. Le taux de HMP est défini par rapport à la quantité de FAC.

¹⁴ Tous les alginates utilisés sont présentés en partie 3 de ce chapitre

¹⁵ Cette concentration est évaluée en troisième partie de ce chapitre. Elle marque le passage d'un régime dilué à semi-dilué, où les chaînes polymères ne sont plus considérées comme isolées et indépendantes les unes des autres mais présentent des enchevêtrements

FAC	Alginate	HMP (%s/s)	Observations lors de l'ajout de FAC
66,7 %wt	3 g/l	0,0 %	Épaississement prononcé très rapide. Le mélange est figé avant l'ajout de la totalité des FAC. Formation de grumeaux et de filaments gélifiés.
		0,5 %	Amélioration notable : l'épaississement est plus progressif. Presque toute la quantité prévue de FAC peut être ajoutée (62 %wt) avant que le mélange ne se fige avec un aspect similaire à celui observé pour 0 %s/s de HMP.
		1,0 %	Dispersion fluide et homogène
		1,5 %	Idem
		2,0 %	Idem

Tableau 30 : Effet du taux de HMP sur l'homogénéité et la fluidité d'une dispersion de FAC (66,7 %wt) et d'alginate (3 g/l)

Un taux de HMP de 0,5 %s/s permet d'incorporer une plus grande quantité de terre qu'en son absence. Une concentration de 1 %s/s permet d'obtenir une dispersion fluide et, en évitant toute gélification instantanée partielle. Le HMP est donc un moyen efficace d'élaborer des suspensions fluides et homogènes de FAC en présence d'alginate.

2.2) Gélification de la suspension

La capacité de gélification d'une suspension homogène contenant 66,7 %wt de FAC et 3 g/l d'alginate avec 2 %wt de HMP a été appréciée en procédant à l'ajout de GDL (en poudre) en différentes proportions : 50, 100 et 150 mM (correspondant respectivement à $r = 1,7, 3,3$ et $5,0$, en considérant que 2 mol de GDL libèrent 1 mol de Ca^{2+} - il s'agit seulement d'un repère, la présence du HMP ayant un impact sur les ions Ca^{2+} effectivement libres d'interagir avec l'alginate au bout de 24h). La formation d'un gel est obtenue à partir de 100 mM (pH 6,1). Il gagne en rigidité avec l'ajout de 150 mM (pH 5,8). Pour ce dernier taux, abaisser la concentration de HMP à 1 %wt (pH 5,8 toujours) permet d'obtenir un gel bien plus ferme encore, mais le temps d'ouvrabilité (temps durant lequel la suspension s'écoule) s'en trouve fortement réduit (approximativement 12 min au lieu de 2 h). Aucune synérèse n'est observée. Un essai complémentaire est également réalisé avec de l'acide adipique, mais tout comme dans le cas des solutions d'alginate (sans terre tamisée), il rend la transition liquide-solide très rapide, limitant drastiquement le temps d'ouvrabilité par rapport au GDL. Ce dernier apparaît ainsi comme un composé clé du système que nous développons, permettant de donner lieu à une gélification homogène et progressive de la suspension. Les quantités de GDL et HMP semblent conditionner le temps d'ouvrabilité et la force du gel obtenu, et ceci sera exploré en détail par la suite. Notons que la libération de cations Ca^{2+} lors de l'acidification du mélange provient vraisemblablement de la dissolution des carbonates contenus dans les FAC. De fines bulles sont en effet visibles dans la suspension après gélification, témoignant de la libération de CO_2 après ajout du GDL. L'action chélatante du HMP est aussi moindre lorsque le pH diminue (IRANI & CALLIS 1962), et pourrait donc re-libérer des ions calcium. La quantification des cations libérés par l'action combinée du HMP et GDL n'a pas été réalisée : les analyses ICP ne permettent pas de discriminer les ions calcium complexés par le HMP (complexes solubles) des ions calcium libres et disponibles pour la gélification. Nous expérimentons cependant en chapitre IV – partie III une autre méthode d'analyse (électrode sélective d'ions calcium) afin de traiter cette question.

La Figure 62 synthétise les phénomènes mis en jeu entre alginate et FAC selon la présence ou non de HMP, puis en présence de HMP et GDL.

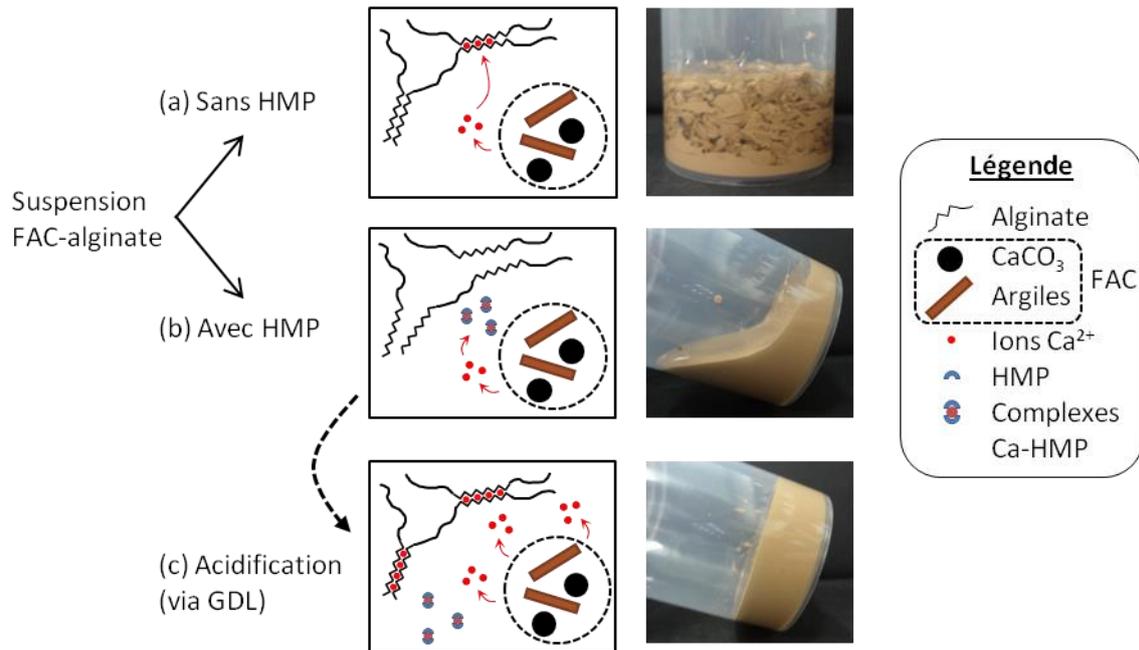


Figure 62 : Illustration du mélange entre la suspension de terre et l'alginate : (a) contrairement au CaCO_3 seul, les FAC libèrent quelques ions calcium avant ajout du GDL, menant à une gélification inhomogène non contrôlée ; (b) le HMP permet de séquestrer les ions Ca^{2+} , évitant la gélification de l'alginate ; (c) un ajout de GDL permet alors la formation progressive d'un gel homogène, grâce à la libération d'une grande quantité de Ca^{2+} avec la solubilisation du CaCO_3 et la déstabilisation des complexes de Ca-HMP

3) Conclusion

A l'issue des essais préliminaires réalisés en présence de FAC, les potentialités de l'alginate sont confirmées. Nous avons montré qu'une transition liquide-solide pouvait être conférée à une suspension de terre concentrée et fluide. Des possibilités de régulation du phénomène de gélification sont en outre possibles grâce à l'utilisation du HMP et du GDL, ce qui permet d'agir sur le temps d'ouvrabilité. L'utilisation du GDL est particulièrement intéressante pour maximiser le temps d'ouvrabilité ; un acide commun tel que l'acide adipique a en effet une action bien trop rapide. L'alginate présente de plus l'intérêt d'être biosourcé. Ces multiples avantages nous poussent à sélectionner ce polymère pour la suite de l'étude. Nous nous sommes ainsi procuré 8 lots d'alginate provenant de différents fournisseurs, afin d'étudier par la suite l'effet de leurs caractéristiques (masse molaire et composition) sur les propriétés des mélanges obtenus. Leurs caractérisations sont présentées dans la partie qui suit.

III – Caractérisation des 8 lots d'alginate

Les premiers tests de gélification en présence de terre ont été concluants et l'alginate est donc le polymère choisi pour la suite de l'étude. Cependant, l'état de l'art a montré que sa masse molaire et sa composition influencent les propriétés des gels obtenus. Il était ainsi indispensable de tester plusieurs alginates afin de déterminer l'influence de leurs caractéristiques sur leur capacité à répondre à notre problématique. Huit lots d'alginate de sodium ont été reçus de quatre fournisseurs différents, les lots provenant des sociétés AGI (Alliance Gums and Industries), FMC Biopolymer et Cargill ayant été gracieusement fournis par celles-ci. Le Tableau 31 recense pour les 8 produits les caractéristiques indicatives des fournisseurs. La nomenclature adoptée reprend le nom du fournisseur de façon abrégée accompagné d'un numéro les classant par ordre de viscosité croissante. F_G désigne la fraction molaire en unités guluroniques et M_w la masse molaire du polymère. Les taux de cisaillement auxquels ont été obtenues les viscosités ne sont pas précisés. Nous indiquons également l'extrait sec réalisé au laboratoire (au dessiccateur halogène) et le pH de solutions concentrées à 10 g/l. L'extrait sec a été pris en compte dans la réalisation de toutes les solutions d'alginate, ce polymère étant très hygroscopique et présentant toujours une teneur en eau entre 10 et 15 %.

Nomenclature des lots	Référence produit (et fournisseur)	Prix * (€/kg)	Détails donnés à titre indicatif par les fournisseurs			Caractérisations au laboratoire	
			F_G **	M_w (g/mol)	Viscosité (mPa.s)	Extrait sec	pH (10 g/l)
Sigma-1	Low viscosity (réf. A1112) Sigma	65-116	39 %	~ 28.000	4 - 12 (C = 10 g/l)	89,3%	5,1
Sigma-2	Medium Viscosity (réf. A2033) Sigma	105-158	39 %	80.000 – 120.000	> 2000 (C = 20 g/l)	89,3%	7,4
AGI-1	I1G80 AGI	15-20	67 %	100.000 – 150.000	100 – 200 (C = 10 g/l)	87,7%	7,5
AGI-2	I3G80 AGI		67 %	150.000 – 200.000	300 – 400 (C = 10 g/l)	88,4%	7,4
FMC-1	Protanal LF 200 FTS FMC	50-55	81 %	/	200 – 400 (C = 10 g/l)	88,9%	7,1
Carg-1	Satialgine S60NS Cargill	10-15	“faible”	/	20 - 50 (C = 10 g/l)	86,8%	7,3
Carg-2	Algogel 3001 Cargill	15-20	“élevée”	/	40 - 80 (C = 10 g/l)	88,8%	6,9
Carg-3	Algogel 5540 Cargill		“élevée”	/	300 – 500 (C = 10 g/l)	87,3%	7,6

* Prix indicatifs pour de grandes quantités (entre 25 et 1000 kg).

** Cargill ne donne pas de valeur indicative pour F_G . Le Satialgine est simplement qualifié d'épaississant alors que les 2 Algogels sont qualifiés de gélifiants. Nous leur attribuons ainsi simplement les indications respectives d'une fraction F_G faible et élevée respectivement. Les propriétés gélifiantes de l'alginate sont en effet principalement attribuées aux unités guluronate.

Tableau 31 : Lots d'alginates et indications données par les fournisseurs

Les 8 lots ont été caractérisés plus en détail afin de les comparer et de pouvoir opérer une sélection pour la suite de l'étude. Les caractéristiques suivantes ont été évaluées :

- 1) La viscosité en solution (concentration 10 g/l) ;
- 2) La fraction F_G évaluée par RMN 1H ;
- 3) Le module dynamique G' après gélification (concentration 10 g/l, $r = 0,3$).

Les résultats sont donnés dans les paragraphes qui suivent.

1) Viscosité en solution

Les courbes d'écoulement réalisées sur des solutions concentrées à 10 g/l sont présentées en Figure 63.

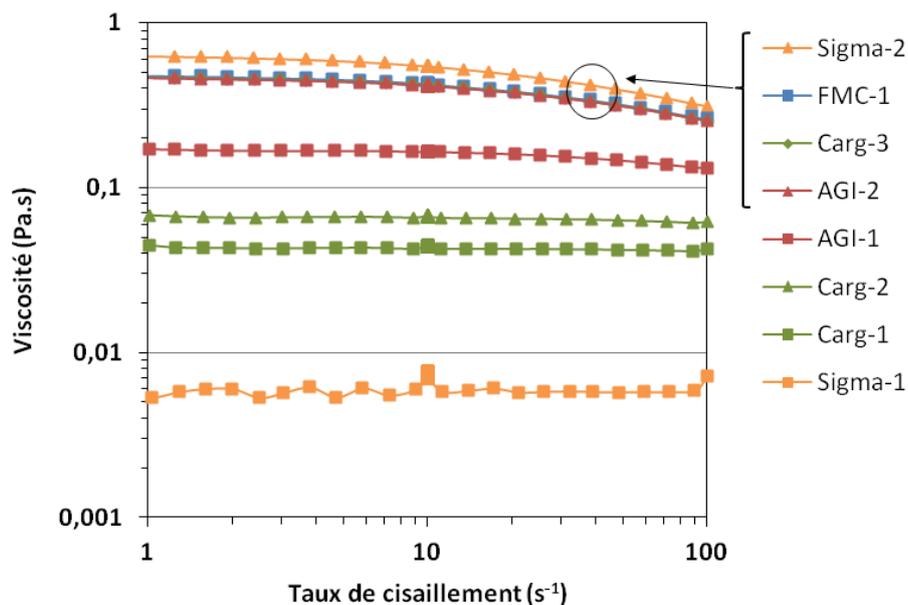


Figure 63 : Profils de viscosité des 8 algines en solution aqueuse (10 g/l)

Elles permettent d'évaluer la gamme de viscosité de chaque lot d'alginate entre 1 et 100 s^{-1} , qui est indicative de leur masse molaire. Les viscosités à 10 et 100 s^{-1} sont relevées pour comparaison et indiquées sur le Tableau 32. Notons que les trois solutions présentant les viscosités les plus faibles (**Sigma-1**, **Carg-1** et **Carg-2**) sont quasi-newtoniennes alors que les autres montrent un comportement rhéofluidifiant (η est une fonction décroissante du taux de cisaillement) d'autant plus marqué que leur viscosité, donc leur masse molaire, est élevée. Cette concentration de 10 g/l donne donc lieu à des interactions entre chaînes qui influencent le comportement en écoulement ; à mesure que le taux de cisaillement augmente, les chaînes se désenchevêtrent et s'alignent dans la direction de l'écoulement, diminuant ainsi la viscosité apparente. Il est logique que cet effet augmente avec la masse molaire du polymère. Notons que ce comportement est bénéfique pour l'application visée, où un béton qui présente une facilité à se déformer sous cisaillement permet un malaxage et une mise en œuvre facilités.

La reproductibilité des mesures est bonne. Elle a été évaluée sur l'alginate **AGI-1**, sur quatre solutions réalisées séparément. Les écarts-types des valeurs de viscosité à 100 et 10 s^{-1} sont respectivement de 5,1 et 1,6 mPa.s soient des incertitudes relatives de 1,2 % et 0,6 %.

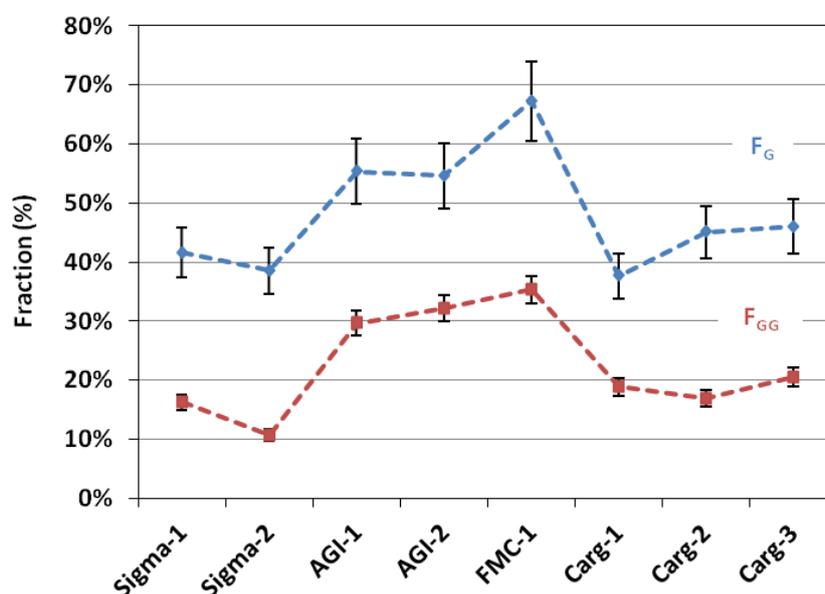
Réf.	Viscosité apparente (mPa.s)	
	$\eta(100 \text{ s}^{-1})$	$\eta(10 \text{ s}^{-1})$
Sigma-1	7,14	7,57
Sigma-2	311	546
AGI-1	130	165
AGI-2	254	416
FMC-1	261	428
Carg-1	42,1	44,1
Carg-2	61,7	67,1
Carg-3	255	417

Tableau 32 : Valeurs des viscosités à 100 et 10 s⁻¹ pour les 8 lots d'alginate en solution (10 g/l)

2) Détermination de la composition par RMN ¹H

Le mécanisme de chélation d'ions implique essentiellement les séquences d'unités guluronates (G) dans la formation de l'hydrogel (DONATI & PAOLETTI 2009). Leur fraction molaire est ainsi indicative de la capacité de gélification de l'alginate. KUO & MA 2001 rapportent notamment un module d'élasticité et une résistance à la rupture plus élevés.

Les valeurs des fractions molaires en unités guluronate (F_G) et diades GG (F_{GG}) ont pu être évaluées en RMN ¹H à partir des aires relatives de trois pics présents sur les spectres (détails en chapitre II). Elles sont présentées sur la Figure 64. Les incertitudes relatives sur les valeurs calculées sont de 10 % pour F_G et entre 7 et 9 % pour F_{GG} . Elles sont calculées à partir de l'incertitude relative des aires des pics (évaluée à 5 % d'après des essais de bornage minimal et maximal pour réaliser les intégrations).

Figure 64 : Fractions d'unités guluronate et de diades GG obtenues par RMN ¹H

L'alginate **FMC-1** présente la plus haute valeur de F_G , suivi de près par les deux alginates de **AGI**. Viennent enfin les alginates de **Cargill** et de **Sigma**. Les valeurs de F_{GG} suivent une évolution similaire, sauf concernant le cas de **Carg-1**, qui présente une valeur F_{GG} un peu plus élevée par rapport à d'autres alginates en comparaison de sa position la plus basse au sein des F_G . Notons que nos résultats de F_G sont proches des données indicatives données par le fournisseur **Sigma** mais plus faibles que celles données par **AGI**.

3) Modules dynamiques d'hydrogels

Afin de comparer la capacité de gélification des différents alginates, des hydrogels (sans présence de terre tamisée) ont été réalisés suivant la méthode de gélification interne présentée en première partie de ce chapitre. Du CaCO_3 puis du GDL ont été ajoutés à une solution d'alginate dans des proportions molaires telles que $r = 0,3$ ($= \text{Ca}^{2+}/\text{COOH}$) et $\text{GDL}/\text{CaCO}_3 = 2$. Les mélanges ont été élaborés à l'aide de 36,76 g de solution d'alginate à 11 g/l, 0,061 g de CaCO_3 et 1,30 g d'une solution GDL à 200 g/l fraîchement préparée. 2,56 g d'eau déionisée ont été ajoutés pour obtenir une concentration d'alginate de 10 g/l. Les mélanges ont été réalisés dans des béchers en verre de 100 ml et agités quelques minutes. Des gels sans synérèse ont ainsi été obtenus. Une seconde série de gels a été réalisée avec $r = 0,6$ mais une synérèse plus ou moins prononcée (jusqu'à 8 ml) pouvait avoir lieu pour certains alginates. Des tests réalisés sur ces derniers n'auraient donc pas été pertinents dans la mesure où la concentration des composés dans les gels diffère et n'est pas précisément connue. Après 24h, une lamelle de gel est découpée puis caractérisée en rhéologie dynamique tel que décrit en chapitre II. Un balayage en fréquence est réalisé suivi d'un balayage en amplitude de déformation. Les courbes de suivi du module de conservation G' lors des balayages en amplitude de déformation sont présentées en Figure 65.

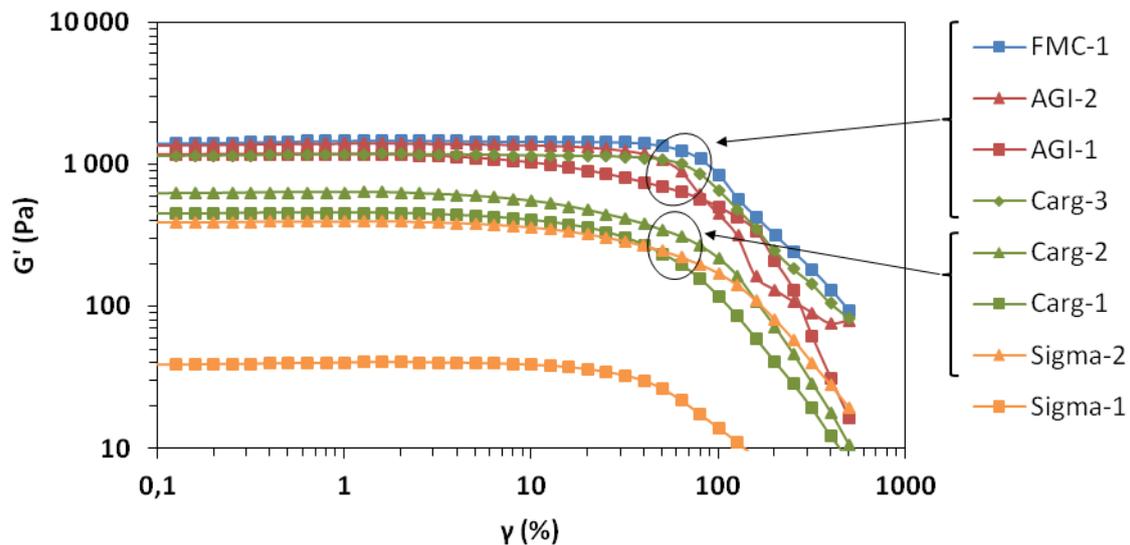


Figure 65 : Balayages en amplitude de déformation : suivi des modules G' des hydrogels réalisés avec les 8 lots d'alginates ($r = 0,3$)

Ces graphes permettent de déterminer la zone linéaire viscoélastique à 1 Hz. Nous pouvons en effet observer un plateau des modules G' suivi d'une chute plus ou moins abrupte aux déformations les plus élevées. La zone linéaire correspond au plateau observé, pour lequel le module G' ne dépend pas de l'amplitude de déformation. Pour des déformations plus importantes, la chute de module correspond à la déstructuration du gel due à des déformations trop importantes. Tous les gels réalisés sont ainsi stables jusqu'à des déformations proches de 10 %. Les balayages en fréquence sont ainsi réalisés à une amplitude de déformation de 1 % pour s'assurer de se trouver dans la zone linéaire, et sont présentés en Figure 66.

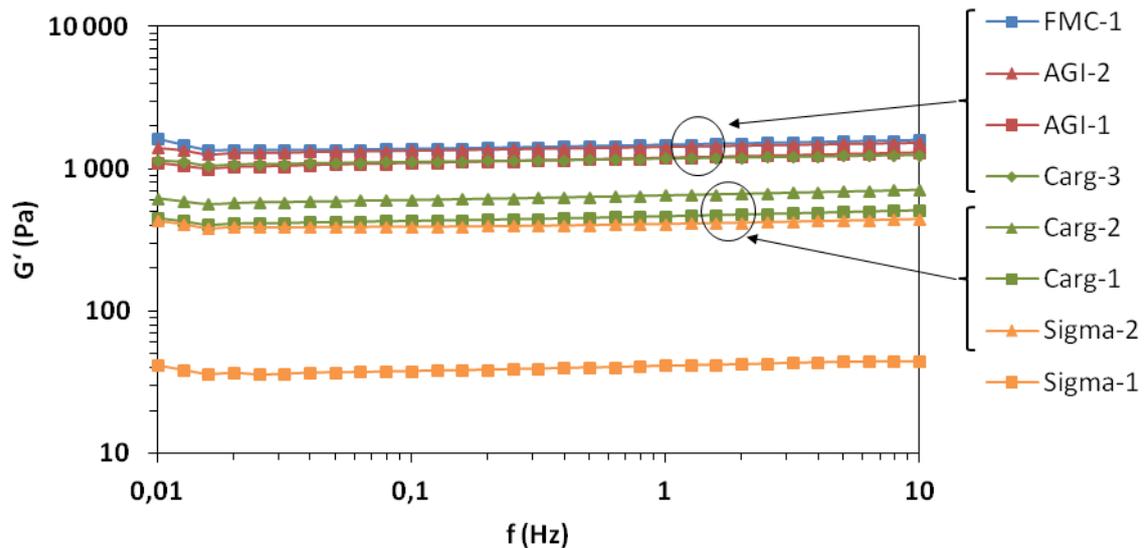


Figure 66 : Balayages en fréquence : suivi des modules G' des hydrogels réalisés avec les 8 algines ($r = 0,3$)

Tous les gels montrent une faible dépendance du module G' en fonction de la fréquence imposée. Sur la gamme de fréquence considérée, les modules de perte G'' (non représentés) présentent une allure similaire tout en étant bien inférieurs aux modules de conservation (à l'instar de l'observation réalisée en Figure 58). Ceci indique un comportement de type gel aux temps longs comme aux temps courts, aucune relaxation n'étant remarquée aux temps longs. Les valeurs de G' à 1 Hz et 1 % de déformation sont relevées et indiquées sur le graphique de synthèse en fin de partie pour comparaison.

La répétabilité des mesures (sur un même échantillon) est bonne : la différence relative entre les valeurs de G' (1 Hz - 1%) relevées lors des balayages en fréquence puis en amplitude de déformation, réalisés sur le même échantillon, n'excède pas 3 %. Pour évaluer la reproductibilité des mesures obtenues sur deux gels obtenus séparément, un second hydrogel a été réalisé pour la référence **AGI-1**. Il montre une valeur de G' (1 Hz - 1 %) plus élevée de 14 % par rapport au premier essai. La reproductibilité ne semble donc pas excellente et aurait sans doute pu être améliorée en procédant à une gélification in situ afin d'éviter les difficultés liées à la phase de découpe de la lamelle testée. La précision obtenue nous est tout de même suffisante pour comparer la capacité de gélification des différents polymères.

4) Synthèse des résultats

La Figure 67 synthétise les résultats des caractérisations menées sur les 8 lots d'algines : G' à 1 Hz et 1 % de déformation sur les gels d'alginate élaborés ($C = 10$ g/l, $r = 0,3$) ; viscosité η à 100 s^{-1} (indicative de la masse molaire) sur solution à 10 g/l ; fraction d'unités guluronique F_G .

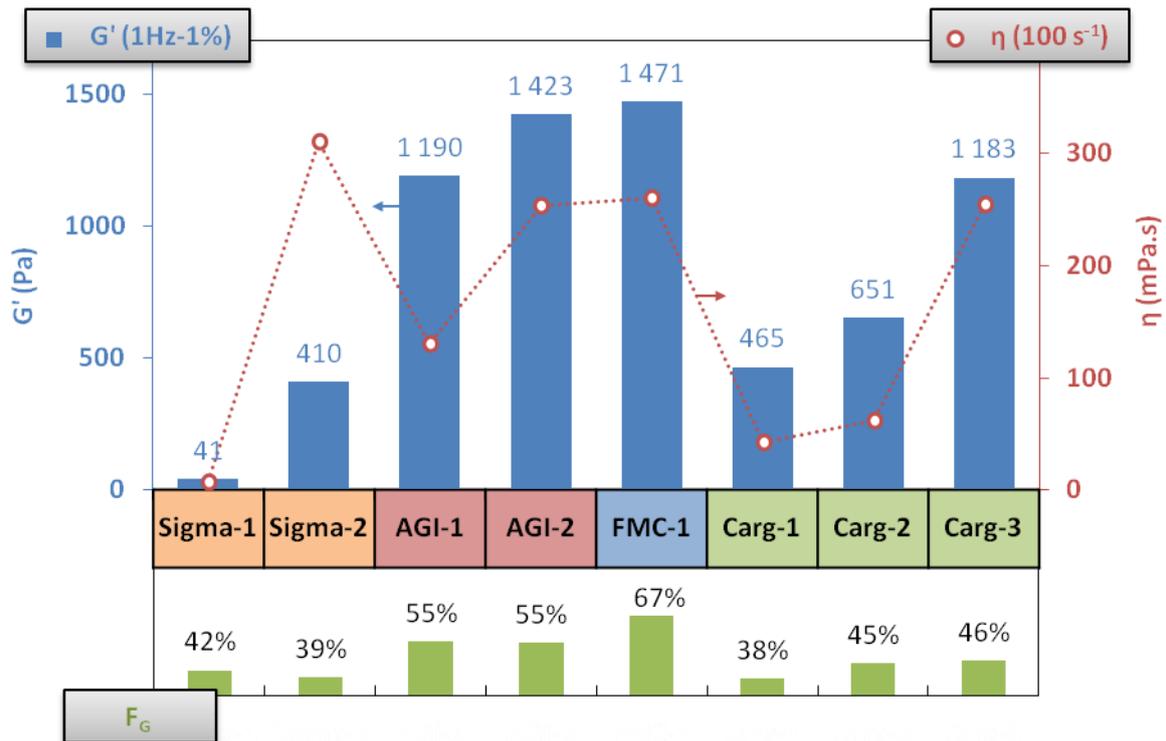


Figure 67 : Représentation graphique des caractéristiques des algines

Dans le cadre de notre problématique, nous cherchons à obtenir le module G' le plus élevé avec la gélification du polymère. Dans cette optique, des algines présentant un taux d'unités guluronate élevé et une masse molaire élevée seraient donc à privilégier (cf. chapitre I). Néanmoins une masse molaire trop importante peut potentiellement amener une augmentation de viscosité pouvant limiter la coulabilité du béton de terre. Pour la suite des expérimentations, nous avons donc choisi de sélectionner trois algines de masses molaires (donc de viscosité en solution) bien distinctes. Puisque nous ne pouvons pas décorrélérer masse molaire et composition, qui sont propres à chaque alginate, ce choix a été effectué en tenant compte des capacités de gélification (via les modules G' des hydrogels) de chaque polymère : pour une viscosité donnée, nous avons sélectionné le polymère présentant la capacité de gélification la plus élevée.

Sur la Figure 67, les deux algines commercialisées par Sigma Aldrich ont les viscosités extrêmes des 8 lots, mais ne s'avèrent pas pour autant intéressants pour la suite de l'étude. En effet le **Sigma-2** a la viscosité la plus élevée mais son hydrogel présente l'un des plus faibles modules G' obtenus. Le **Sigma-1** a quant à lui la viscosité la plus faible, mais également un module extrêmement faible par rapport à tous les autres lots ; il risque donc de n'être efficace que pour des quantités élevées ajoutées ce qui induirait un prix de revient d'autant plus élevé.

Parmi les six algines restants, trois ont une viscosité élevée, un a une viscosité intermédiaire et deux ont une viscosité plus faible :

- 1) les algines **AGI-2**, **FMC-1** et **Carg-3** présentent une viscosité élevée de même ordre de grandeur. Les deux premiers ont une capacité de gélification légèrement supérieure. Nous retiendrons le **FMC-1** pour la suite de l'étude ; il présente un F_G plus élevé et nous disposons d'une quantité plus importante de matière première ;
- 2) l'alginate **AGI-1** est choisi en tant qu'alginate de viscosité intermédiaire. Il est intéressant de noter qu'il présente une capacité de gélification similaire à la référence **Carg-3** pour une viscosité beaucoup plus faible. La fraction F_G est en effet plus élevée pour le premier ;
- 3) l'alginate **Carg-1** est choisi comme référence de plus faible viscosité.

Notons que d'une façon générale, les fractions F_G sont indicatives de la capacité de gélification de chaque lot. Le cas du **Sigma-2** reste cependant très particulier : pour une viscosité bien supérieure à

celle du **Carg-1** le module G' de l'hydrogel réalisé est similaire alors même que F_G est similaire également. Ceci pourrait s'expliquer par une distribution différente des unités guluronate ; la longueur des blocs G joue en effet également un rôle sur les propriétés rhéologiques du gel formé (SKJAK-BRÆK ET AL. 1986). Nous n'avons pas accès précisément à ces informations dans notre cas mais nous avons relevé une différence significative de la fraction F_{GG} . Cette dernière est plus élevée dans le cas du **Carg-1** (19 % contre 11 % pour le **Sigma-2**) ce qui pourrait traduire la présence de blocs G plus longs en moyenne.

5) Polymères choisis pour les études en présence de terre

Les caractéristiques des trois alginates choisis pour la suite de l'étude sont présentées dans le Tableau 33. Les références **Carg-1**, **AGI-1** et **FMC-1** seront désormais désignés alginates **LV**, **MV** et **HV** pour plus de simplicité et de clarté.

Désignation	Fournisseur	Nom	M_w (g/mol)	η (100 s^{-1}) (Pa.s) ($C = 10\text{ g/l}$)	F_G
LV (Low viscosity)	Cargill	Satialgine S60NS	122.000	42,0	38%
MV (Medium viscosity)	AGI	I1G80	204.000	130	55%
HV (High viscosity)	FMC Biopolymer	Protanal LF 200 FTS	227.000	260	67%

Tableau 33 : Récapitulatif des trois alginates sélectionnés pour la suite de l'étude

Les masses molaires ont été déterminées à partir de mesures de viscosité capillaire (VOLD ET AL. 2007, détails de la méthode en chapitre II). Les résultats des mesures de viscosité réduite (η_{red}) en fonction de la concentration en alginate sont présentés en Figure 68, pour les trois alginates sélectionnés. Les solutions d'alginate ont été réalisées dans des solutions à 0,1 M de NaCl.

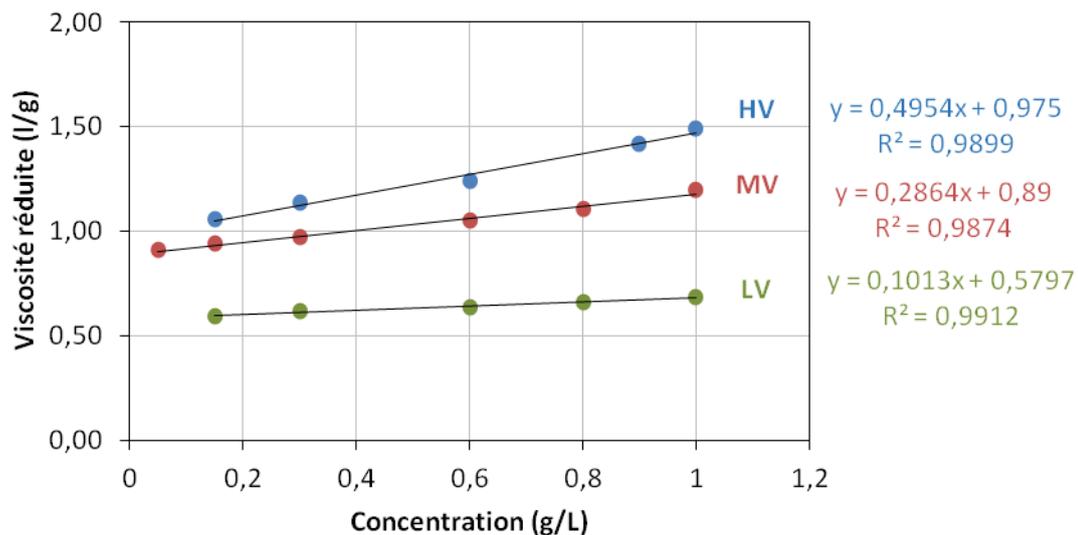


Figure 68 : Viscosité réduite en fonction de la concentration, pour les trois alginates choisis. Elle permet d'obtenir la viscosité intrinsèque, ordonnée à l'origine des droites tracées

En régime dilué (domaine de concentration où les interactions entre chaînes sont considérées comme négligeables), η_{red} évolue de façon linéaire avec la concentration selon la relation de Huggins :

$$\eta_{red} = [\eta] + k' \cdot C \cdot [\eta]^2$$

La loi de Huggins est ici vérifiée, les coefficients de corrélation étant proches de l'unité. L'ordonnée à l'origine des droites ainsi tracées permet d'obtenir la viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans chaque cas. Cette dernière est liée à la masse molaire du polymère M_w (en g/mol) par la relation Mark-Houwink-Sakurada (MHS) :

$$[\eta] = K \cdot (M_w)^\alpha$$

avec K et α des coefficients empiriques dépendant du polymère étudié. Nous utilisons les coefficients donnés par [VOLD ET AL. 2007](#). Les paramètres de la gamme de travail $100.000 < M_w < 300.000$ s'avèrent appropriés. On prend ainsi : $[K = 0,0051 ; \alpha = 1,00]$. Il est également possible d'estimer la concentration critique de recouvrement C^* (marquant la limite entre régime dilué et semi-dilué) avec la relation suivante ([YDENS ET AL. 2005](#)) :

$$C^* \cdot [\eta] = 1$$

Les résultats sont donnés dans le Tableau 34.

Alginate	$[\eta]$ (en ml/g)	M_w (en g/mol)	C^* (g/l)
LV	580	122.000	1,72 g/l
MV	890	204.000	1,12 g/l
HV	975	227.000	1,03 g/l

Tableau 34 : Estimations des masses molaires et de la concentration critique des trois alginates sélectionnés

Conclusion du chapitre III

Nous ne poursuivrons pas l'étude du PAA et ses dérivés. Ces derniers ont en effet montré un comportement complexe, donnant essentiellement lieu à une séparation de phase avec l'apparition d'une phase turbide plus ou moins visqueuse. Une concentration élevée en polymère était en outre nécessaire pour éviter la présence d'une grande quantité de surnageant. Leur utilisation nous est ainsi apparue plus incertaine que celle de l'alginate qui a rapidement montré des résultats en présence de terre. Nous faisons ainsi le choix d'axer la suite de notre travail sur l'étude approfondie des alginates plutôt que de continuer à évaluer les possibilités de gélification de suspensions de terre en présence de PAA et ses dérivés. Ils n'en demeurent pas moins une piste envisageable. En effet nous avons vu en chapitre I (partie III) que l'intérêt du DCC basé sur l'utilisation de PAA et de MgO reposait aussi sur des interactions avec les charges inorganiques, à travers des phénomènes de désorption du dispersant et d'hétérocoagulation. Des études du PAA, PAACMA et PAM-PAA en présence de différentes terres pourraient donc s'avérer intéressantes. Elles bénéficieraient des résultats des tests en milieu aqueux, qui ont permis de mieux connaître leur comportement et les conditions d'obtention des phases visqueuses. Ils pourraient par exemple être testés sous leur forme acide accompagnée de MgO, ou bien sous leur forme ionisée en essayant d'adapter la méthode de gélification interne utilisée avec les alginates.

Au terme des études de gélification dans l'eau (sans terre), l'alginate a été retenu comme le polymère le plus prometteur pour répondre à notre problématique. Les essais préliminaires menés avec une terre calcaire tamisée ont constitué une étape de validation importante et ont confirmé le choix de ce polymère pour la suite de l'étude. Le procédé développé repose sur l'utilisation d'une terre calcaire (FAC) agissant en tant que source interne d'ions calcium pour la gélification du polymère. L'utilisation combinée de HMP et de GDL permet d'obtenir une suspension fluide et homogène de terre présentant une transition liquide-solide en quelques heures. Le premier est un chélatant des ions calcium et permet d'éviter toute gélification non contrôlée de la suspension. Le second provoque une acidification progressive du milieu permettant la libération d'une quantité importante d'ions Ca^{2+} par solubilisation de la calcite contenue dans les FAC. Ces deux additifs permettent déjà d'entrevoir la possibilité de moduler le temps d'ouvrabilité du mélange et l'ampleur de la transition induite, critère de choix important dans le cadre de notre étude. L'alginate présente en outre l'avantage d'être biosourcé et est ainsi renouvelable et biodégradable.

La composition et la masse molaire des alginates conditionnant leur viscosité en solution et leur capacité de gélification, il est apparu important de pouvoir tester différentes références de ce polymère. Nous avons pu nous procurer 8 alginates qui ont été rigoureusement caractérisés afin d'évaluer leurs composition, masse molaire et capacité de gélification. Trois d'entre eux ont été sélectionnés à l'issue de ces tests pour faire l'objet de l'étude approfondie du chapitre IV.

Chapitre IV – Développement d'un matériau de construction gélifiant à base de terre calcaire et d'alginate

I – Plan d'expériences sur mortiers	117
1) Définition du plan d'expériences : choix de la matrice d'essais et des paramètres testés	117
2) Résultats : effets des paramètres testés	119
2.1) Viscosité	119
2.2) Résistance en compression à 24h : état humide	121
2.3) Résistance en compression à 14 jours : état sec	123
2.4) Temps d'ouvrabilité	123
3) Essai d'optimisation	124
3.1) Résistance obtenue	124
3.2) Observation : suivi de l'expansion volumique	126
4) Développement des essais de résistance sur liant inspirés de l'aiguille Vicat	129
4.1) Test de <i>compression Vicat</i>	130
4.2) Test du <i>plot Vicat</i>	131
4.3) Test retenu : fiabilité et limites	133
5) Conclusion	136
II – Développement d'un essai rhéologique de suivi de gélification	137
1) Introduction : comportement rhéologique des suspensions avec et sans alginate	137
1.1) Effet du HMP et de l'alginate sur les propriétés en écoulement du liant	138
1.1.1. Comportement rhéologique de la suspension sans dispersant (<i>SD</i>)	138
1.1.2. Comparaison des quatre compositions	140
1.2) Effet du HMP et de l'alginate sur les propriétés dynamiques du liant	144
2) Développement d'une méthode de suivi de gélification	146
2.1) Suivi du module G' : suivi de la gélification	146
2.1.1. Série GDL 200 mM	146
2.1.2. Série HMP 1 %s/s	148
2.1.3. Essai avec le grand godet recouvert de billes	149
2.2) Suivi de la viscosité : estimation du temps d'ouvrabilité	150
2.2.1. Mise au point sur une composition donnée	150
2.2.2. Vérification par suivi du couple du malaxeur	151
III – Etude approfondie des effets combinés du HMP et du GDL sur le phénomène de gélification et la libération d'ions calcium des FAC	155
1) Evaluation du temps d'ouvrabilité via le suivi de la viscosité	155
2) Estimation de la résistance à 24h via le test du <i>plot Vicat</i>	156
3) Synthèse des résultats – établissement d'un abaque	157
4) Quantification des ions calcium en solution à l'aide d'un ionomètre – corrélation avec la résistance en compression des liants gélifiés	159
4.1) Introduction : mesures au ionomètre	159

4.2) Effet du HMP seul	160
4.3) Effet du GDL seul	161
4.4) Effets combinés du HMP et du GDL.....	162
4.5) Corrélations avec les résistances estimées au <i>plot Vicat</i>	163
IV – Influence de l'alginate sur les propriétés du matériau sec.....	165
1) Mortiers réalisés pour l'étude	165
2) Aspect macroscopique et caractéristiques microstructurales des échantillons	167
2.1) Aspect des éprouvettes	167
2.2) Masse volumique et porosité	168
2.3) Microstructure des échantillons.....	169
2.3.1. Tomographie aux rayons X	169
2.3.2. Porosimétrie mercure	171
3) Propriétés mécaniques, hygrothermiques, et sensibilité à l'eau	173
3.1) Résistance en compression à 28 jours.....	173
3.2) Propriétés hygrothermiques.....	175
3.3) Sensibilité à l'eau	177
Conclusion du chapitre IV	180

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la capacité du polymère choisi, l'alginate, à répondre à notre problématique. Après avoir validé le concept dans le chapitre précédent, il s'agit d'évaluer les potentialités de solidification du système terre – alginate et de comprendre l'influence des différents paramètres de formulation. Dans ce cadre, la terre utilisée a consisté exclusivement en des fines argilo-calcaires (FAC) tamisées à 100 µm. Elles ont été choisies pour leur capacité à libérer des ions calcium sous acidification, grâce à leur haute teneur en calcite (CaCO₃), mais aussi pour leur facilité d'approvisionnement, les carrières du Boulonnais les proposant sous forme tamisée à 100 µm. Ce chapitre est constitué de quatre parties qui s'intéressent à différents aspects du système développé.

En premier lieu, nous avons voulu évaluer le niveau de résistance mécanique pouvant être conféré à un mélange à base de terre grâce à la gélification de l'alginate. Pour cela, des éprouvettes de compression à base de mortier (terre + sable) ont été réalisées par coulage, pour être testées en compression uniaxiale avec et sans séchage. Un plan d'expériences a été réalisé afin d'identifier le rôle de différents paramètres de formulation pour optimiser les propriétés obtenues.

En second lieu, nous avons cherché à comprendre de façon plus fine et systématique les effets du dispersant et du GDL sur la cinétique de gélification et l'ampleur de la transition obtenue. Des essais de rhéologie ont été réalisés à cette fin, accompagnés d'analyses d'ions en solution. Il a été nécessaire de revenir à l'échelle du liant (suspension de terre) pour réaliser ces caractérisations.

Enfin, il nous a semblé important d'évaluer l'impact de l'alginate sur les propriétés du matériau à l'état sec et sur la cinétique de séchage. Plusieurs mortiers ont été réalisés à cette fin, comprenant ou non l'alginate, le dispersant et le GDL. Les caractérisations ont porté sur les propriétés mécaniques et hygrothermiques, ainsi que sur la résistance à la désagrégation dans l'eau. L'effet sur la microstructure a été observé en tomographie RX, porosimétrie mercure et observations MEB.

I – Plan d'expériences sur mortiers

L'objectif premier de cette partie est d'évaluer la résistance mécanique conférée par la gélification du polymère au matériau terre, tout en commençant à déterminer l'influence de la formulation sur cette dernière. Pour cela, des éprouvettes de mortier ont été réalisées. Leur protocole d'élaboration est indiqué en chapitre II. Le mortier constitue un béton simplifié, contenant la phase liante (terre tamisée) et le sable mais pas les graviers. Cette échelle d'étude permet ainsi la réalisation d'éprouvettes de compression à l'échelle du laboratoire. Le sable constitue un squelette granulaire qui limite le retrait et la fissuration au séchage, permettant d'obtenir des éprouvettes viables pour les tests de compression. Afin d'évaluer l'effet de paramètres de formulation en limitant le nombre d'expériences nécessaires, nous avons procédé à la réalisation d'un plan d'expériences de type Taguchi. L'effet de plusieurs constituants a été évalué sur la résistance mécanique des mortiers avec ou sans séchage, mais aussi sur leur consistance avant coulage. Ceci a permis de proposer une formulation optimisée au terme des expérimentations.

Un deuxième objectif lors de ce plan d'expériences était d'évaluer la possibilité de corrélérer les réponses mesurées sur mortiers à des réponses mesurées sur liant (suspension de terre). Dans cette optique, une partie du liant servant à l'élaboration des mortiers était prélevée avant le mélange avec le sable. La détermination de telles corrélations s'avère en effet importante pour faciliter et accélérer l'expérimentation d'autres compositions sans passer par la réalisation complète d'éprouvettes de mortier. Une partie du liant était ainsi toujours prélevée avant l'élaboration des mortiers, pour être soumise à des tests spécifiques. Nous avons dans ce cadre tenté de mettre au point un test de résistance sur liant. Nous avons également effectué des essais de rhéologie (en mode d'écoulement) sur les suspensions de terre avant ajout du GDL afin de déterminer la possibilité de les corrélérer à la consistance mesurée à la table à chocs.

1) Définition du plan d'expériences : choix de la matrice d'essais et des paramètres testés

Nous avons souhaité évaluer l'effet de quatre paramètres sur la gélification : le type d'alginate (caractérisé par sa masse molaire et son ratio F_G) et les concentrations en alginate, HMP et GDL. Le choix de la gamme de variation des paramètres a constitué une étape importante. Elle doit être assez large pour maximiser les variations des réponses mesurées, et ainsi déterminer au mieux l'influence des différents paramètres sur ces réponses. Dans le même temps, elle doit permettre de réaliser tous les essais du plan d'expériences, sans quoi son traitement s'avère impossible. Il faut ainsi s'assurer que la gélification n'intervienne jamais trop rapidement, ce qui empêcherait le coulage des éprouvettes. Il faut également que l'ampleur de la gélification soit suffisante dans tous les cas de figure pour que les éprouvettes puissent être démoulées et testées en compression dans le même intervalle de temps.

Les alginates testés ont été sélectionnés au chapitre III – partie III ; il s'agit des références notées *LV*, *MV* et *HV* (de la masse molaire la plus faible à la plus élevée). Concernant le choix de leur gamme de concentration, la borne inférieure a été choisie de sorte à obtenir une solidification déjà bien visible avec l'alginate *LV* (de plus faible masse molaire et présentant la capacité de gélification la plus faible pour une concentration donnée). Au chapitre III – partie II, nous avons montré que 3 g/l d'alginate *HV* pouvait suffire à obtenir une transition liquide-solide non négligeable. Avec l'alginate *LV*, nous avons réalisé des observations similaires avec une concentration de 6 g/l. C'est donc cette dernière qui a été retenue en tant que borne inférieure. La borne supérieure a quant à elle été choisie de sorte à obtenir une consistance encore acceptable avec l'alginate *HV* (de plus haute masse molaire et présentant la viscosité la plus élevée). Des essais avec cette référence ont montré qu'une concentration de 12 g/l semblait encore appropriée ; elle rendait plus difficile l'homogénéisation

d'un liant de FAC (66,7 %wt, avec 1,5 %s/s de HMP) mais permettait encore d'obtenir une bonne homogénéité après 24h. Un mortier réalisé avec ce liant a présenté un diamètre d'étalement (après 15 coups à la table à chocs) de 15,2 cm. La consistance est alors relativement visqueuse mais encore acceptable : elle permet toujours une mise en œuvre par coulage et compaction manuelle. Enfin dans le cas du HMP et du GDL nous avons opté par précaution pour des gammes restreintes. Au chapitre III – partie II, nous avons entrevu un effet prononcé de ces deux paramètres sur le temps d'ouvrabilité et la résistance des gels obtenus (d'après des observations visuelles seulement). Le test de gélification avec 200 mM de GDL a notamment montré qu'un taux de 1 %s/s de HMP permettait un temps d'ouvrabilité de seulement quelques minutes alors que 2 %s/s menait à une augmentation substantielle de plusieurs dizaines de minutes, mais diminuait cependant la résistance du gel obtenu. Pour assurer des temps de gélification et des résistances acceptables, nous avons choisi de rester dans la gamme 1,50 – 1,75 %s/s de HMP. Le GDL semblait montrer un effet antagoniste au HMP, mais occasionnait également la libération de CO₂ pouvant mener à une expansion volumique. Nous avons ainsi opté pour une gamme entre 150 et 200 mM. Ceci nous a mené à considérer un jeu de 4 paramètres à 3 niveaux, indiqués dans le Tableau 35.

	Paramètres			
	A	B	C	D
	Type d'alginate	[Alginate] (g/l)	[GDL] (mM)	[HMP] (%s/s)
Niveau 1	HV	6	150	1,50
Niveau 2	MV	9	175	1,63
Niveau 3	LV	12	200	1,75

Tableau 35 : Paramètres et leurs niveaux choisis pour le plan d'expériences

Précisons que puisque le HMP est initialement utilisé en tant que dispersant sur des suspensions de FAC (ne contenant pas d'alginate), nous avons déterminé son optimum sur une suspension comprenant 70 %wt de fines. La viscosité apparente à 100 s⁻¹ en fonction du taux de HMP est donnée en Figure 69. Elle montre un optimum (correspondant au minimum de viscosité) entre 1 et 1,4 %wt. La gamme choisie pour le plan d'expériences se situe donc juste au-dessus de cet optimum, dans une zone où l'action du dispersant reste toujours importante et varie peu suivant la concentration.

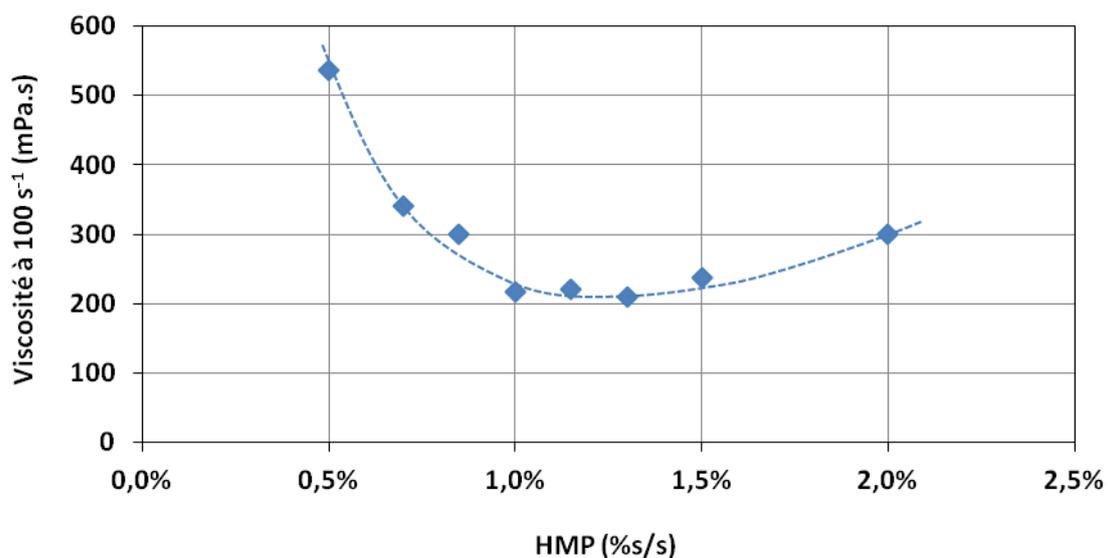


Figure 69 : Evolution de la viscosité d'une suspension de FAC à 70 %wt en fonction du taux de HMP

La combinaison des différents paramètres a été réalisée via une matrice orthogonale, appelée L9, où l'influence de chaque niveau de chaque paramètre a le même poids. Par exemple l'effet du premier paramètre (type d'alginate) à son second niveau (MV) est obtenu à partir de la moyenne des résultats des 3 expériences où cet alginate MV est utilisé. Ce plan d'expériences implique 9 expériences, où chaque facteur est trois fois à un niveau donné. Chaque niveau de chaque facteur est combiné le même nombre de fois aux niveaux des autres facteurs. Plusieurs réponses ont été étudiées. Sur le liant, il s'agissait de mesurer sa viscosité avant ajout du GDL, puis de soumettre 100 g de liant 24h après gélification aux tests du *plot Vicat* et de *compression Vicat* (protocoles en chapitre II). Sur le mortier, nous avons mesuré la consistance à la table à chocs avant coulage, puis la résistance en compression (contrainte à la rupture σ_R définie en chapitre II) sans séchage après 24h (R_{24h}) et 6 jours (R_{6j}), puis après séchage 14 jours après coulage (R_{14j}) (6 jours de séchage par une face dans les moules puis 7 jours hors moules, cf. diagramme de fabrication des éprouvettes). Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons l'influence des paramètres sur certaines réponses, ainsi que les corrélations possibles entre les caractérisations sur liants et mortiers. Les 9 compositions réalisées sont notées de "E1" à "E9" (pour "Essai 1" à "Essai 9"). Les formulations correspondantes et les résultats bruts des essais menés sont donnés en *Annexe C*.

2) Résultats : effets des paramètres testés

2.1) Viscosité

Nous avons tout d'abord étudié l'influence des différents paramètres sur la viscosité dynamique à 100 s^{-1} avant addition du GDL (ce dernier paramètre n'étant ainsi pas pris en compte). La séquence de mesure appliquée est décrite au chapitre II et la valeur de viscosité retenue est celle du dernier point obtenu lors du palier à 100 s^{-1} . La géométrie plan-plan strié (permettant de limiter le glissement aux interfaces) est ici utilisée avec un entrefer de 1 mm ; ce dernier est nécessaire au vu de la présence de particules pouvant atteindre $100 \mu\text{m}$. Cette géométrie a l'avantage de ne demander qu'une faible quantité de matière comparativement à la géométrie Couette (4 ml contre 60 ml environ). Cependant nous verrons en partie II de ce chapitre qu'elle sous-estime la viscosité réelle du liant. Les résultats que nous présentons ici étant à visée comparative, nous pouvons nous contenter de ces mesures. La Figure 70 présente la viscosité de la phase liante en fonction des niveaux de chaque paramètre. Sur le même graphique, la valeur moyenne des neuf essais est indiquée.

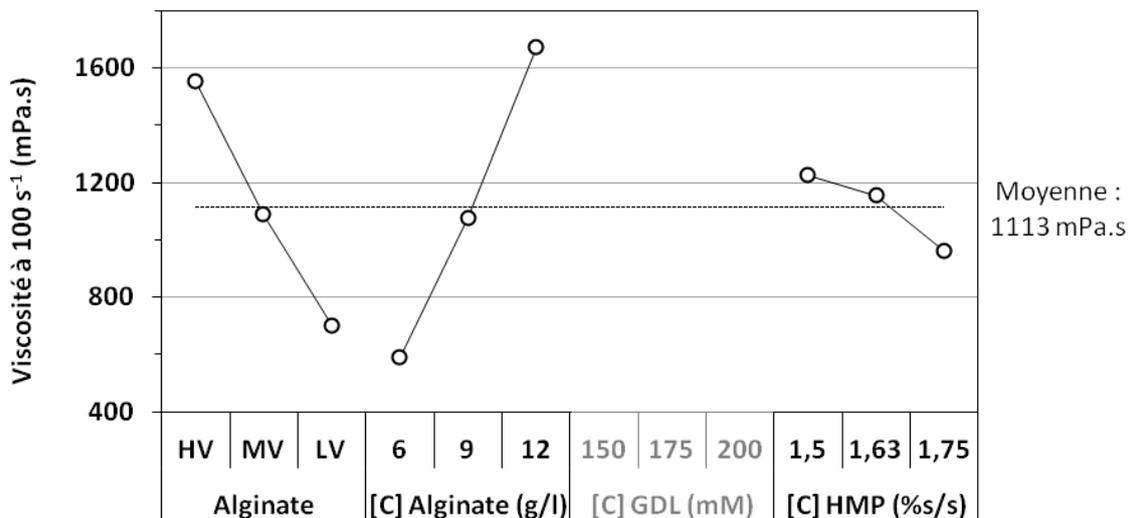


Figure 70 : Effet des paramètres sur la viscosité dynamique (à 100 s^{-1}) de la phase liante avant ajout de GDL

L'effet d'un facteur donné peut être apprécié en fonction de cette valeur moyenne. Ici, les principaux paramètres influents sont, de façon attendue, le type d'alginate et sa concentration. L'alginate LV et la concentration minimale donnent la viscosité minimale. A l'opposé, la quantité de HMP a un faible impact dans la gamme considérée. Compte tenu du "surdosage" par rapport à l'optimum déterminé plus haut (Figure 69) et de la gamme restreinte de concentration choisie ici, il paraît logique que cet effet reste minime. Précisons que l'effet des paramètres est similaire quel que soit le paramètre rhéologique étudié : seuil de Bingham, viscosité de Bingham, ou viscosité apparente à 100 ou 10 s⁻¹.

Puisque la consistance du mortier a également été mesurée, nous avons pu évaluer l'existence d'une éventuelle corrélation avec la viscosité de Bingham (Figure 71).

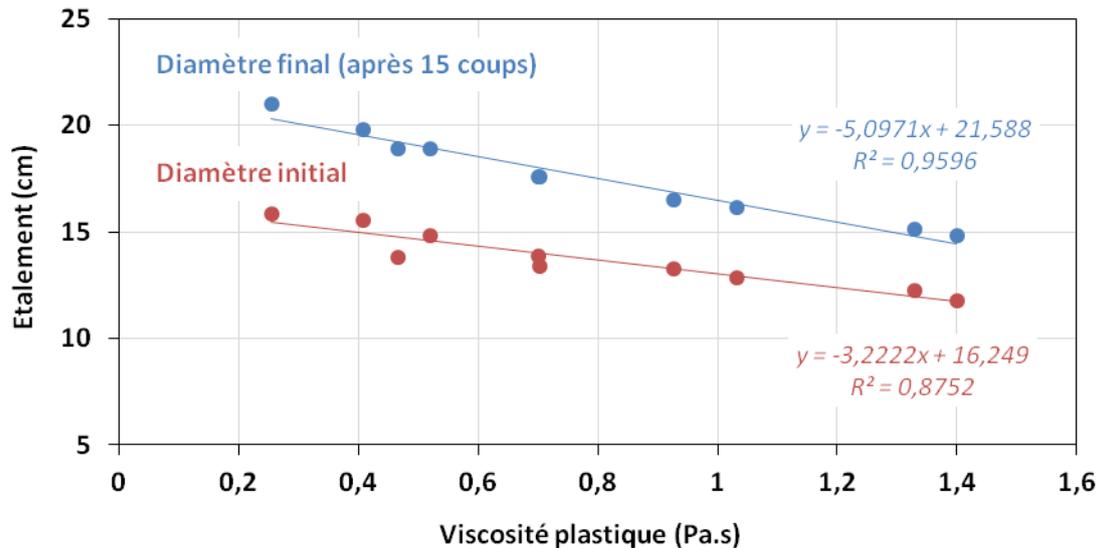


Figure 71 : Corrélation entre l'étalement du mortier (obtenu à la table à chocs, avant et après les 15 coups) et la viscosité plastique (ou viscosité de Bingham) de la suspension de FAC (géométrie plan-plan striée)

La corrélation s'avère correcte lorsque le diamètre est mesuré après 15 coups à la table à chocs. Il est connu que l'étalement mesuré à la table à chocs est lié à la viscosité plastique du matériau, puisque les coups permettent de dépasser la contrainte seuil de la pâte dont l'écoulement relève alors de la viscosité plastique (FERRARIS 1999). La corrélation de l'étalement (après 15 coups) avec d'autres paramètres rhéologiques s'avère ainsi moins bonne : $R^2 = 0,93$ pour la viscosité apparente à 100 s⁻¹, $R^2 = 0,89$ pour la viscosité apparente à 10 s⁻¹ et $R^2 = 0,88$ pour le seuil de Bingham. Le point intéressant à noter est que la mesure de viscosité du liant – beaucoup plus facile à mesurer que dans le cas du mortier – peut donner une bonne estimation de la consistance du mortier. Rappelons que cette corrélation ne reste valable que pour des liants concentrés à 66,7 %wt. Tout changement de concentration en FAC changera la quantité de liant à ajouter au sable, puisque c'est le ratio sable/FAC qui reste constant. Soulignons également que les valeurs de viscosité de Bingham obtenues sont propres à la gamme de taux de cisaillement explorée et à notre façon de réaliser l'ajustement du modèle. Dans notre cas, nous nous basons sur les points de mesure obtenus entre 30 et 100 s⁻¹ sur nos courbes d'écoulement (Figure 72). Cette zone est quasi linéaire pour toutes les compositions.

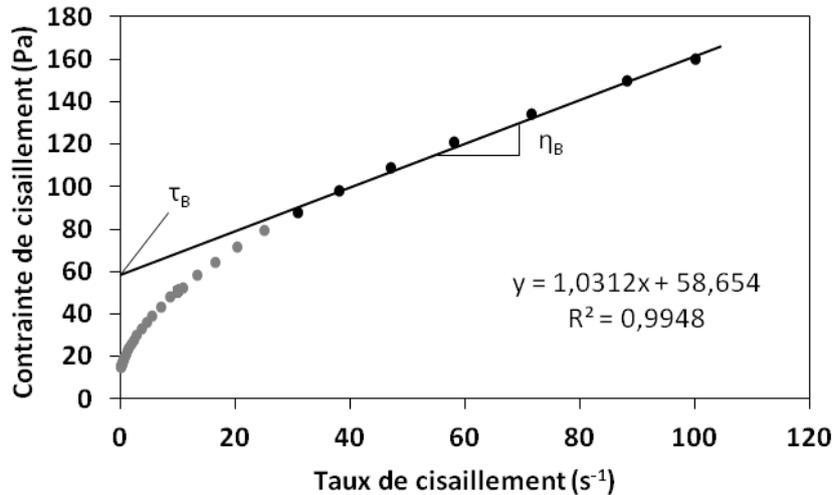


Figure 72 : Ajustement du modèle de Bingham à la courbe d'écoulement obtenue sur le liant "E4". Les points noirs sont les points utilisés pour l'ajustement, les points gris sont ceux non utilisés

2.2) Résistance en compression à 24h : état humide

La réponse la plus importante est la résistance en compression à l'état humide (sans séchage) qui caractérise l'efficacité du processus de gélification dans le cas du mortier. Elle est ainsi censée représenter la capacité d'un mur à supporter son propre poids après décoffrage en l'absence de séchage. Les résultats sont présentés en Figure 73, toujours en fonction des valeurs des différents facteurs et en comparaison de la valeur moyenne des neuf expériences.

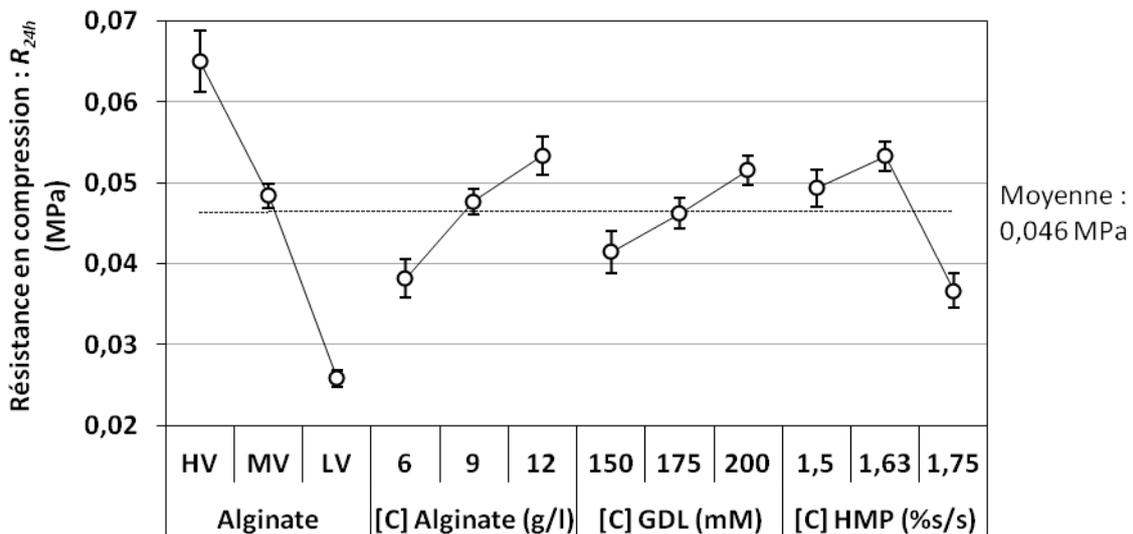


Figure 73 : Effet des paramètres sur la résistance en compression des mortiers 24h après coulage R_{24h} (sans séchage)

Le facteur le plus influent est ici le type d'alginate, suivi des concentrations en alginate et GDL. Les influences de ces trois paramètres sont monotones, la résistance augmentant avec la viscosité de l'alginate et les concentrations des composés. L'influence du taux de HMP semble plus complexe, puisqu'on observe un maximum pour la valeur intermédiaire. En prenant en compte les barres d'erreur (représentées par l'écart-type), l'évolution observée entre les taux de 1,5 et 1,63 %s/s n'est pas claire. Ceci pourrait éventuellement être lié à un temps d'ouvrabilité plus faible dans les cas où de faibles quantités de HMP sont utilisées avec de grandes quantités de GDL. Si un début

d'épaississement plus rapide a lieu, alors la mise en forme pourrait en être impactée et influencer indirectement les résultats obtenus.

Après 6 jours, toujours sans séchage, une augmentation de résistance est observée (les valeurs à 24h représentant 75 % en moyenne des valeurs à 6j). Cela suggère que si une large part de la gélification a lieu durant les premières 24h, celle-ci se poursuit dans une moindre mesure les jours suivants.

Les résultats des effets de l'alginate et de sa concentration paraissent assez logiques, et une autre question importante se pose : quel alginate présente la plus grande efficacité à isoconsistance ? Car finalement notre problématique consiste à conférer un durcissement le plus important possible tout en minimisant la viscosité du produit de départ. Intégrer ce questionnement au plan d'expériences aurait été plus complexe, puisque nous aurions dû alors remplacer le paramètre B "concentration en alginate" par "consistance du mortier", ce qui nécessite de connaître la concentration précise d'alginate à utiliser pour chaque consistance recherchée (et ce, pour chacun des alginates). Néanmoins, comparer directement certains résultats bruts du plan d'expériences peut en donner une idée. Le Tableau 36 permet de comparer les expérimentations n°2, 7 et 6 du plan d'expériences.

n° essai	Rappel composition				R_{24h} (MPa)	η plastique (mPa.s)	Etalement (cm)
	Alg.	[C] Alg. (g/l)	[C] GDL (mM)	[C] HMP (%s/s)			
E2	HV	6	175	1,75	0,047	520	18,9
E7	LV	12	200	1,75	0,028	702	17,6
E6	MV	9	150	1,75	0,035	700	17,6

Tableau 36 : Comparaison des essais n°2, 7 et 6 du plan d'expériences

Le mortier "E2", réalisé avec l'alginate HV, présente une fluidité clairement plus importante que le mortier "E7" comprenant l'alginate LV. En outre, sa composition lui est théoriquement préjudiciable pour la résistance à 24h (concentrations en alginate et GDL plus faibles). Il montre pourtant une résistance nettement supérieure à celle du mortier comportant l'alginate LV. Ceci suggère une efficacité supérieure de l'alginate HV par rapport au LV à consistance identique. En effet si on réduisait la concentration en alginate LV de l'essai "E7" (qui est le paramètre principal influant sur la viscosité) pour se rapprocher de la consistance du mortier "E2", on réduirait encore sa résistance à 24h. De la même façon, la comparaison des mortiers "E7" et "E6" qui présentent pour leur part des consistances très similaires tend à montrer une plus grande efficacité de l'alginate MV par rapport au LV. Enfin concernant les alginates HV et MV, la comparaison est plus difficile. Le mortier "E6" (HV) est moins fluide que le mortier "E2" (MV), il comporte plus d'alginate mais moins de GDL. En supposant un ajout de GDL pour atteindre 175 mM, il faudrait que sa résistance augmente de plus de 0,012 MPa pour que le polymère MV ait une chance d'être aussi efficace que le HV à isoconsistance, ce qui paraît démesuré au vu de la Figure 73.

Dans tous les cas, l'utilisation de l'alginate HV semble à privilégier ; même s'il avait une efficacité comparable à l'alginate MV à isoconsistance, il nécessiterait toujours moins de matière pour atteindre une consistance et une résistance données, et reste donc plus avantageux écologiquement (moindre demande sur les ressources naturelles) et économiquement.

2.3) Résistance en compression à 14 jours : état sec

Il était également important d'évaluer la résistance en compression après séchage, qui rend compte de la résistance finale du matériau. L'objectif est de vérifier que l'addition d'alginate n'est pas trop préjudiciable à cette résistance sèche. Les résultats sont indiqués en Figure 74, de la même façon que précédemment.

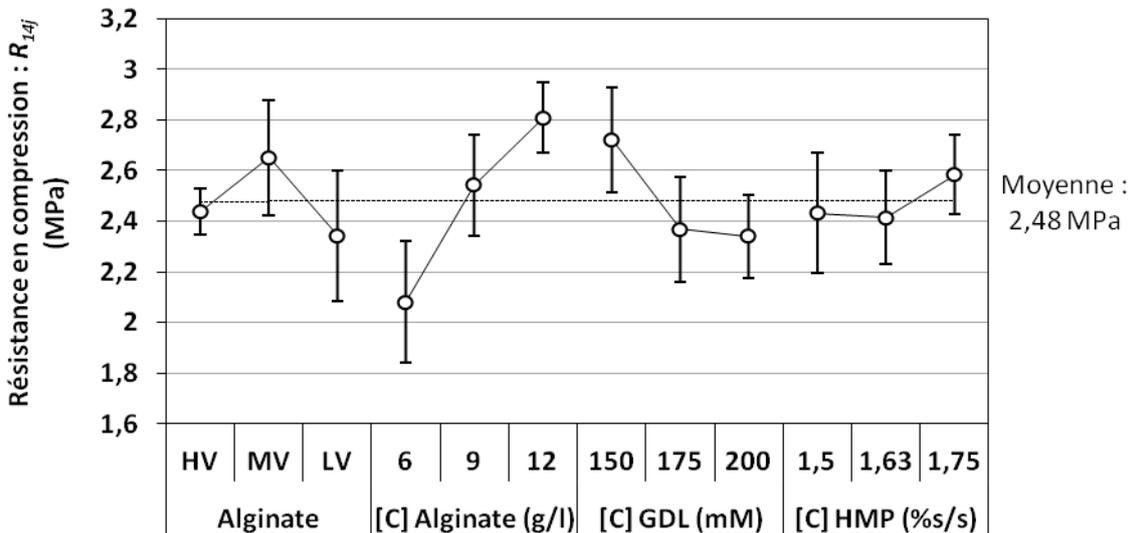


Figure 74 : Effet des paramètres sur la résistance en compression des mortiers 14 jours après coulage R_{14j} (à l'état sec)

La dispersion des résistances est plus importante, ce qui n'est pas surprenant puisque le matériau sec présente un comportement plus fragile et donc plus sensible aux défauts. Une tendance à l'augmentation de la résistance avec la concentration en alginate se dessine. Le point le plus important ici est de noter que la résistance sèche reste bien suffisante et dans les standards de la construction en terre, dans la gamme 1-5 MPa, les normes préconisant généralement des résistances supérieures à 1 ou 2 MPa (MOEVUS ET AL. 2013). Elle sera comparée à des compositions de mortier ne comportant pas d'alginate en partie IV de ce chapitre.

2.4) Temps d'ouvrabilité

Le début de transition liquide-solide des mortiers frais est visible quelques dizaines de minutes après ajout du GDL. Le temps d'ouvrabilité est le temps durant lequel le mélange peut être mis en œuvre, donc durant lequel sa fluidité reste dans une gamme définie acceptable pour la technique de mise en forme utilisée. Ici, nous avons estimé ce temps sur les 100 g de liant destinés aux tests du *plot Vicat* et de *compression Vicat*. Ne disposant pas d'une méthode dédiée pour l'évaluer, nous l'avons assimilé au temps au bout duquel la suspension ne présentait plus d'écoulement visible en retournant le pot la contenant. Ceci demandait donc d'incliner régulièrement le pot après ajout du GDL. La détermination du temps d'ouvrabilité n'est ainsi pas réalisée de façon précise (nous estimons l'incertitude à 20 min). De plus, gardons en tête que le temps d'ouvrabilité réel est susceptible d'être plus faible ; ici nous attendons que le produit ne s'écoule plus sous son propre poids, ce qui correspond à un épaissement déjà avancé. Ceci permet toutefois d'obtenir une première idée de son ordre de grandeur ainsi que de l'effet des différents paramètres. Les résultats sont indiqués en Figure 75.

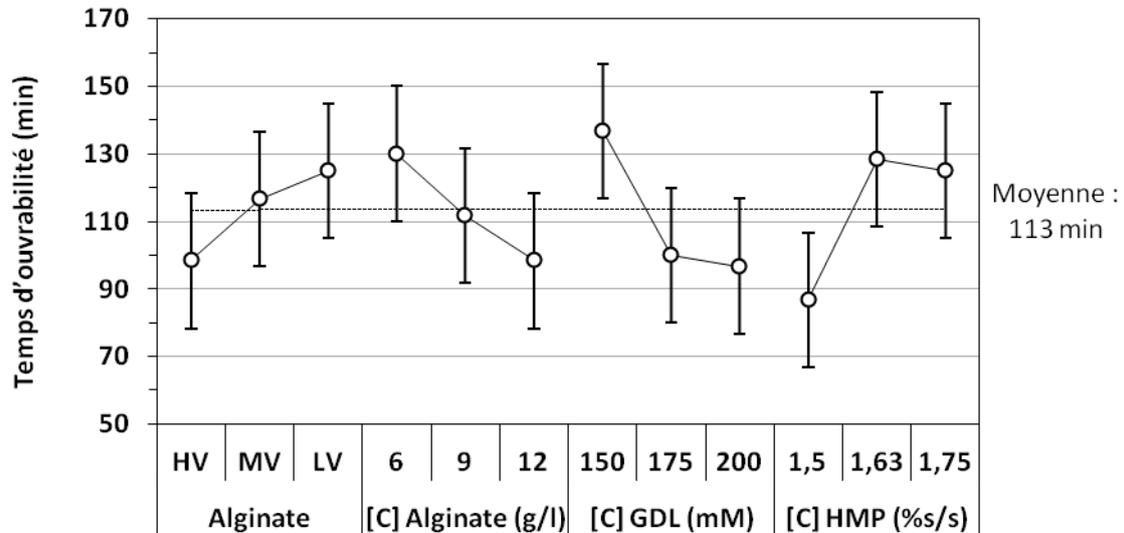


Figure 75 : Effet des paramètres sur le temps d'ouvrabilité estimé de façon visuelle (à partir de l'ajout du GDL aux pots de 100 g de liant)

Par rapport à l'amplitude des incertitudes sur les mesures, les variations de temps d'ouvrabilité ne sont pas clairement marquées. Il semble qu'une augmentation de GDL ou de HMP puisse respectivement diminuer et augmenter le temps d'ouvrabilité, mais ceci ne s'observe qu'entre les deux premières valeurs de ces deux paramètres. Soulignons que la moyenne de 113 min et les effets des différents paramètres permettent de se situer sur des ordres de grandeur compatibles avec l'industrie de la construction, où des temps d'ouvrabilité de 1 à 4h sont généralement attendus. Pour déterminer plus précisément ce temps et l'effet du HMP et du GDL, nous présentons en partie II et III de ce chapitre la mise au point de méthodes de suivi rhéologique et les résultats qu'ils permettent d'obtenir.

3) Essai d'optimisation

3.1) Résistance obtenue

L'intérêt principal du plan d'expériences réside dans la prédiction d'une composition optimale parmi les niveaux des paramètres testés, en supposant un comportement linéaire sans interdépendance des paramètres. En termes de résistance sans séchage à 24h, la composition optimale est prédite pour un alginat de type HV avec une concentration de 12 g/l et pour le taux le plus élevé de GDL et un taux de HMP de 1,63 %s/s. Nous désignons cette composition ainsi : [HV / 12 g/l / 200 / 1,63]. Elle sera appelée composition "E_{opt}" par la suite. La valeur prédite R^p est alors obtenue en sommant la valeur moyenne et les contributions des différents facteurs appliqués par rapport à la valeur moyenne, ce qui peut s'écrire :

$$R^p = \bar{R} + \sum_i (R_i^m - \bar{R})$$

où \bar{R} est la résistance moyenne des neuf expérimentations, R_i^m est la résistance moyenne du $i^{\text{ème}}$ paramètre pour le niveau considéré, et la somme est effectuée sur les quatre paramètres étudiés. Par exemple, en considérant la concentration de l'alginate, R_i^m est dans le cas présent égale à la résistance moyenne mesurée quand ce paramètre est à la valeur de 12 g/l. La résistance optimale prédite est ici $R^p = 0,084$ MPa. Concernant la résistance après séchage, une composition optimale

différente apparaît : [MV / 12 g/l / 150 / 1,75]. Cette combinaison de paramètres prédit une résistance sèche de 3,3 MPa. Cependant, l'aspect le plus important de cette étude est la gélification de la terre. Nous considérons donc la combinaison de paramètres qui maximise la résistance à l'état humide à 24h, ce qui prédit alors une résistance sèche de 2,6 MPa. Celle-ci est largement suffisante pour l'application visée.

Une expérience de validation a ainsi été réalisée avec la composition optimale (" E_{opt} ") donnée par le plan d'expériences : [HV / 12 g/l / 200 / 1,63]. Les valeurs de résistance obtenues sont $R_{24h} = 0,092$ MPa après gélification et $R_{14j} = 2,5$ MPa après séchage. L'optimum du plan d'expériences est ainsi vérifié, la résistance du mortier non séché étant effectivement supérieure à toutes celles obtenues au cours du plan d'expériences, et s'avérant même un peu meilleure que la valeur prédite. La résistance du mortier sec correspond par ailleurs à la valeur prédite. Un test de compression supplémentaire mené après 28 jours de séchage (en dehors des moules) a montré que cette résistance pouvait encore augmenter. Sur trois séries de mortiers distinctes, nous avons obtenu une résistance moyenne à 28 jours de 3,2 MPa. Il semble donc que la résistance finale ne soit pas atteinte en 7 jours de séchage hors moules (R_{14j}), alors que des essais de compression sur des éprouvettes sans alginate avaient montré que la résistance n'évoluait pas entre 7 et 28 jours de séchage. Ceci provient très probablement du caractère hygroscopique de l'alginate, menant à ralentir le séchage. Nous reviendrons sur l'impact de l'alginate sur le temps de séchage en partie IV de ce chapitre.

Pour illustrer l'effet de la gélification de l'alginate, nous avons coulé deux mortiers dans des moules rectangulaires étanches (dimensions L 45 * l 40 * h 80 mm). Le premier est un mortier de référence sans alginate, réalisé à partir d'un liant de 75 % de FAC et 1,63 %s/s de HMP. Le second est un mortier gélifiant élaboré avec la composition optimale " E_{opt} " [HV / 12 g/l / 200 / 1,63]. La teneur en FAC du mortier de référence est plus élevée afin d'obtenir une consistance de coulage similaire. Les photos des échantillons sont présentées en Figure 76. Contre toute attente l'échantillon de référence peut être démoulé ; la consistance élevée lors du coulage (étalement de 15 cm à la table à chocs) et les petites dimensions de l'échantillon l'ont permis. Néanmoins il s'affaisse déjà un peu sous son propre poids. L'échantillon gélifié se démoule quant à lui plus facilement et garde la forme du moule. En plaçant des masses sur les échantillons démoulés, la résistance apportée par la gélification est clairement mise en évidence. L'échantillon de référence flue complètement sous une faible charge (équivalente à 0,008 MPa) témoignant d'un comportement plutôt visqueux, tandis que l'échantillon gélifié résiste à une contrainte dix fois plus élevée (plus de 0,082 MPa). Sa rupture s'apparente quant à elle à celle d'un matériau plus solide et ductile (fissuration visible). Le placement des masses n'était pas réalisable précisément et l'échantillon s'est ainsi fracturé sous l'effet de contraintes de torsion et de flexion combinées à la compression.

Il est intéressant de noter que la masse de 15 kg placée sur l'échantillon gélifié est équivalente à la masse d'un mur de 3,5 m (ou d'une "colonne" de mur de même surface que l'échantillon plus précisément, et de densité 2,3¹⁶), tandis que la masse de 1,5 kg sur l'échantillon de référence correspondrait à la masse d'un muret de 35 cm, dont la base s'effondrerait déjà.

¹⁶ Il s'agit de la densité des bétons de terre réalisés au dernier chapitre

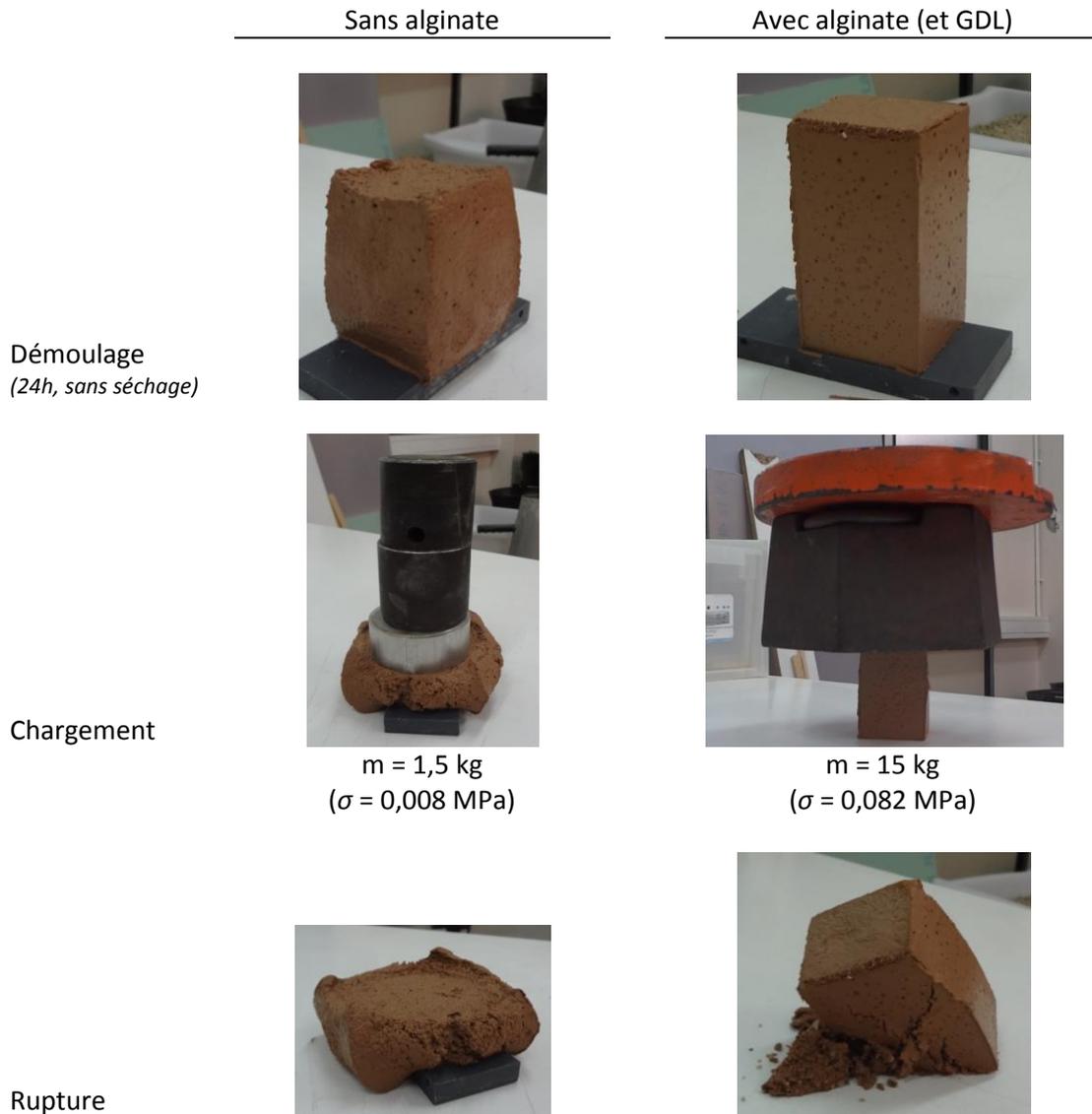


Figure 76 : Photos de mortiers démoulés 24h après coulage (sans séchage) puis soumis à différentes charges. Le mortier sans alginate est réalisé à partir d'un liant de 75 % de FAC et 1,63 %s/s de HMP. Pour le mortier gélifié avec alginate, la composition optimale est utilisée [HV / 12 g/l / 200 / 1,63]

3.2) Observation : suivi de l'expansion volumique

Nous avons déjà mentionné l'existence d'une expansion volumique visible lors de la gélification, due à la libération de CO_2 lors de la dissolution du CaCO_3 . Lors du démoulage des éprouvettes de mortier, 24h après coulage, nous constatons toujours que la plaque de 5 kg les couvrant était surélevée d'environ 2 à 4 mm selon les compositions (voir Figure 77 (a)), témoignant de cette expansion. Après 6 jours de séchage dans les moules (par la face supérieure seulement), les éprouvettes présentaient cette fois un léger retrait (observé également en l'absence d'alginate), caractéristique de tout matériau en terre subissant un séchage conséquent (Figure 77 (b)). Nous avons voulu caractériser l'évolution de cette expansion volumique sur plusieurs jours et en l'absence de séchage. Une éprouvette de mortier de composition optimale "E_{opt}" a été coulée, arasée, puis recouverte de film plastique. Après avoir été placée sur la machine de compression, nous avons mis en contact le plateau supérieur avec le haut du moule, où la surface de l'échantillon coulé affleurerait. Puis nous

avons réalisé un suivi du déplacement en imposant une force constante la plus faible possible (6 N). La Figure 78 présente l'évolution de la déformation sur 3,5 jours.



Figure 77 : (a) Mise en évidence de l'expansion volumique du matériau survenant lors de la gélification. Ce cliché est pris 24h après coulage d'une des compositions du plan d'expériences, juste avant démoulage et sans séchage. (b) Mise en évidence du retrait au séchage. Cliché pris 6 jours après séchage dans les moules par une seule face

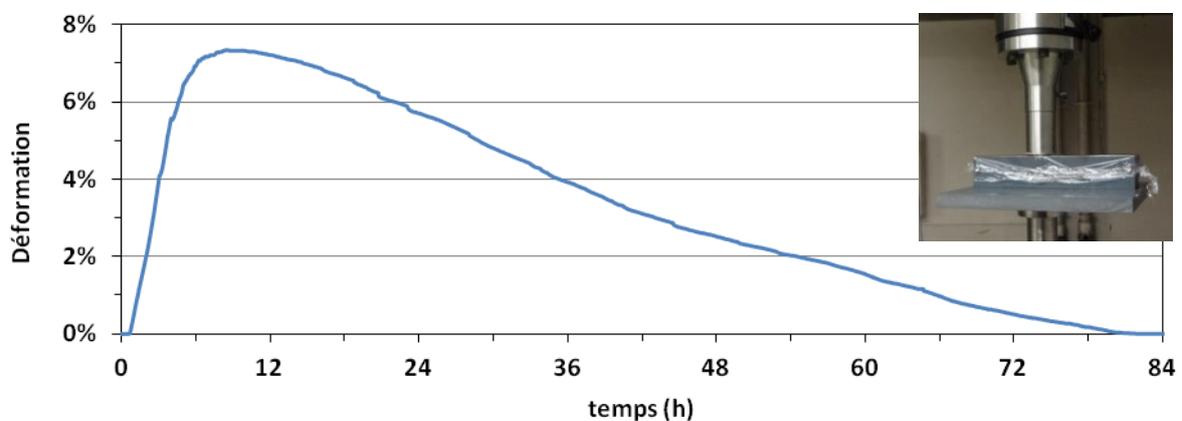


Figure 78 : Suivi de la déformation d'une éprouvette de mortier (de composition optimale) après coulage, en imposant une contrainte constante de 6 N. La photo présente le montage réalisé

La déformation reste nulle durant les 40 premières minutes, puis augmente rapidement sur les 8 heures suivantes pour atteindre un maximum de 7,4 % à 8,5 h. Ceci correspond à une augmentation de 3,7 mm de la hauteur initiale (50 mm). Elle diminue ensuite progressivement durant les 3 jours suivants, pour redevenir nulle à 80 heures. La réaction de dissolution du CaCO_3 par l'acidification du milieu peut expliquer la montée rapide sur les 8 premières heures. La résorption de l'expansion observée ensuite est probablement due à l'élimination du CO_2 sortant progressivement des porosités du matériau. Celle-ci pourrait être aidée par la contrainte appliquée (même si elle est également observée sur des liants gélifiés sans apposer de contrainte) et par le phénomène de gélification qui augmente la cohésion et va dans le sens d'une contraction du matériau. Un léger séchage pourrait également avoir lieu et amener un certain retrait compensant une partie de l'expansion. Notons que le gain de hauteur observé sur les 18 éprouvettes de composition optimale était de 3 mm environ 24h après coulage, ce qui rejoint celui observé ici (5,7 % soit 2,9 mm). Une plaque d'une masse de 5 kg était alors posée sur les 18 éprouvettes après leur coulage, ce qui équivaut à une force de 2,7 N par éprouvette. L'expansion observée ne dépend donc pas de la force imposée dans la gamme 3 – 6 N.

L'objectif initial de cette expérimentation était de la généraliser aux autres compositions du plan d'expériences afin de pouvoir estimer l'effet des paramètres sur l'expansion volumique induite. Il s'agit en effet d'un comportement problématique qu'il faudrait pouvoir limiter. Néanmoins, puisque les neuf compositions réalisées ont toutes montré des expansions volumiques variant assez peu, cet axe d'étude ne nous a pas paru pertinent. Concernant ce problème, il nous apparaît en effet que

simplement jouer sur la composition ne permettra pas de réduire drastiquement l'expansion, mais que la solution se trouverait plutôt dans l'imagination d'une solution alternative pour libérer des ions calcium sans CO₂ (ou d'une élimination de CO₂ sans dommage ce qui semble plus compliqué).

Cette expansion volumique provoque souvent des fissures bien visibles en surfaces du matériau. La Figure 79 présente l'aspect d'éprouvettes au démoulage (après 24h, sans séchage). Il s'agit de l'un des cas ayant présenté le plus important phénomène de fissuration du plan d'expériences.

Lors du séchage, un retrait linéaire d'environ 2-3 % est observé (par rapport à la hauteur initiale de 50 mm des éprouvettes lors du coulage). Cet ordre de grandeur correspond aux données de la littérature relevées par MOEVUS ET AL. 2013, qui donnent une gamme entre 1 et 3 % concernant la construction en pisé (mise en œuvre par compaction dans des coffrages). Ce retrait tend à refermer les fissures créées lors du phénomène d'expansion volumique, mais celles-ci demeurent toujours bien visibles. La Figure 80 présente l'aspect d'éprouvettes après séchage. Certains cas sont beaucoup plus marqués que d'autres par ces fissures. Précisons que la composition optimale ("E_{opt}") présente de rares fissures à sa surface, similaire au cas (b) de la Figure 80. Le cas (a) correspond à la composition "E7" (alginate LV) et le cas (b) à la composition "E2" (alginate HV), que nous avons comparées plus haut en termes d'efficacité du type d'alginate à isoconsistance (cf. Tableau 36). Il semble ainsi que cette efficacité de l'alginate HV s'exprime également à travers l'importance du phénomène de fissuration, ce qui paraît logique puisqu'une gélification plus marquée renforce d'autant la cohésion du matériau. Néanmoins, gardons en tête que "E2" possède une consistance plus fluide (permettant éventuellement une libération facilitée du CO₂) et un taux de GDL légèrement plus faible (qui donnerait donc lieu à une libération légèrement moindre de CO₂).

L'expansion volumique subie par le matériau lors de la gélification génère ainsi un phénomène de fissuration plus ou moins marqué suivant la formulation des éprouvettes. Ces dégradations microstructurales sont défavorables aux propriétés mécaniques du matériau (non séché ou sec). Les résistances en flexion ou en traction sont les plus susceptibles d'être fortement impactées puisque ces modes de sollicitation produisent une ouverture des fissures. La fragilisation est clairement visible à l'état humide. A l'échelle d'un mur de 3 m de haut, il s'agirait donc d'un point important à étudier car potentiellement problématique. Ces deux propriétés n'ont cependant pas été évaluées dans le cadre de cette thèse. La résistance en compression sera plus faiblement impactée, puisque ce mode de sollicitation tend au contraire à refermer les fissures. Sur matériau sec, nous avons pu procéder à une analyse de la microstructure et des propriétés en compression par rapport à une formulation sans alginate. Ceci sera présenté en partie IV de ce chapitre.

A l'échelle d'un mur de 3 m de haut et de 30 à 50 cm d'épaisseur, l'expansion volumique pourrait s'avérer très problématique si elle crée une poussée trop importante sur les banches. On pourrait néanmoins s'attendre à des effets d'échelle favorables en passant à une formulation béton. En effet ce dernier contient l'ensemble du squelette granulaire (graviers et sable) ce qui pourrait limiter les variations volumiques observées et les dégradations microstructurales en résultant. Le poids du mur pourrait également minimiser ces défauts à sa base, donc améliorer les propriétés mécaniques là où le mur est le plus sollicité.



Figure 79 : Aspect de surface d'éprouvettes de mortier gélifiées au démoulage (24h après coulage, sans séchage)



Figure 80 : Aspect de surface d'éprouvettes de mortier gélifiées après séchage. (a) Exemple d'un cas extrême (composition "E7" : [LV / 12 g/l / 200 / 1,75], $R_{24h} = 0,028$ MPa) et (b) d'un cas peu marqué (composition "E2" : [HV / 6 g/l / 175 / 1,75], $R_{24h} = 0,047$ MPa)

4) Développement des essais de résistance sur liant inspirés de l'aiguille Vicat

La réalisation des mortiers est nécessaire pour obtenir une valeur de résistance en compression du matériau. Concernant la résistance du matériau gélifié (sans séchage), il s'avèrerait très pratique de pouvoir estimer cette résistance directement sur liant gélifié. Cela permettrait de comparer rapidement différentes formulations, sans avoir à passer par la confection d'éprouvettes de mortier, plus longue et fastidieuse. Dans ce cadre, nous avons mis à profit le plan d'expériences pour évaluer la possibilité de mettre au point de tels essais sur liant. La stratégie a consisté à effectuer deux prélèvements de 100 g de liant pour chaque composition de mortier du plan d'expériences (avant ajout du sable et du GDL). Après mélange avec la quantité de GDL requise (pour obtenir un liant de même composition que celui de mortier testé), le liant était placé dans un pot hermétique avant d'être testé, une fois gélifié, avec le *plot Vicat* ou la *compression Vicat* (procédures décrites en chapitre II). A la fin du plan d'expériences, nous avons tenté de déceler une corrélation entre les résultats de ces tests et les valeurs de résistance en compression obtenues sur les mortiers (R_{24h}). La Figure 81 illustre les deux tests effectués et l'aspect des liants après gélification. Ces derniers présentent une nette expansion volumique : une surface bombée et des fissures encore plus visibles que sur les mortiers. Tout comme la présence du sable limite le retrait au séchage de ces derniers, elle réduit également l'ampleur de l'expansion et de la fissuration observées.

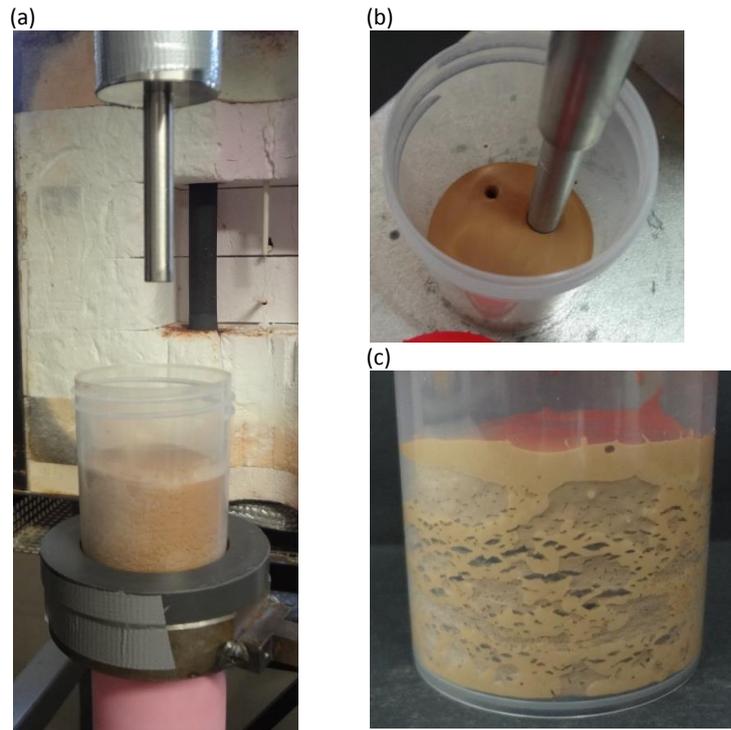


Figure 81 : (a) Montage pour le test de *compression Vicat* (sur machine de compression). (b) Test du *plot Vicat* (sur l'appareil Vicat). (c) Aspect des liants après gélification (composition "E4")

4.1) Test de *compression Vicat*

Les tests de compression Vicat sont réalisés à l'aide d'une machine de compression. Les courbes force-déplacement obtenues sur les différents liants du plan d'expériences sont présentées en Figure 82. La vitesse de la traverse est de 1 mm/min.

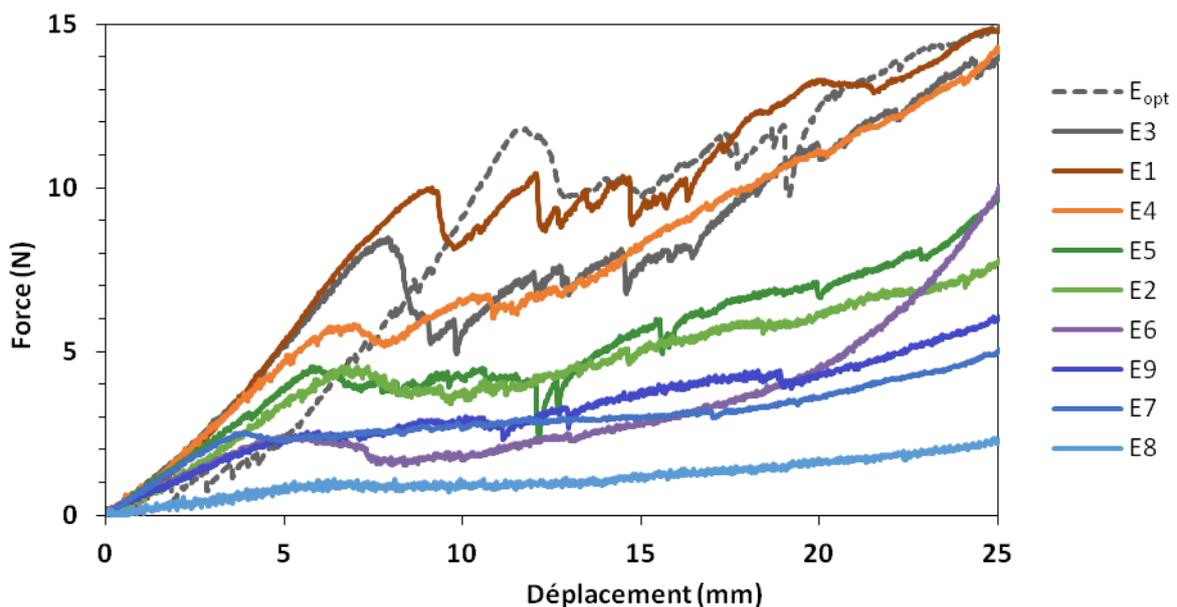


Figure 82 : Courbes force-déplacement enregistrées lors des tests de *compression Vicat*. La vitesse de traverse est fixée à 1 mm/min

Toutes les courbes obtenues présentent une évolution similaire. La force augmente au fur et à mesure de la pénétration de la tige en acier dans la suspension gélifiée, jusqu'à présenter un maximum suivi d'une chute puis de la reprise de l'augmentation souvent bruitée. Deux compositions ("E8" et "E9") ne présentent cependant pas un pic clairement visible, mais plutôt une zone de stabilisation suivie d'une remontée. Nous avons ainsi tenté de corrélérer la force maximale F_{max} atteinte lors du pic (ou lors de la stabilisation observée pour "E8" et "E9") obtenue lors de ce test aux valeurs de résistances à 24h obtenues sur mortiers. La Figure 83 présente les valeurs de R_{24h} en fonction de F_{max} . Notons que nous exprimons les résistances en kPa ; puisque nous nous focalisons sur les résistances des mortiers non séchés, cette unité nous semble permettre une meilleure lisibilité.

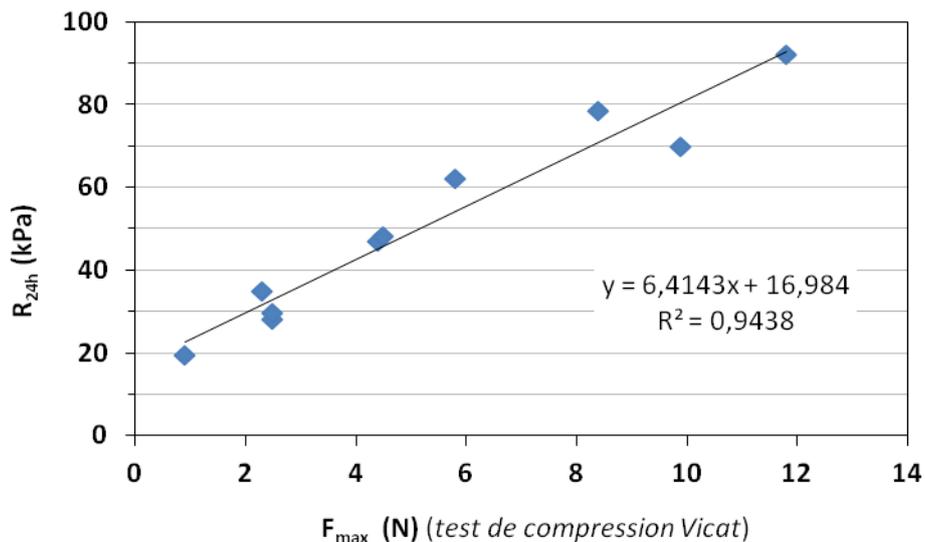


Figure 83 : Evaluation de la corrélation entre les résultats du test de *compression Vicat* et les résistances en compression des mortiers (R_{24h}). Les résistances en compression des mortiers sont tracées en fonction de la force maximale obtenue sur les courbes de *compression Vicat*

Une régression linéaire semble bien décrire l'évolution des deux grandeurs de façon correcte. La grandeur R_{24h} peut ainsi être estimée à partir de F_{max} . La justesse de l'estimation que l'on pourrait tirer pose cependant question pour les mortiers les plus résistants ; le point à 10 N est lié à une valeur de R_{24h} qui est 10 kPa plus faible que le point à 8,5 N.

4.2) Test du *plot Vicat*

Les tests du *plot Vicat* sont réalisés avec l'appareil Vicat. Sur la Figure 84, la hauteur de la tige mobile est reportée en fonction de la charge appliquée. Pour chaque valeur de charge considérée (repérée par un rond sur le graphique) la hauteur est relevée après 30 s, puis la charge suivante est ajoutée. Signalons qu'il s'agit ici de la phase de mise au point de l'essai et que les masses testées peuvent légèrement différer d'un liant à l'autre. Par la suite la procédure décrite au chapitre II sera scrupuleusement respectée. Notons également que le liant "E6" n'a pas fait l'objet du test du *plot Vicat*.

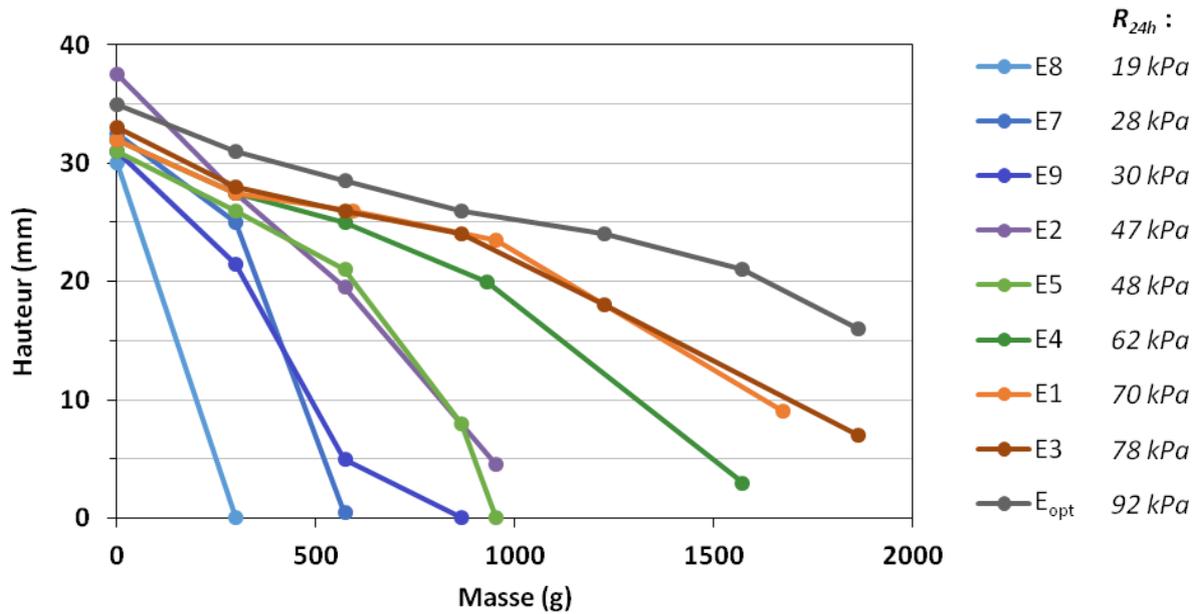


Figure 84 : Test du *plot Vicat*. Graphique présentant la hauteur de la tige en fonction de la masse totale du mobile. Un temps de stabilisation de 30 s est attendu avant relevé de la hauteur pour chaque incrément de masse. La légende indique les valeurs de R_{24h} des mortiers

A première vue, il ne semble pas évident d'établir un lien quantitatif entre ces réponses et les résistances des mortiers à 24h. Nous pouvons cependant observer que la résistance à la pénétration de la tige en acier de chaque composition est d'autant plus importante que le mortier correspondant est résistant. Nous avons donc décidé de tester un critère basé sur le relevé de la masse atteinte pour une certaine hauteur. Quatre critères ont été comparés : h_{10} , h_{15} , h_{20} et h_{25} . Ils correspondent respectivement, pour chaque composition, au relevé des masses atteintes aux hauteurs de 10, 15, 20 et 25 mm. Ce relevé est effectué d'après le croisement entre la droite reliant deux points de mesure successifs et la valeur de hauteur considérée. La Figure 85 permet d'évaluer l'existence d'une éventuelle corrélation entre la valeur R_{24h} et la masse relevée pour chaque critère, pour toutes les compositions du plan d'expériences.

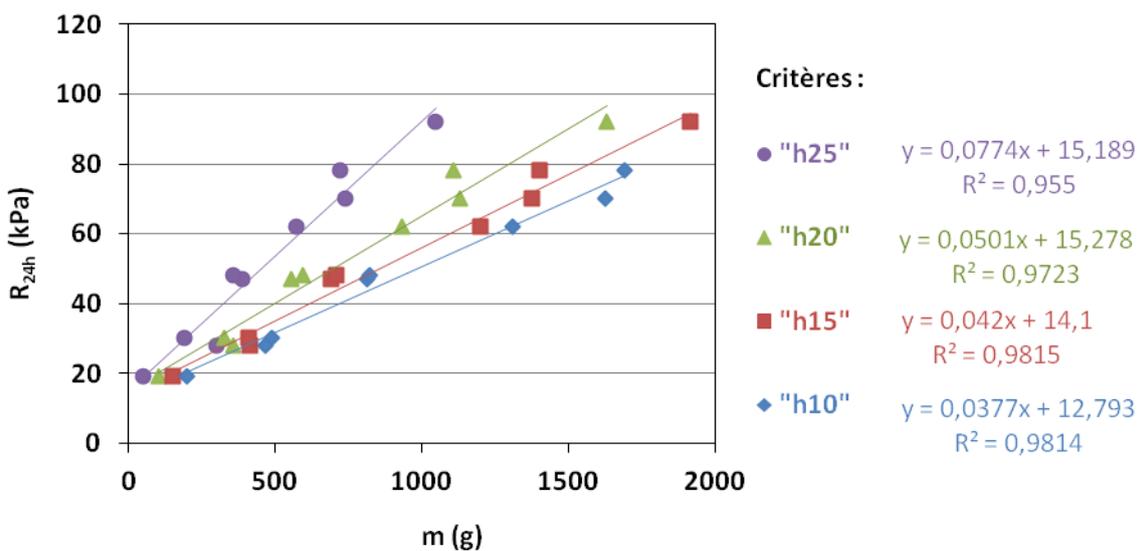


Figure 85 : Evaluation de la corrélation entre les résultats du test du *plot Vicat* et les résistances en compression des mortiers (R_{24h}). Les résistances en compression des mortiers sont tracées en fonction de valeurs obtenues sur les courbes du test du *plot Vicat* pour quatre critères différents

Tous les critères testés permettent de corréliser les deux grandeurs mesurées à l'aide d'une régression linéaire, comme pour le test de *compression Vicat*. Le coefficient de détermination (R^2) est toutefois meilleur pour cette seconde méthode de test, et ceci pour les quatre critères considérés. Notons que pour la composition "E_{opt}", les critères *h10* et *h15* ne permettent pas d'obtenir une valeur de masse. La hauteur finale étant proche de 15 mm, nous avons cependant approché une valeur pour le critère *h15* par extrapolation.

Précisons que nous avons essayé d'autres critères, liés à la profondeur d'enfoncement de la tige plutôt que la hauteur. Les corrélations se sont avérées moins concluantes de cette façon. Nous avons également essayé de corréliser la pente moyenne des courbes obtenues lors des tests au *plot Vicat* à la résistance des mortiers. La corrélation reposait alors sur une loi puissance et apparaissait plus incertaine.

4.3) Test retenu : fiabilité et limites

Suite à la comparaison des deux méthodes de test, nous avons choisi de retenir celle du *plot Vicat*. Elle permet une meilleure corrélation que la *compression Vicat*, et nous a paru plus légère et rapide à mettre en œuvre, sans besoin de recourir à une machine de compression. Concernant le choix du critère de corrélation retenu, le *h10* ou le *h15* semblaient à privilégier au vu des coefficients de détermination les plus élevés. Il s'est cependant avéré qu'ils ne permettaient pas toujours d'obtenir une valeur de masse dans le cas des liants les plus résistants (cas de la composition "E_{opt}" exposé ci-dessus, mais également d'autres compositions testées plus loin). Nous avons donc préféré opter pour le critère *h20*, permettant d'assurer l'obtention d'une valeur de masse pour une plus grande gamme de résistances, tout en gardant un coefficient de détermination élevé.

Afin de vérifier la justesse des estimations du test et du critère retenu, nous présentons dans le Tableau 37 les valeurs de R_{24h} mesurées sur mortiers et les valeurs $R_{h20-24h}$ estimées à partir du test du *plot Vicat* avec le critère *h20*, ainsi que l'écart entre ces deux valeurs.

Composition	R_{24h} (kPa)	$R_{h20-24h}$ (kPa)	Ecart	Ecart relatif
E8	19	20,3	1,3	6,8 %
E7	28	33,0	5,0	17,9 %
E9	30	31,5	1,5	5,0 %
E2	47	43,1	-3,9	-8,3 %
E5	48	45,1	-2,9	-6,0 %
E4	62	61,9	-0,1	-0,16 %
E1	70	71,7	1,7	2,4 %
E3	78	70,6	-7,4	-9,5 %
E _{opt}	92	96,9	4,9	5,3 %

Tableau 37 : Comparaison des résistances obtenues sur mortiers et estimées grâce au test du *plot Vicat* sur liant (avec le critère *h20* et la courbe de corrélation correspondante), pour les différentes compositions du plan d'expériences

L'écart maximum entre valeurs prédites et mesurées est de 7,4 kPa. Durant la thèse, d'autres liants de compositions "E_{opt}" ont fait l'objet du test du *plot Vicat* et ont donné les estimations suivantes de résistances (en kPa) : [89,9 ; 89,1 ; 77,9 ; 101,3]. En comptant l'estimation du plan d'expériences, ceci donne une moyenne de 91 kPa et un écart-type de 8,9 kPa. Cette variabilité provient de l'incertitude propre au *test Vicat*, mais également des incertitudes sur les masses des constituants lors de l'élaboration (notamment les concentrations en HMP et GDL). Le test du *plot Vicat* semble ainsi être une méthode d'estimation sur liant concluante. Afin d'évaluer plus avant la fiabilité des estimations, le test du *plot Vicat* a également été effectué 6 jours après ajout du GDL, pour comparaison avec les valeurs R_{6j} des mortiers gélifiés testés à 6 jours sans séchage. Les courbes obtenues avec le *plot Vicat* sont présentées sur la Figure 86. Même si les tests à 6 jours n'ont pas toujours été réalisés avec la même série de masses qu'à 24h, ils permettent de discuter de la validité des estimations réalisées.

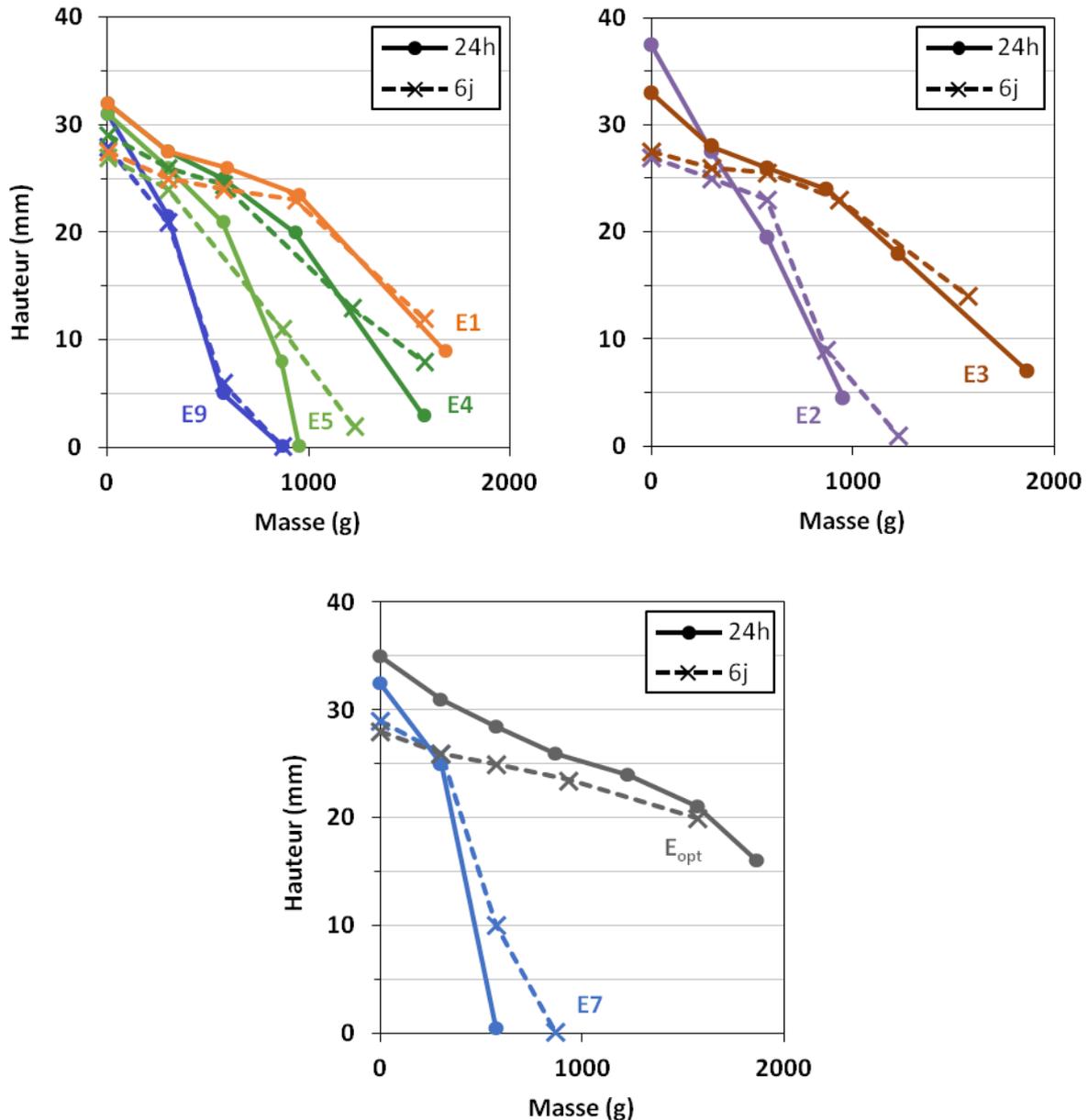


Figure 86 : Test du *plot Vicat* réalisé 6 jours après ajout du GDL (croix et lignes en pointillés) et comparaison avec les données à 24h (ronds et lignes pleines). Les graphiques présentent la hauteur de la tige en fonction de la masse totale du mobile. Un temps de stabilisation de 30 s est attendu avant relevé de la hauteur pour chaque incrément de masse. Les données sont réparties sur trois graphiques pour plus de clarté

Les courbes obtenues à 6 jours présentent toutes une hauteur initiale comprise entre 27 et 29 mm, contre 30 à 35 mm pour la quasi-totalité des courbes à 24h. L'expansion volumique se résorbe donc nettement en quelques jours de la même façon qu'observé précédemment (suivi de la Figure 78), et ceci même en laissant la surface des échantillons libre (sans y apposer de contrainte). Globalement, les courbes à 6 jours partent donc d'une hauteur initiale plus faible que celles à 24h, mais ont tendance à les rejoindre lorsque la masse appliquée augmente. Nous avons mentionné que les valeurs R_{6j} obtenues sur mortiers étaient plus élevées que celles à 24h, ce qui suggère que la gélification se poursuit sur plusieurs jours. Ici, la pénétration du plot aux masses les plus élevées semble effectivement un peu moins facile qu'à 24h pour quelques compositions, mais très similaire pour d'autres. La Figure 87 permet de comparer les valeurs R_{24h} et R_{6j} obtenues sur mortiers (marqueurs pleins) aux valeurs $R_{h20-24h}$ et R_{h20-6j} estimées au *Plot Vicat* avec le critère $h20$ (marqueurs vides).

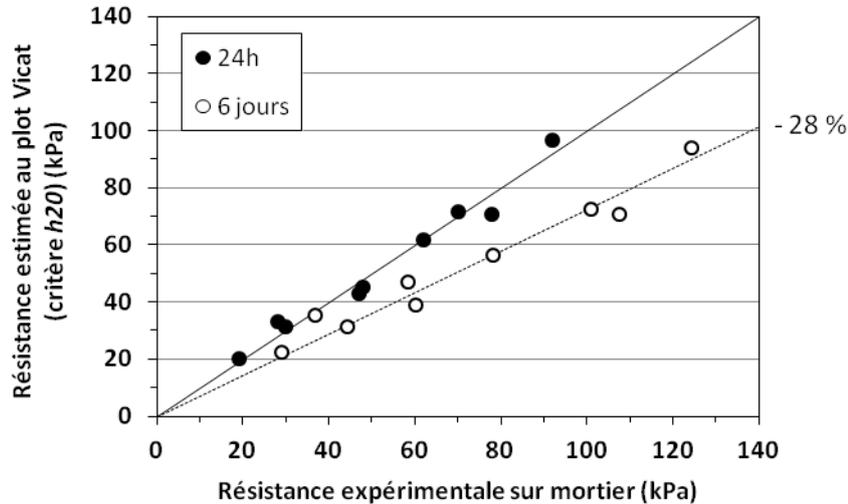


Figure 87 : Comparaisons des valeurs de résistance expérimentales (obtenues sur mortier) et des valeurs estimées au plot Vicat sur liant (critère h20)

Les résistances à 6 jours estimées sur liant sont plus faibles que les résistances à 6 jours mesurées sur mortier. En fait les valeurs des estimations à 6j sont équivalentes, voire inférieures dans certains cas, aux estimations à 24h (alors que les résistances des mortiers ont augmenté entre 24h et 6j). La hauteur initiale plus faible à 6j (sur les liants) constitue un biais pouvant expliquer les estimations plus faibles qu'à 24h (certaines masses non équivalentes entre essais à 24h et 6j peuvent aussi participer à induire cela). Dans le cas de l'augmentation de résistances sur mortier entre 24h et 6j, un léger séchage n'est pas exclu. En effet l'un des échantillons présente une augmentation particulièrement marquée (de 70 kPa à 24h à 108 kPa à 6j). (les pertes d'eau calculées d'après pesées n'ont pas été exploitables et n'ont pas permis de clarifier cette question).

Une autre observation importante concerne l'échantillon "E_{opt}". La courbe à 6j rejoint celle à 24h pour la masse la plus élevée seulement qui correspond dans ce cas à la hauteur de 20 mm (cf. Figure 86). Une sous-estimation apparaît donc de plus en plus inévitable à mesure que la résistance du liant augmente et que la hauteur initiale est faible.

Au terme de ces analyses, nous pouvons conclure que le test du *plot Vicat* s'avère être une méthode intéressante d'estimation directe de résistances sur liant gélifié (et non séché), qui permettra d'évaluer rapidement l'effet d'un changement de formulation. Le domaine d'étalonnage permet d'estimer à 10 kPa près des résistances allant jusqu'à 92 kPa. Il permettra par voie de conséquence d'attester que la résistance est supérieure à une centaine de kPa lorsque les valeurs estimées sortiront de la gamme d'étalonnage. Précisons que par la suite, les estimations légèrement en dehors du domaine de calibration (~ 100 MPa) seront tout de même indiquées avec des barres d'erreurs similaires, bien que la précision soit alors moindre. La corrélation a cependant été réalisée sur des liants présentant une expansion volumique telle que la hauteur initiale soit comprise entre 30 et 37 mm (correspondant à un matériau un minimum gonflé par l'expansion volumique), et cette condition doit être remplie pour obtenir des estimations aussi fiables que possible. Pour des hauteurs initiales inférieures à 30 mm, la résistance risque d'être d'autant plus sous-estimée que la hauteur est faible, et par-dessus tout, que le liant est résistant. Il s'agira donc d'un critère important à prendre en compte pour garder un regard critique sur les estimations réalisées. Lorsque nous utiliserons ce test, les incréments de masse appliqués correspondront à ceux réalisés sur l'essai "E_{opt}" (procédure exposée au chapitre II).

5) Conclusion

La réalisation du plan d'expériences nous a permis d'attester la faisabilité d'élaboration d'éprouvettes de mortier gélifiantes à base de FAC, HMP, GDL et alginate, qui soient démoulables en 24h. Il nous a également permis d'évaluer l'effet des paramètres de formulation et d'en déduire une composition optimale pour la résistance à 24h sans séchage (R_{24h}). Un mortier de cette composition a été élaboré et a montré que le modèle du plan d'expériences était satisfaisant. Sa résistance en compression à 24h sans séchage s'élève ainsi à près de 0,1 MPa, ce qui est théoriquement suffisant pour qu'un mur de 3 m de haut tienne sous son propre poids. Bien qu'elle doive encore être améliorée pour une utilisation à l'échelle industrielle, nous montrons ainsi que la gélification de la terre à l'aide d'alginate est une voie d'innovation sérieuse pour le développement des bétons de terre coulables. Nous avons de plus vérifié que la résistance après séchage des mortiers restait toujours dans les standards de la construction en terre (1 – 5 MPa), et que le temps d'ouvrabilité des mélanges frais semblait correct pour l'application visée (> 1 h).

Une limite du matériau mis au point a cependant été mise en évidence ; il s'agit de l'expansion volumique due au dégagement de CO_2 lors de la dissolution du CaCO_3 après ajout du GDL, qui se résorbe en quelques jours. Celle-ci occasionne un phénomène de fissuration observé sur les surfaces latérales, et plus ou moins prononcé suivant les compositions.

Enfin la réalisation du plan d'expériences a également permis de développer un essai permettant d'estimer la résistance en compression directement sur phase liante, inspiré de l'aiguille Vicat. Celui-ci permettra d'estimer les résistances à 24h sur les formulations ultérieures sans passer par l'élaboration systématique de mortiers.

II – Développement d'un essai rhéologique de suivi de gélification

Dans cette partie, nous nous intéressons au développement d'essais de rhéologie sur liant permettant de suivre le phénomène de gélification et de déterminer un temps d'ouvrabilité de façon simple et fiable. Il s'agit en effet de la seconde caractéristique principale qui doit être maîtrisée pour les bétons de terre, avec la résistance à 24h. Nous présentons en introduction l'influence de l'alginate sur le comportement rhéologique du matériau avant gélification, via des essais en mode d'écoulement et dynamique. L'état du matériau avant gélification est ainsi défini. Deux types de suivi sont ensuite évalués sur des liants à base de 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate, auxquels sont ajoutés des quantités variables de HMP et GDL. Le premier consiste à suivre l'évolution des modules G' et G'' au cours du temps, à fréquence et déformation constantes. Ceci permet de préserver la structure du matériau en cours de gélification, et ainsi de suivre le phénomène au cours du temps. Le second repose quant à lui sur un suivi de viscosité en mode d'écoulement, à taux de cisaillement constant. Tout au long de ces études rhéologiques, les suspensions sont à base de 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate HV.

1) Introduction : comportement rhéologique des suspensions avec et sans alginate

Avant d'aborder les tests de suivi de la gélification, nous présentons le comportement des suspensions concentrées de FAC, ainsi que l'effet du dispersant et de l'alginate sur ce comportement. Nous ne procédons donc à aucun ajout de GDL ici. Nous avons pour cela procédé à des caractérisations en mode d'écoulement et dynamique sur les quatre compositions suivantes :

Nomenclature des suspensions	Composition		
	FAC (%wt)	HMP (%s/s)	Alginate
<i>SD</i> "Sans Dispersant"	66,7 %	-	-
<i>AD</i> "Avec Dispersant"	66,7 %	1,63 %	-
<i>AD76</i> "Avec Dispersant (FAC 76%wt)"	76 %	1,63 %	-
<i>Alg</i> "Avec Alginate (et dispersant)"	66,7 %	1,63 %	12 g/l

Tableau 38 : Compositions réalisées pour les premiers essais rhéologiques

La première composition (*SD*, "sans dispersant") est une composition de référence sans HMP. La quatrième (*Alg*) est la composition contenant de l'alginate ; elle reprend la composition optimale du plan d'expériences (alginate HV à 12 g/l avec 1,63 %s/s de HMP, mais sans GDL ici). La seconde et la troisième sont deux compositions de référence avec dispersant ; elles contiennent toutes deux 1,63 %s/s de HMP, et c'est leur taux de FAC qui diffère. Il est identique aux deux premières compositions dans le cas de *AD* (permettant une comparaison sur une même base de composition, mais donnant un mortier extrêmement fluide) et plus élevé dans le cas de *AD76* (afin d'obtenir un mortier présentant un étalement proche des compositions *SD* et *Alg*, comme indiqué en partie IV de ce chapitre¹⁷). Macroscopiquement, la suspension *SD* a l'aspect d'une pâte épaisse présentant un seuil

¹⁷ Rappelons que les mortiers sont élaborés avec un rapport massique FAC/sable constant. Le liant contenant 76 %wt de FAC est donc ajouté en moindres proportions.

d'écoulement bien visible (une empreinte est présente après manipulation avec une spatule par exemple). Les trois autres compositions ont une consistance plus liquide ; **AD** paraît très fluide et les deux autres sont plus visqueuses.

1.1) Effet du HMP et de l'alginate sur les propriétés en écoulement du liant

Les pâtes granulaires présentent des comportements rhéologiques complexes. Des tests préliminaires ont ainsi été menés avec différents équipages sur chacune des compositions étudiées : Couette, plan lisse et plan strié (définis au chapitre II). Les compositions **AD** et **Alg** ont également été testées à différents temps de mélange (6h, 24h et 48h). Tout ceci a permis d'évaluer l'éventuelle variabilité des résultats entre géométries de mesure et la stabilité des mélanges dans le temps. Les courbes correspondantes sont présentées en *Annexe D*.

Concernant les différents équipages, la géométrie Couette s'est avérée être la plus fiable. Le cas de la composition **SD** s'est avéré particulier et a nécessité l'utilisation d'une géométrie croisillon ; nous y reviendrons plus bas. Le plan lisse ne semble pas approprié dans notre cas, car une certaine variabilité des résultats est observée et la fiabilité des mesures n'est donc pas assurée (possiblement à cause de phénomènes de glissement aux parois). Le plan strié quant à lui peut être utilisé pour effectuer des comparaisons, mais en gardant à l'esprit que la viscosité de la suspension est sous-estimée. Ce biais a en effet déjà été rapporté et expliqué dans les travaux de **BARRAL & XAVIER 2011**. Les auteurs montrent que la valeur de l'entrefer, qui est habituellement prise égale à la distance séparant les sommets des aspérités¹⁸ des plans inférieur et supérieur (comme c'est notre cas), doit en fait être corrigée ; en effet le volume de fluide compris dans les aspérités n'est pas immobile et participe à l'écoulement, et l'entrefer pris en compte dans les calculs est ainsi sous-estimé. Ils suggèrent ainsi que « la surface pour laquelle la vitesse du fluide est nulle n'est pas un disque parfait passant par les plus hauts sommets des grains [ou des stries] mais une surface déformée pénétrant dans la rugosité ». Concernant l'effet du temps de mélange, nous avons remarqué une diminution de la viscosité avec le temps de mélange. L'évolution au-delà de 24h apparaît toutefois limitée et tend vers une stabilisation.

1.1.1. Comportement rhéologique de la suspension sans dispersant (SD)

La composition **SD** a présenté des courbes d'écoulement très variables selon la géométrie de mesure employée. Cette difficulté de caractérisation nous a semblé liée à des phénomènes de glissement importants, induits par la nature de pâte épaisse de ce matériau. Un essai complémentaire en géométrie *croisillon* (où le cylindre intérieur du Couette est remplacé par un croisillon à 4 ailettes) a ainsi été réalisé, celle-ci pouvant s'avérer être une solution intéressante aux problèmes rencontrés (**BARNES 1995**). Selon **HUANG 2006**, le croisillon est en effet assimilable à un cylindre dont la rugosité de la surface latérale est de la taille des particules en suspension, réduisant ainsi le phénomène de glissement. Signalons que les conditions de préparation du mélange n'ont pas été aussi rigoureuses qu'avec les autres géométries ; la suspension était au repos depuis 12h environ dans le godet du rhéomètre (où elle avait fait l'objet d'un suivi en rhéologie dynamique durant la nuit), et avait été réalisée depuis 3 jours. Elle a simplement été agitée à la spatule quelques secondes avant le test. La Figure 88 montre les courbes d'écoulement obtenues avec les quatre géométries. Rappelons que durant la rampe descendante, un palier à 10 s^{-1} est réalisé (maintenu 7 min).

¹⁸ qu'il s'agisse de celles d'un papier de verre collé sur la géométrie ou des stries du plan strié

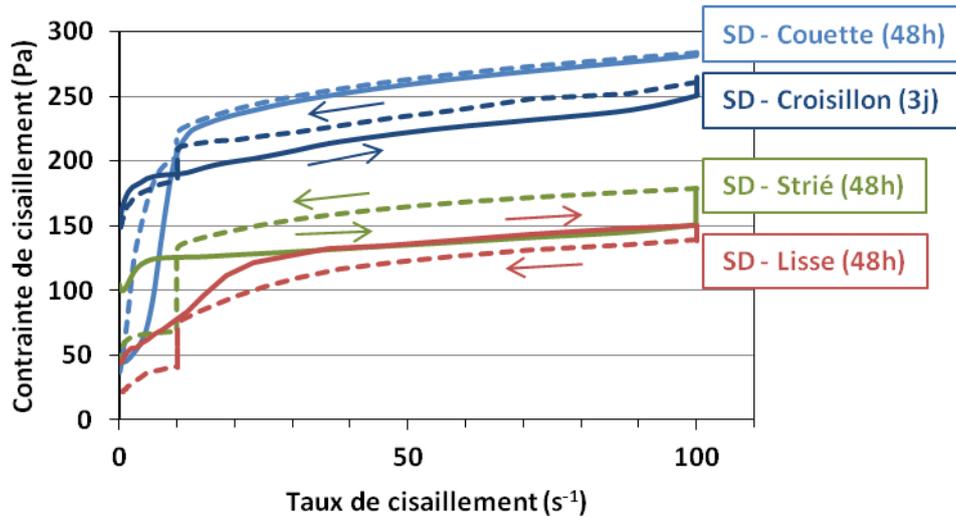


Figure 88 : Courbes d'écoulement obtenues sur la composition SD avec quatre équipages différents. La montée est en trait plein, la descente en pointillés

La gamme de contraintes atteinte avec le croisillon jusqu'à $10 s^{-1}$ est nettement supérieure à celle obtenue avec les autres géométries, et un seuil d'écoulement (ou contrainte seuil, à partir de laquelle le matériau peut s'écouler) nettement plus élevé est observé. Ceci tend à confirmer la problématique de glissement aux parois et le fait que cet équipage permette d'y remédier. Le fait qu'au-dessus de $10 s^{-1}$ la contrainte obtenue en géométrie Couette parvienne à un ordre de grandeur similaire tend d'autre part à indiquer qu'à ces taux de cisaillement plus élevés un entraînement de la pâte a effectivement lieu. Cependant les résultats obtenus avec le croisillon peuvent poser question sur plusieurs points : (i) l'allure de la courbe obtenue paraît quelque peu instable, (ii) une diminution de la contrainte est observée au palier à $10 s^{-1}$, et (iii) la contrainte dans la gamme $10 - 100 s^{-1}$ est légèrement inférieure à celle obtenue en géométrie Couette. Les conditions de préparation moins rigoureuses pour l'essai avec le croisillon peuvent expliquer les points (i) et (iii). En revanche le point (ii) pourrait suggérer que le glissement n'est pas totalement évité. Pour des résultats plus fiables, il aurait fallu que la rugosité de la surface interne du récipient cylindrique soit similaire à celle des particules en suspension, par exemple en collant du papier de verre sur celle-ci (comme le préconise HUANG 2006). Notons que quelle que soit la géométrie employée, un caractère rhéofluidifiant est mis en évidence, à savoir une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement.

La composition SD s'avère ainsi délicate à caractériser du fait de son caractère de fluide pâteux. L'utilisation du croisillon permet cependant de donner une idée plus précise du seuil d'écoulement en limitant le glissement aux parois. L'existence de ce seuil, ainsi que le caractère rhéofluidifiant de la pâte, sont typiques des suspensions et s'expliquent par des effets microstructuraux (MEWIS & WAGNER 2009, BARNES 1997, COUSSOT & PIAU 1994). Au repos, le matériau se structure : les particules s'agrègent pour former des floccs (unités structurales de taille supérieure à celle des particules), qui à leur tour peuvent mener à la formation d'un réseau continu de particules solides. La contrainte seuil traduit alors la force du réseau créé. Lorsque le cisaillement est suffisant, le matériau est progressivement déstructuré et peut s'écouler. Sous cisaillement, les floccs sont en constante déstructuration/restructuration (cf. Figure 89), et leur taille moyenne dépend donc de cet équilibre dynamique. Le caractère rhéofluidifiant est alors lié à la diminution de la taille moyenne des floccs à mesure que l'intensité du cisaillement augmente ; ceux-ci renfermant une fraction du fluide suspendant, leur rupture mène à une diminution du volume effectif de matière solide, et donc à une diminution de viscosité (QUEMADA 1998).

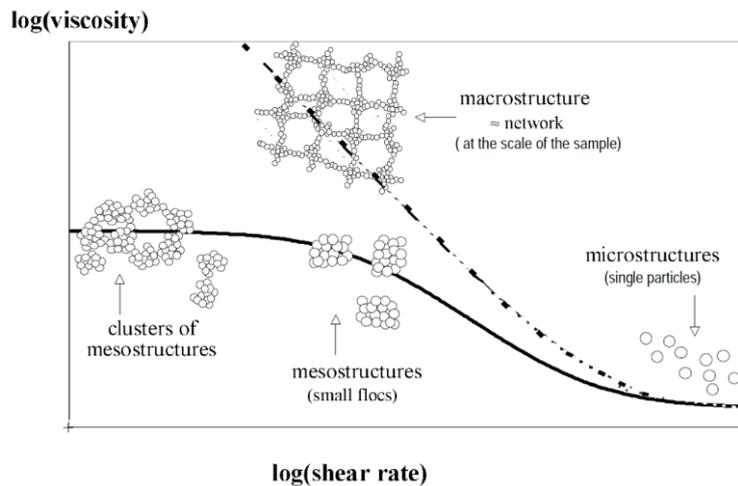


Figure 89 : Illustration des phénomènes structuraux à l'origine du comportement rhéofluidifiant, avec une viscosité finie et infinie à cisaillement nul, respectivement. A mesure que le taux de cisaillement augmente, la taille des floes diminue, libérant une quantité de plus en plus grande de fluide suspendant piégé à l'intérieur (QUEMADA 1998)

Ce phénomène de déstructuration sous cisaillement n'est cependant pas instantané et induit un temps de stabilisation plus ou moins long. Ceci constitue le phénomène de *thixotropie* : la viscosité du matériau diminue au cours du temps lorsqu'il est soumis à un taux de cisaillement constant ou à une contrainte constante (on parle de *rajeunissement* du produit). Ce phénomène est réversible ce qui donne lieu à une augmentation de viscosité au cours du temps au repos (ou sous un cisaillement plus faible) ; on parle de *vieillissement*. Dans le cas de la suspension *SD*, les évolutions de contrainte au palier de 100 s^{-1} sont variables suivant les géométries. Elles ont tendance à diminuer lors du palier à 10 s^{-1} , alors qu'on attendrait le comportement inverse (*vieillissement*). Il nous semble que ces évolutions sont en grande partie entachées de biais expérimentaux notamment dus aux problèmes de glissement aux parois.

Dans la suite de l'exposé, nous rapporterons les résultats obtenus avec le croisillon pour *SD* et la géométrie Couette pour *AD*, *AD76* et *Alg*. Les compositions *AD76* et *Alg* n'ont pu être testées qu'au bout de 4 et 6 jours respectivement. Pour la composition *AD*, nous avons choisi d'indiquer les résultats obtenus à 48h, temps le plus proche disponible pour comparer les résultats de façon la plus pertinente possible.

1.1.2. Comparaison des quatre compositions

La Figure 90 montre les courbes d'écoulement obtenues pour les quatre compositions étudiées. Rappelons que les discontinuités observées à 10 s^{-1} correspondent au palier à ce taux de cisaillement effectué durant la rampe descendante. Le graphe de droite permet de visualiser l'évolution de la viscosité (sur la rampe descendante).

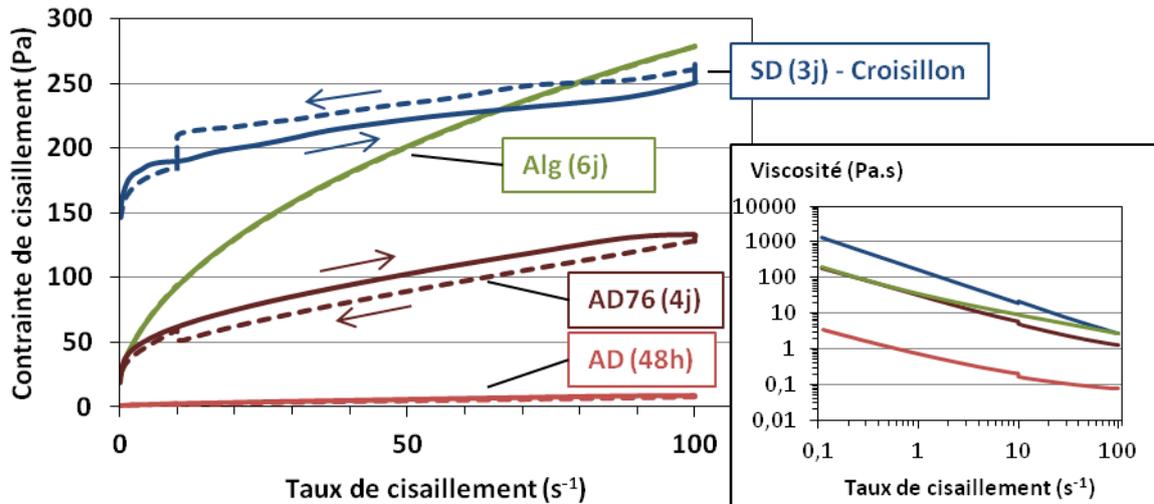


Figure 90 : Courbes d'écoulement obtenues sur les quatre compositions. *SD* est testée en géométrie croisillon, les trois autres en Couette. La montée est en trait plein, la descente en pointillés. Le graphe de droite représente l'évolution de la viscosité lors de la rampe descendante

Les quatre compositions présentent un comportement rhéofluidifiant à seuil. Les compositions **AD76** (et **AD** dans une moindre mesure) montrent également un comportement thixotrope, typique des suspensions pouvant présenter de la floculation. Ce phénomène serait possiblement observé sur **SD** si nous avions complètement évité les phénomènes de glissement.

Le comportement rhéofluidifiant à seuil peut être modélisé par le modèle de Herschel-Bulkley, permettant d'obtenir une bonne estimation de la contrainte seuil. La relation d'Herschel-Bulkley est la suivante :

$$\tau = \tau_c + k \cdot \dot{\gamma}^n$$

où τ_c est la contrainte seuil (en Pa), k la consistance d'Herschel-Bulkley (en Pa.sⁿ) et n l'indice d'écoulement. Les ajustements ont été réalisés sur la rampe descendante de la phase de précisaillement des courbes d'écoulement ; la rampe descendante de l'essai proprement dit contient en effet le palier à 10 s⁻¹ qui occasionne une discontinuité. Nous avons ainsi quantifié les paramètres du modèle Herschel-Bulkley pour les quatre compositions. La Figure 91 montre les ajustements obtenus dans ces quatre cas.

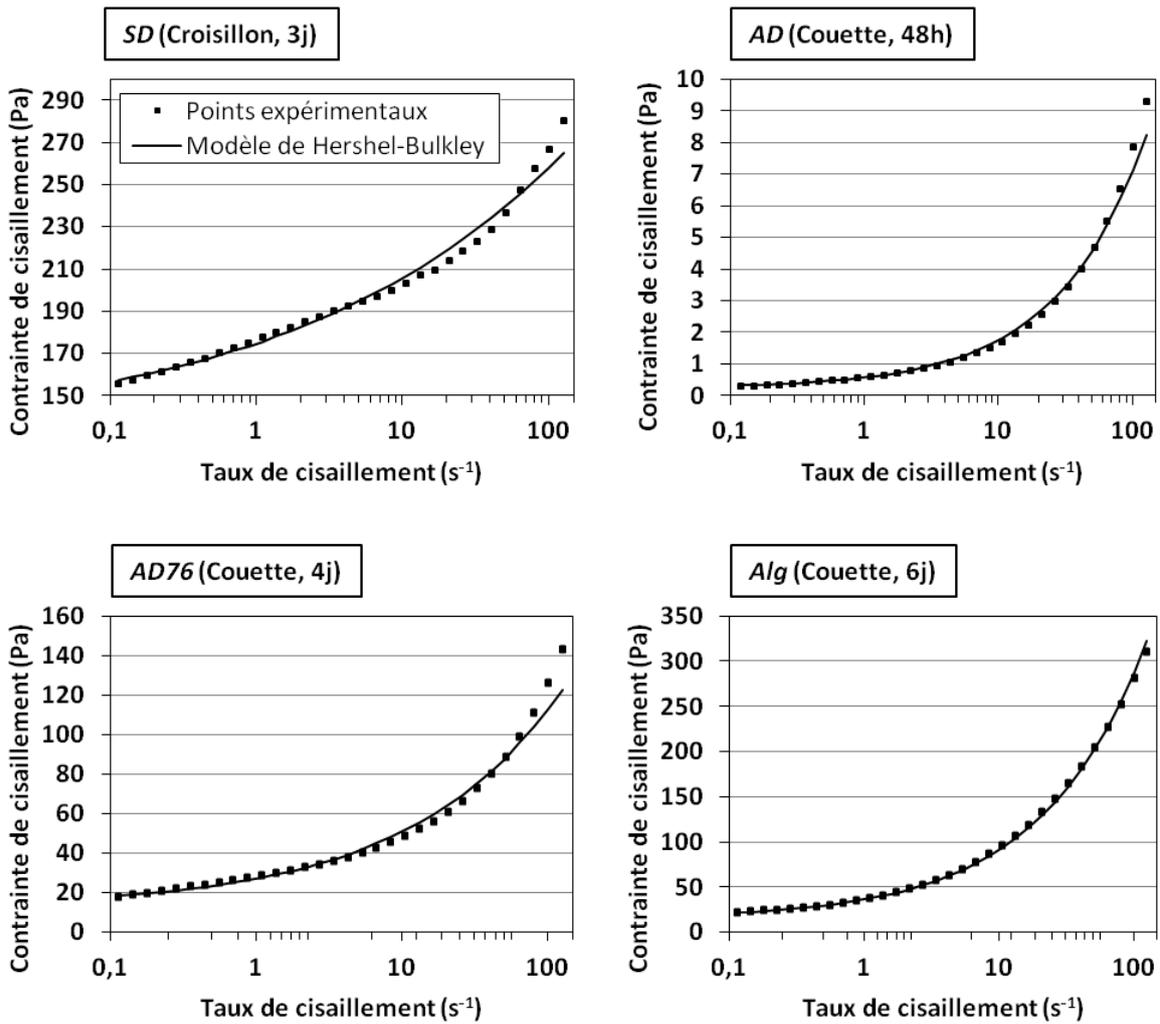


Figure 91 : Ajustement du modèle de Herschel-Bulkley aux quatre compositions réalisées

L'ajustement est dans tous les cas très proche de la courbe expérimentale aux faibles taux de cisaillement, mais a tendance à diverger pour les taux de cisaillement plus élevés. Un excellent ajustement est obtenu pour la composition *Alg*, tandis qu'il s'avère approximatif pour *SD*. Une bonne estimation du seuil d'écoulement peut être obtenue dans chaque cas. Il s'agit d'un seuil d'écoulement dynamique, obtenu alors que le matériau est dans un état déstructuré (par opposition à un seuil d'écoulement statique relatif à la mise en écoulement d'un matériau après un certain temps de repos lui permettant de se restructurer au moins partiellement). Le Tableau 39 synthétise les valeurs obtenues pour les différents paramètres du modèle ainsi que le coefficient de détermination correspondant.

Composition	τ_c (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	R ²
<i>SD</i>	130	44,7	0,23	0,9917
<i>AD</i>	0,23	0,34	0,65	0,9983
<i>AD76</i>	12,5	14,6	0,42	0,9930
<i>Alg</i>	15,0	21,4	0,55	0,9996

Tableau 39 : Paramètres de Herschel-Bulkley et coefficient de détermination obtenus pour les ajustements réalisés

L'indice d'écoulement n est toujours inférieur à 1, traduisant le comportement rhéofluidifiant observé pour les quatre compositions. Les contraintes seuils dynamiques déterminées mettent en exergue l'influence du dispersant et de l'alginate sur le comportement du liant.

Les valeurs de seuil d'écoulement estimées avec le modèle de Herschel-Bulkley, ainsi que les valeurs de viscosité à 10 et 100 s^{-1} obtenues en fin de palier (d'après les courbes d'écoulement en Figure 90), sont indiquées dans le Tableau 40 pour chaque composition.

Composition	τ_c (Pa)	Viscosité apparente	
		$\eta(100 s^{-1})$ (Pa.s)	$\eta(10 s^{-1})$ (Pa.s)
<i>SD</i>	130	2,8	20,3
<i>AD</i>	0,23	0,08	0,2
<i>AD76</i>	12,5	1,3	6,0
<i>Alg</i>	15,0	2,8	9,5

Tableau 40 : Valeurs de contrainte seuil (obtenue en ajustant le modèle d'Herschel-Bulkley) ainsi que des viscosités à 10 et 100 s^{-1} des quatre compositions réalisées

Les données du tableau et des courbes d'écoulement permettent de détailler l'évolution du comportement rhéologique de la suspension en fonction des additifs présents :

- 1) L'effet d'un ajout de dispersant (à 1,63 %s/s) à une suspension de 66,7 %wt de FAC est visible en comparant les compositions *SD* et *AD*. La présence de HMP induit une baisse drastique de la viscosité et de la contrainte seuil du matériau. Ceci rend compte de l'efficacité du dispersant, qui permet de réduire les interactions interparticulaires attractives et donc les phénomènes de floculation et de structuration au repos.
- 2) La composition *AD76* contient quant à elle une plus grande quantité de FAC (76 %wt), toujours accompagnée de 1,63 %s/s de dispersant. La viscosité et la contrainte seuil sont alors intermédiaires aux deux compositions précédentes. Par rapport à *AD*, la fraction volumique plus élevée en FAC donne logiquement lieu à une augmentation de viscosité. La diminution de la distance interparticulaire moyenne conduit par ailleurs à des phénomènes de floculation de nouveau plus importants ; le seuil est ainsi augmenté, bien qu'il reste toujours moindre que dans le cas de *SD*. Ceci induit également un phénomène de thixotropie bien visible : le cisaillement à 100 s^{-1} déstructure le matériau, faisant chuter sa viscosité, tandis que durant le palier à 10 s^{-1} l'augmentation de viscosité peut être attribuée à une restructuration.
- 3) Le comportement observé est par contre sensiblement différent en présence de 12 g/l d'alginate (*Alg*) ; le seuil est alors de même ordre de grandeur¹⁹ que pour *AD76* mais la contrainte (donc la viscosité) à 100 s^{-1} est bien supérieure, rejoignant celle de *SD*. De plus, aucune thixotropie n'est observée, les réponses des rampes ascendantes et descendantes étant superposées. Dans la mesure où la fraction volumique est ici la même que pour *AD* (ainsi que le taux de HMP), ceci traduit un impact important de l'alginate sur la rhéologie du produit. Puisque la fraction volumique n'est pas augmentée, le seuil découlerait ici des interactions polymère-polymère (enchevêtrements²⁰ des chaînes) et de possibles interactions polymère-FAC. L'augmentation importante de viscosité provient quant à elle de

¹⁹ La géométrie Couette est susceptible de présenter un léger glissement aux faibles taux de cisaillement. Le plan strié indique une contrainte seuil un peu plus élevée pour la composition *Alg*, autour de 25 Pa.

²⁰ Nous rappelons que la concentration du polymère utilisée ici (12 g/l) est en effet bien plus élevée que la concentration critique de recouvrement C^* marquant le passage à un système semi-dilué (cf. chapitre III), où des enchevêtrements entre les chaînes polymère apparaissent.

la hausse drastique de viscosité du fluide suspendant²¹ (cf. chapitre III – partie III). La rhéofluidification moindre que pour **AD76** marque également l'influence de l'alginate sur celle-ci. Elle n'est plus seulement régie par les phénomènes de structuration/déstructuration des floccs, mais également par l'alignement progressif des chaînes polymère dans le sens du cisaillement à mesure que celui-ci s'intensifie. L'absence de thixotropie marque par ailleurs le faible effet des phénomènes de floculation par rapport à la forte hausse de viscosité du fluide suspendant.

1.2) Effet du HMP et de l'alginate sur les propriétés dynamiques du liant

Les temps de malaxage auxquels les échantillons ont été prélevés sont les mêmes que précédemment, sauf pour **AD** qui n'a pu être testé qu'à 24h. Tous les essais sont menés en géométrie croisillon. Avant de verser l'échantillon dans le godet du rhéomètre, il est mélangé manuellement à l'aide d'une spatule pendant une quinzaine de secondes. Les essais dynamiques sont alors réalisés avec la séquence suivante, lancée 5 min après la mise en place :

- suivi durant 4h à fréquence et amplitude de déformation constantes ($f = 1$ Hz et $\gamma = 0,01$ %) ;
- balayage en fréquence de 0,01 à 100 Hz ($\gamma = 0,01$ %) ;
- balayage en amplitude de déformation de 0,001 à 10 % ($f = 1$ Hz).

Les paramètres du suivi temporel ont été choisis de sorte à se trouver dans la zone linéaire viscoélastique des suspensions gélifiées (ceci sera présenté dans la section dédiée). La Figure 92 présente les évolutions de G' et de G'' au cours des quatre heures de suivi.

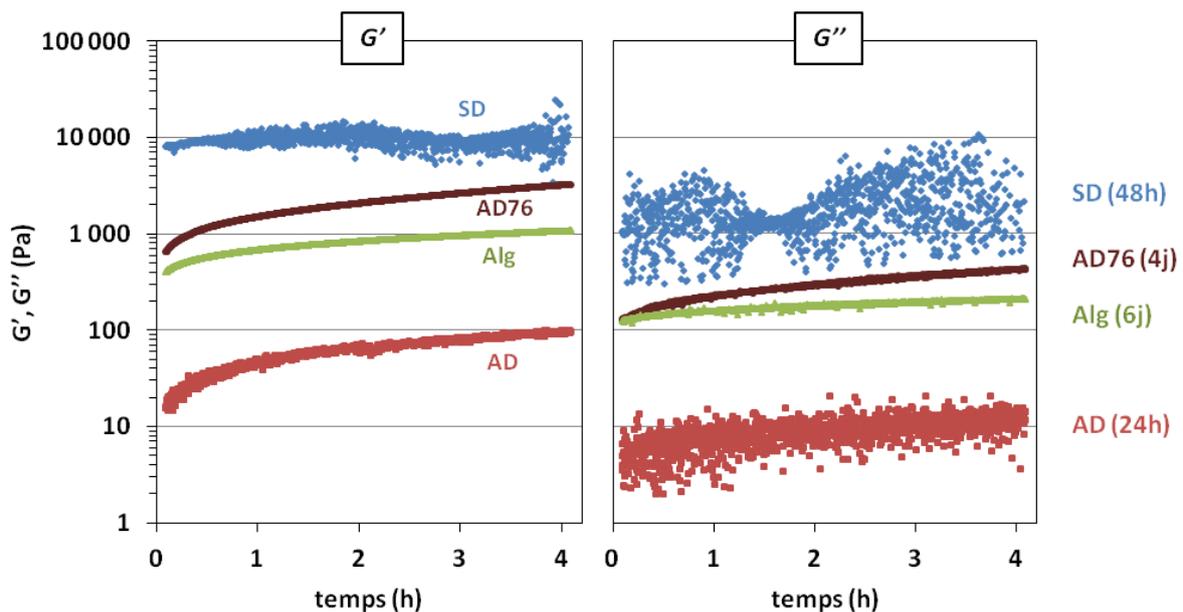


Figure 92 : Suivi temporel des modules dynamiques G' et G'' des quatre suspensions réalisées ($f = 1$ Hz et $\dot{\gamma} = 0,01$ %)

Une première remarque importante concerne l'aspect très bruité des suivis concernant **SD** et **AD**. Dans le cas de **AD**, ceci est dû au couple mesuré par l'appareil qui est proche de sa limite de détection (10^{-7} N.m). Concernant **SD**, il apparaît que l'amplitude de déformation imposée par l'appareil est bruitée de la même façon que le module G' ; la consistance pâteuse de ce produit semble ainsi rendre difficiles les mesures oscillatoires, en tout cas pour les valeurs de fréquence et de déformation imposées. Dans tous les cas, les valeurs des modules augmentent au cours du temps, et G' est toujours bien supérieur à G'' ; les produits montrent ainsi une prédominance

²¹ Une solution d'alginate **HV** à 10 g/l a une viscosité à 100 s^{-1} de 0,26 Pa.s (cf. chapitre III), contre 0,08 Pa.s pour la composition **AD** (FAC 67 %wt + HMP 1,63 %s/s).

élastique aux faibles déformations. Ceci indique que toutes les compositions présentent une structuration au repos, ce qui est caractéristique des suspensions concentrées comme indiqué précédemment. **OVARLEZ & COUSSOT 2007** étudient ce phénomène sur une suspension de bentonite. Après une étape de déstructuration (précisaillement), ils enregistrent l'évolution des paramètres G' et G'' alors qu'une faible contrainte de cisaillement (en mode continu) y est superposée. Ils montrent que pour des contraintes inférieures à une contrainte seuil, le cisaillement s'arrête progressivement. Lors de cette phase, le module G' initialement bien inférieur à G'' (traduisant un régime liquide) augmente en continu pour finalement croiser G'' à l'arrêt de l'écoulement, et marquer le début du régime solide²² (la viscosité devenant infinie et l'écoulement se stoppant). Le module G' continue alors d'augmenter et tend vers une stabilisation au cours du temps. C'est ce dernier phénomène que nous observons directement ici.

En s'intéressant aux différences de modules G' entre les quatre compositions, on retrouve la même tendance que pour les contraintes seuils obtenues sur les courbes d'écoulement avec l'ajustement de Herschel-Bulkley. La composition **SD** présente en effet le module G' le plus élevé, et un ajout de HMP (composition **AD**) le réduit de deux décades, indiquant une structuration bien moindre. Ceci traduit là encore l'action du dispersant, permettant d'augmenter les forces de répulsion entre particules. Les compositions **AD76** et **Alg** présentent de nouveau un comportement intermédiaire. Le fait que **AD76** présente un module G' bien supérieur à **AD** s'explique par la densité de particules beaucoup plus élevée, ce qui augmente leurs interactions et donne lieu à une structuration intermédiaire. Dans le cas de **Alg**, le module G' est initialement proche de **AD76** (respectivement 400 et 600 Pa), tout comme l'était la contrainte seuil²³. L'augmentation de G' au cours des 4h de test est cependant beaucoup moins marquée pour **Alg** (respectivement 1100 et 3300 Pa). Ainsi, la présence d'alginate mène à un module G' bien supérieur à celui de **AD**, ce qui témoigne d'une structuration accrue sûrement due aux enchevêtrements des chaînes d'alginate peut-être accompagnés d'interactions avec les FAC. Cette structuration est cependant moindre que celle observée en augmentant la fraction volumique de particules (cas de **AD76**).

Au bout de 4h, un balayage en fréquence et un balayage en amplitude sont effectués. Le module G'' est toujours inférieur à G' , et la Figure 93 montre ainsi seulement l'évolution du module G' .

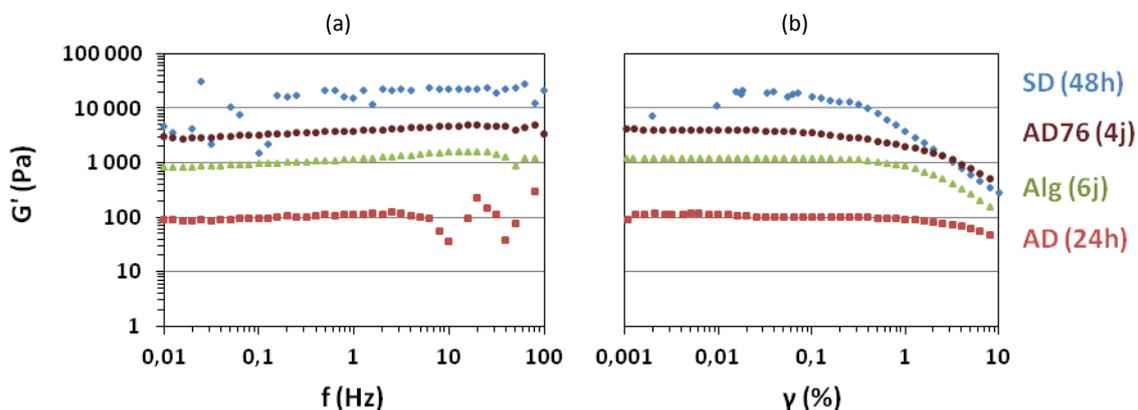


Figure 93 : Balayages (a) en fréquence et en (b) amplitude de déformation réalisés au bout des 4h de suivi sur les quatre compositions

²² Cette transition liquide-solide ne reflète que l'existence d'une contrainte seuil modérée au-delà de laquelle l'écoulement a lieu. Elle est différente de la transition conférée par la gélification de l'alginate, qui macroscopiquement donne un matériau solide et non plus un fluide à seuil.

²³ Rappelons que la contrainte seuil obtenue en géométrie Couette pouvait être entachée d'un léger glissement ; nous avons alors précisé que le plan strié indiquait quant à lui un seuil un peu plus élevé pour la composition **Alg** que pour **AD76** (25 contre 13 Pa), rejoignant le module G' un peu plus élevé pour cette dernière.

Les balayages en amplitude mettent en évidence la zone linéaire viscoélastique à 1 Hz des suspensions. La déformation de 0,01 % imposée durant le suivi de 4h permet bien de se situer dans cette zone. Cependant le produit *SD* montre un signal très bruité entre 0,001 et 0,1 %. Ceci explique le signal bruité obtenu durant le suivi de 4h, la déformation imposée étant de 0,01 %. Les balayages en fréquence montrent quant à eux que le module G' est stable sur l'intervalle considéré. Le comportement de type gel est ainsi valable aux temps longs, aucun phénomène de relaxation n'étant remarqué.

2) Développement d'une méthode de suivi de gélification

2.1) Suivi du module G' : suivi de la gélification

L'objet de cette section est de présenter les tentatives de suivi de gélification réalisées en rhéologie dynamique, à l'aide d'une géométrie croisillon. Ces essais consistent comme précédemment à suivre l'évolution des modules G' et G'' au cours du temps, sur des suspensions contenant cette fois le GDL en plus du HMP et de l'alginate. Ce type de test préserve l'intégrité du gel en cours de formation, et permet de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques dans le temps. Cette méthode est notamment utilisée par [DONG ET AL. 2009](#) et [MAO ET AL. 2009](#) dans le cadre de leurs travaux sur le *Gelcasting* de suspensions d'alumine ou de SiC à l'aide de résine époxy. Ceci leur permet de comparer le temps d'ouvrabilité (marqué par une augmentation abrupte du module G') et l'ampleur de gélification (valeur de stabilisation de G' en fin de gélification) de différentes formulations.

Les conditions de suivi choisies sont les mêmes que précédemment, pour se trouver dans la zone linéaire viscoélastique des gels formés : $f = 1$ Hz et $\gamma = 0,01$ %. Des suspensions à 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate ont été réalisées, contenant des quantités variables de HMP et de GDL. Les compositions sont nommées par la suite sous la forme « $Hx-Gy$ », x indiquant le taux de HMP utilisé (en %s/s) et y le taux de GDL (en mM). Par exemple la composition optimale du plan d'expériences contenant 1,63 %s/s de HMP et 200 mM de GDL sera écrite *H1,63-G200*. Nous commencerons par une série de tests à taux de GDL fixe (200 mM), puis une deuxième à taux de HMP donné (1 %s/s). Rappelons que la suspension de référence non gélifiée ne contenant pas de GDL (composition *Alg* étudiée précédemment) présentait un module G'' déjà plus élevé que le module G' , et qu'il en est ainsi de même pour tous les suivis réalisés en présence de GDL. Ceci ne permettra donc pas de définir un temps de gélification par croisement de ces deux modules par exemple. G'' ne sera ainsi pas indiqué sur les graphes qui suivent.

Les suspensions mères (sans GDL) sont préparées au moins 24h à l'avance. Dans tous les cas le temps initial des suivis correspond au moment de l'ajout de GDL. Le produit est mélangé à la spatule durant 3 min puis l'essai commence 2 min après (à $t = 5$ min depuis l'ajout de GDL).

2.1.1. Série GDL 200 mM

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série à taux de GDL fixé à 200 mM. Nous avons alors comparé les réponses obtenues avec différents taux de HMP : 1, 1,63 et 2 %s/s. La composition *H2-G200* a été réalisée deux fois pour évaluer la reproductibilité des résultats. Les résultats des suivis sont présentés en Figure 94.

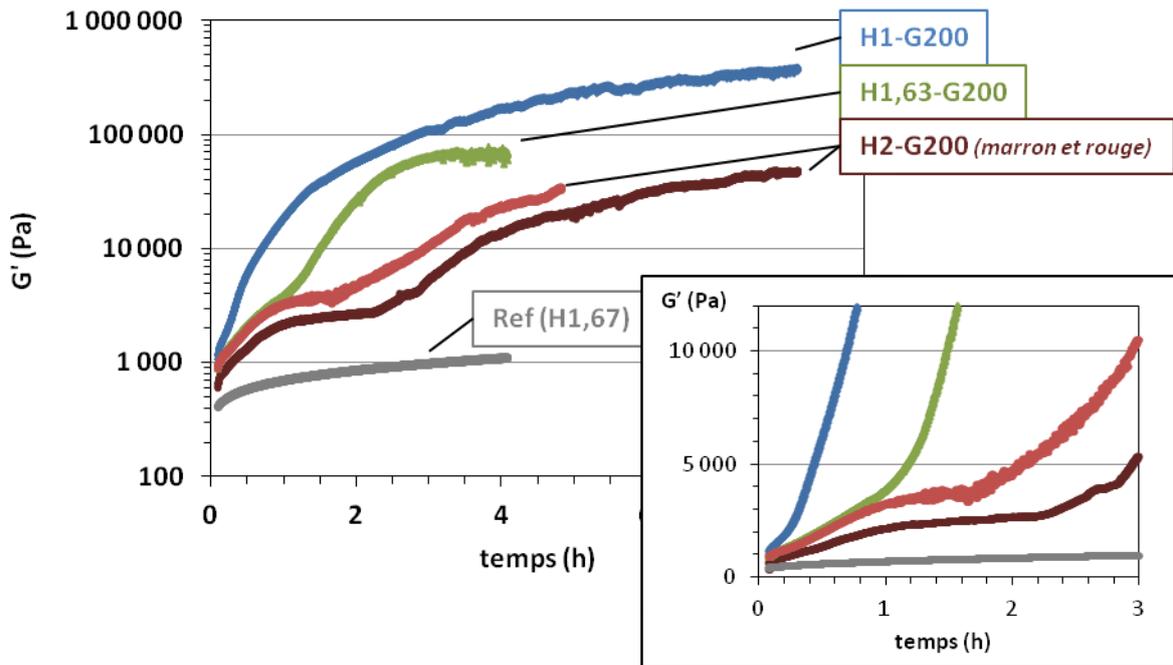


Figure 94 : Suivi du module G' au cours du temps sur des suspensions à 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate. Série à 200 mM de GDL

Les modules G' montrent tous une augmentation marquée dans le temps en comparaison de la composition de référence ne contenant pas de GDL (correspondant à la composition **Alg** précédente). Le phénomène de gélification est donc bien mis en évidence. Cette augmentation est d'autant plus rapide et importante que le taux de HMP est faible. Ce dernier étant un séquestrant efficace des ions calcium, il contrebalance la libération de Ca^{2+} provoquée par le GDL. A taux de GDL équivalent, une augmentation du taux de HMP mène donc logiquement à une gélification moins rapide et moins forte. Les deux tests *H2-G200* suivent une évolution similaire, mais ne sont pas superposés ; la reproductibilité semble ici assez approximative. De plus, notons que les cas extrêmes (HMP 1 %s/s et 2 %s/s) montrent une tendance d'augmentation de G' toujours continue à 8h, alors que le *H1,63-G200* semble être stabilisé en 4h (et montrant un certain bruit). La comparaison des rigidités obtenues après plusieurs heures pourrait donc être biaisée ; un phénomène de glissement est suspecté, les parois du godet étant lisses. De plus le phénomène d'expansion volumique (cf. Figure 95), déjà souligné en partie I de ce chapitre, pourrait également interférer avec les mesures. La force normale, enregistrée sur la géométrie supérieure (mobile) au cours du temps, indique que le croisillon est bien soumis à une force de compression croissante à partir de 30 min à 1h, pour atteindre jusqu'à 10 à 30 N en quelques heures. Lors des suivis sur les quatre suspensions ne contenant pas de GDL (dans la section précédente), la force normale variait tout au plus de quelques dixièmes de Newton. Tous ces éléments suggèrent que la valeur du module G' semble de moins en moins représentative de l'état réel du matériau au cours du temps, ce qui compromet l'utilisation de ce test pour la comparaison des rigidités de différentes formulations.



Figure 95 : Illustration de l'expansion volumique observée en fin de suivi

Nous avons voulu estimer un temps d'ouvrabilité à partir de ces courbes. Les compositions avec 1,63 %s/s et 2 %s/s de HMP présentent toutes deux une augmentation initiale modérée de G' jusqu'à environ 3000 Pa (et qui tend à se stabiliser pour *H2-G200*) suivie d'un changement de pente après lequel l'augmentation s'accroît nettement. Ce changement de pente marque ainsi le début d'un phénomène de gélification beaucoup plus intense donnant lieu à une forte structuration du matériau, ce qui peut constituer un critère pour l'obtention d'un temps d'ouvrabilité. L'incrustation

de la Figure 94 présente les mêmes courbes en échelle linéaire et en zoomant dans la zone des changements de pente. Le changement de pente est moins marqué pour H1-G200 et semble intervenir dans les premières minutes. Les temps d'ouvrabilité estimés à partir du changement de pente sont les suivants :

Composition	H1-G200	H1,63-G200	H2-G200	
Changement de pente	15'	1h	1h 40' (#1)	2h 10' (#2)

Tableau 41 : Temps d'ouvrabilité estimé à partir du changement de pente pour les différentes compositions (série GDL 200 mM)

Notons que ces temps sont très approximatifs et correspondent au début de changement de pente des courbes, qui n'est pas nettement marqué. Les deux essais H2-G200 montrent à ce propos une variabilité conséquente, le second essai présentant un temps d'ouvrabilité 30% plus élevé que le premier (130 et 100 min respectivement).

2.1.2. Série HMP 1 %s/s

Afin d'évaluer l'effet du GDL, nous avons réalisé une seconde série à taux de HMP constant, fixé à 1 %s/s. Les différents taux de GDL ajoutés ont été de 100, 200 et 500 mM. La composition H1-G200 a été réalisée trois fois pour évaluer la reproductibilité des résultats. Les résultats des suivis sont présentés en Figure 96.

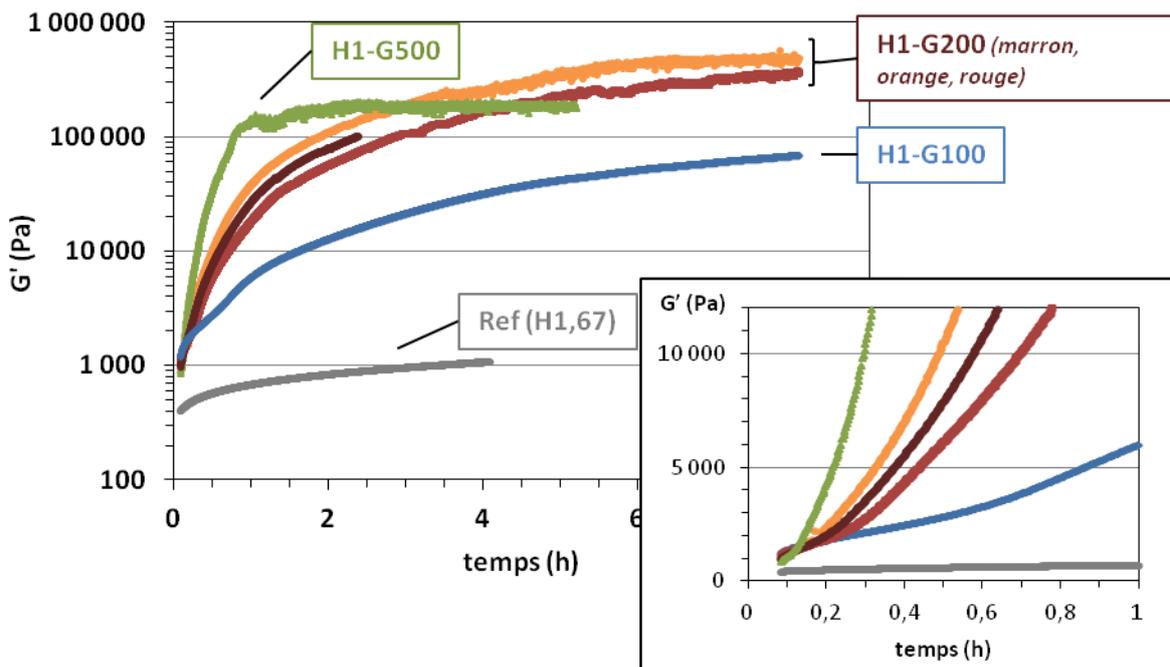


Figure 96 : Suivi du module G' au cours du temps sur des suspensions à 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate. Série à 1 %s/s de HMP

De la même façon que précédemment, l'évolution des modules G' suit une augmentation marquée par rapport au cas de référence sans GDL. Cette augmentation est d'autant plus rapide que le taux de GDL est élevé. Un taux de GDL plus élevé augmentant la quantité de Ca^{2+} libéré, ce résultat paraît encore une fois logique. Cependant on s'attendrait également à obtenir un module G' plus élevé aux temps longs ; si l'augmentation de 100 à 200 mM montre bien cette tendance, un ajout de 500 mM donne un plateau plus faible que dans le cas de 200 mM (où G' continue d'augmenter après 8h). Ceci pose de nouveau question quant à un éventuel glissement, qui pourrait biaiser certaines mesures.

Nous reviendrons sur ce point dans la sous-partie suivante. De la même façon que précédemment, nous avons relevé les temps correspondant aux changements de pente :

Composition	H1-G100	H1-G200			H1-G500
Changement de pente	35'	10' (#1)	13' (#2)	15' (#3)	7'

Tableau 42 : Temps d'ouvrabilité estimé à partir du changement de pente pour les différentes compositions (série HMP 1 %s/s)

Un taux de HMP de 1 %s/s mène ainsi à des temps d'ouvrabilité assez courts, qui ne sont pas appropriés au domaine de la construction où on attend un temps minimum d'environ une heure. Les suivis de module de conservation permettent ainsi de donner une idée approximative du temps d'ouvrabilité de différentes formulations. Concernant les valeurs de modules après plusieurs heures, nous avons réalisé d'autres essais sur la composition *H1-G500* avec un godet de diamètre plus important (« grand godet », défini en chapitre II), afin de déterminer si une surface de contact plus grande pouvait le limiter. Aucune amélioration visible n'a été obtenue, le module G' restant inférieur à *H1-G200*. Nous avons alors essayé de réitérer le test après avoir recouvert la paroi du grand godet de billes de verre à l'aide de colle Araldite.

2.1.3. Essai avec le grand godet recouvert de billes

Afin de vérifier si le glissement est effectivement à l'origine des résultats inattendus observés précédemment, nous avons réalisé un nouvel essai sur la composition *H1-G500* avec un grand godet muni de billes collées sur sa surface intérieure. Le résultat obtenu est tracé sur la Figure 97 et comparé avec les résultats précédents.

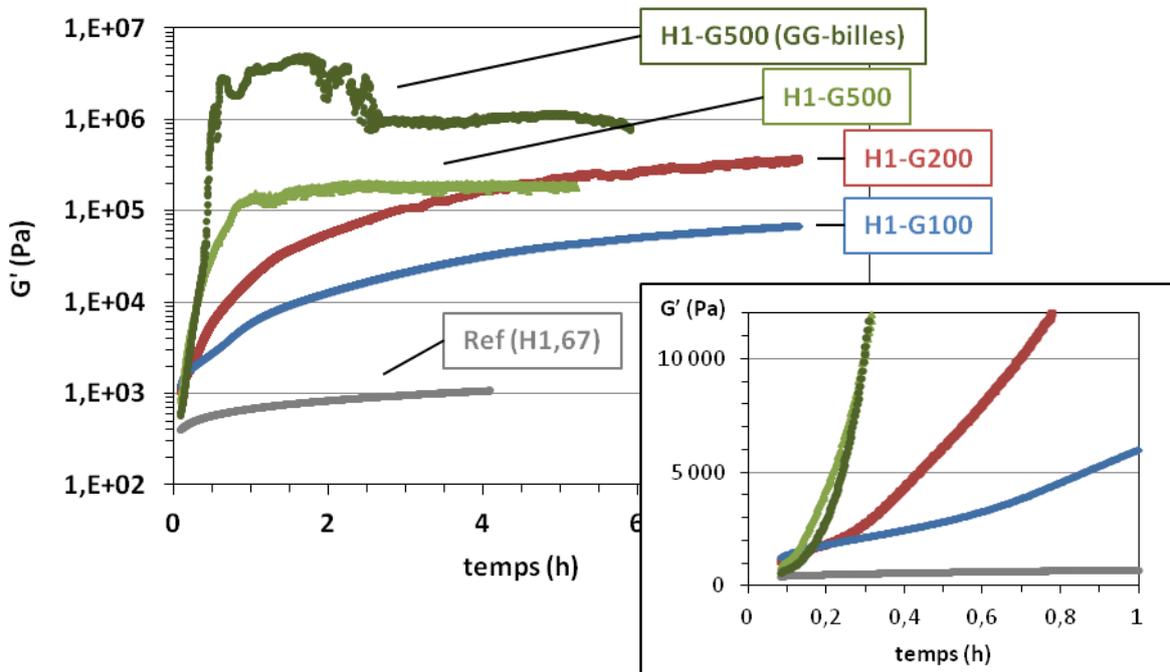


Figure 97 : Effet de l'utilisation du grand godet avec billes ("GG-billes") sur le suivi du module G' au cours du temps sur des suspensions à 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate. Série à 1 %s/s de HMP

Le changement de pente est observé pour un temps similaire à celui obtenu avec le petit godet sans billes. Cependant le module G' augmente beaucoup plus durant la première heure, et devient supérieur à *H1-G200*. Par contre de fortes instabilités sont observées et le module diminue après 2h, mais reste supérieur à *H1-G200*. L'intérêt d'augmenter la rugosité de la surface semble ici confirmé,

même si de fortes irrégularités sont toujours observées. Le phénomène d'expansion volumique que nous avons rappelé précédemment participe probablement à ces instabilités.

La plus-value espérée de la méthode en mode dynamique était de pouvoir suivre précisément le phénomène de gélification, en plus d'accéder à un temps d'ouvrabilité. Or nous avons vu que plusieurs difficultés expérimentales (glissement, expansion volumique du matériau) compromettent cela, même en essayant d'utiliser un grand godet tapissé de billes. De plus la détermination d'un temps d'ouvrabilité s'avère approximative, les changements de pente n'étant pas nettement marqués. Nous avons donc testé une autre méthode d'estimation, grâce à des suivis en mode continu que nous présentons ci-dessous.

2.2) Suivi de la viscosité : estimation du temps d'ouvrabilité

Nous présentons ici l'utilisation d'une autre méthode d'estimation du temps d'ouvrabilité, basée sur le suivi de la viscosité en rhéologie continue. L'idée est de suivre l'évolution de la réponse en contrainte (ou en viscosité, qui lui est proportionnelle) dans le temps, à taux de cisaillement constant. Puisque l'échantillon est sous cisaillement continu, ceci pourrait notamment favoriser l'élimination continue du CO_2 libéré lors de la dissolution du CaCO_3 et limiter l'expansion volumique. Cependant, puisque nous déstructurons le matériau en continu, cette méthode ne permet pas de suivre le phénomène de gélification, mais simplement de suivre l'évolution de la viscosité et de détecter un éventuel changement de pente. Nous présentons ici les premiers suivis effectués sur une composition gélifiante donnée, afin de déterminer l'effet du taux de cisaillement imposé et de la géométrie employée. Puis un essai est mené directement sur le malaxeur Heidolph, qui permet d'enregistrer le couple (proportionnel à une contrainte de cisaillement), afin de pouvoir relier son évolution au cours du temps à des observations macroscopiques.

2.2.1. Mise au point sur une composition donnée

Nous étudions ici la faisabilité de ce test sur la composition optimale du plan d'expériences (notée H1,63-G200). Nous avons évalué l'effet du taux de cisaillement et de la géométrie de mesures sur la réponse enregistrée. La Figure 98 présente les suivis obtenus en géométrie plan-plan striée pour trois taux de cisaillement : 1, 10 et 100 s^{-1} . Un pré-cisaillement d'une durée totale d'une minute est réalisé dans tous les cas (à 10, 50, et 140 s^{-1} respectivement). Un mélange de référence sans GDL permet de vérifier la réponse du matériau lorsqu'aucun phénomène de gélification n'est induit.

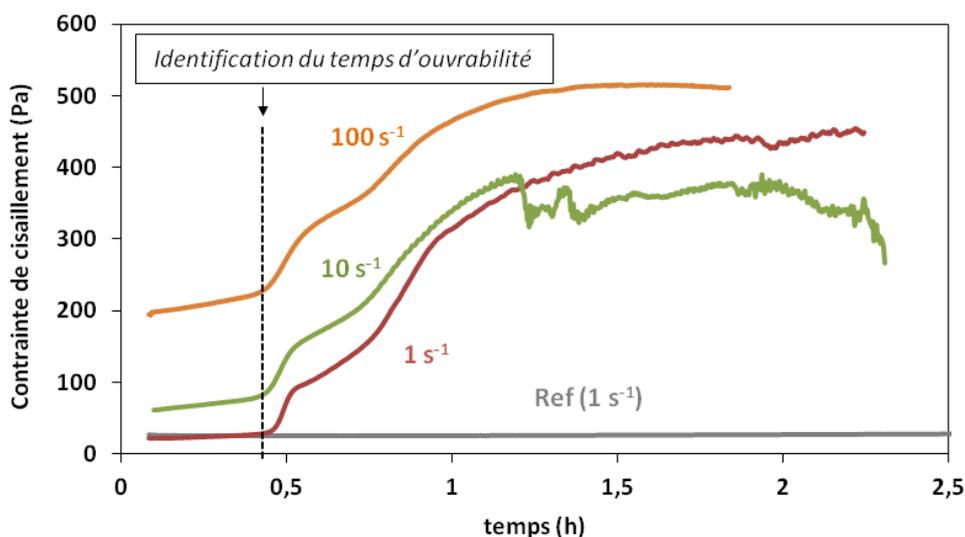


Figure 98 : Suivi de la contrainte de cisaillement en fonction du temps, pour trois taux de cisaillement différents (géométrie plan-plan striée, entrefer 1 mm)

Nous constatons une réponse équivalente pour les trois taux de cisaillement imposés ; la contrainte augmente légèrement durant les 20 premières minutes, puis de façon abrupte autour de 25 min. Quelques minutes après, l'augmentation s'infléchit puis réaccélère pour finalement tendre vers un plateau plus ou moins bruité. La référence sans GDL ne montre quant à elle aucune augmentation visible, indiquant que les évolutions des autres courbes sont bien liées au phénomène de gélification exclusivement. Le début de la première hausse abrupte marque le début d'un épaissement prononcé du matériau et ne dépend pas du taux de cisaillement. Ceci nous semble donc être un critère intéressant pour définir un temps d'ouvrabilité. Les évolutions constatées ensuite ne nous semblent pas liées à des changements de cinétique de gélification, mais plutôt à la déstructuration continue du matériau en cours de gélification.

Dans le but de déterminer précisément un temps d'ouvrabilité, il nous semble plus approprié d'utiliser un taux de cisaillement faible ; à 1 s^{-1} le changement de pente est plus net et permet une détermination plus aisée du temps d'ouvrabilité. Nous avons ensuite vérifié l'influence de la géométrie de mesure. Les résultats sont présentés en Figure 99.

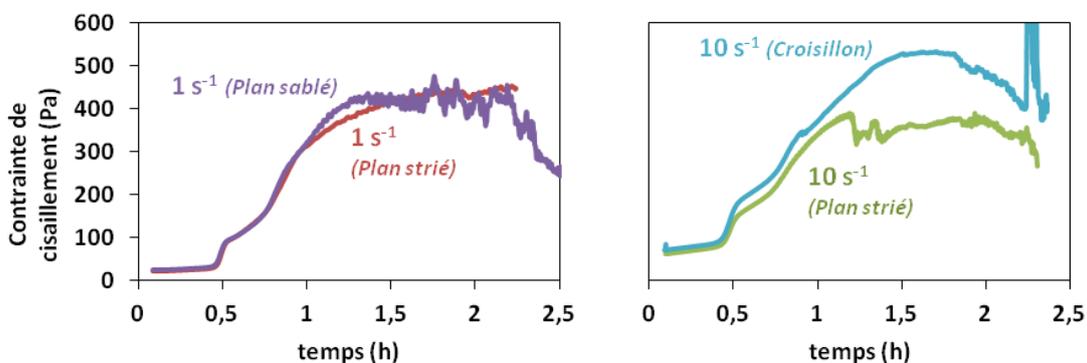


Figure 99 : Suivi de la contrainte de cisaillement en fonction du temps, pour différentes géométries et aux taux de cisaillement indiqués

La géométrie employée n'a que peu d'effet sur le temps à laquelle le premier changement de pente est observé. Pour la suite de l'étude, nous conserverons l'utilisation du plan-plan strié ; celui-ci ne requiert qu'une faible quantité de produit et assure de limiter le glissement dans tous les cas. Le CO_2 dégagé lors de la dissolution de la calcite semble effectivement évacué grâce au cisaillement, car l'augmentation maximum de force normale au cours du temps est de 2 Pa.

Notons que le temps d'ouvrabilité est proche d'une trentaine de minutes sur la composition testée (composition optimale du plan d'expériences). Or il a plutôt été estimé (visuellement) autour de 50 min – 1 heure au cours du plan d'expériences et lors des suivis du module G' abordés dans la sous-partie précédente. Ceci a été confirmé avec le même test de suivi de viscosité sur un nouveau liant de composition identique. Il semblerait donc que la composition qui nous a servi ne soit pas conforme à la formulation théorique ; un taux de HMP plus faible que prévu a par exemple pu donner lieu à ce même temps d'ouvrabilité de 30 min observé sur tous les essais préliminaires. Une très bonne répétabilité est néanmoins obtenue pour les essais réalisés à partir d'une même suspension, et pour lesquels le GDL est ajouté chaque fois indépendamment.

2.2.2. Vérification par suivi du couple du malaxeur

Nous menons ici un essai directement sur le malaxeur Heidolph, qui permet d'enregistrer le couple de malaxage (proportionnel à une contrainte de cisaillement) au cours du temps. L'objectif est, après avoir vérifié que nous obtenons une évolution similaire à celle observée au rhéomètre, de pouvoir observer macroscopiquement l'évolution du matériau gélifiant sous cisaillement.

Pour réaliser cet essai, environ 260 ml d'une suspension de même composition que précédemment est réalisée 24h avant l'ajout de GDL. Le temps zéro du suivi correspond au moment où le GDL est

ajouté. Le mélange est alors homogénéisé sous agitation manuelle, puis l'agitation est de nouveau assurée par le malaxeur (150 tr/min) à $t = 5$ min depuis l'ajout de GDL, et l'enregistrement du couple est alors lancé. La Figure 100 (a) montre le couple enregistré (en bleu) et le compare à un suivi effectué sur le même liant au rhéomètre Kinexus (plan strié, 1 s^{-1}). La Figure 100 (b) montre le même graphe en moyennant les points de mesure obtenus au malaxeur.

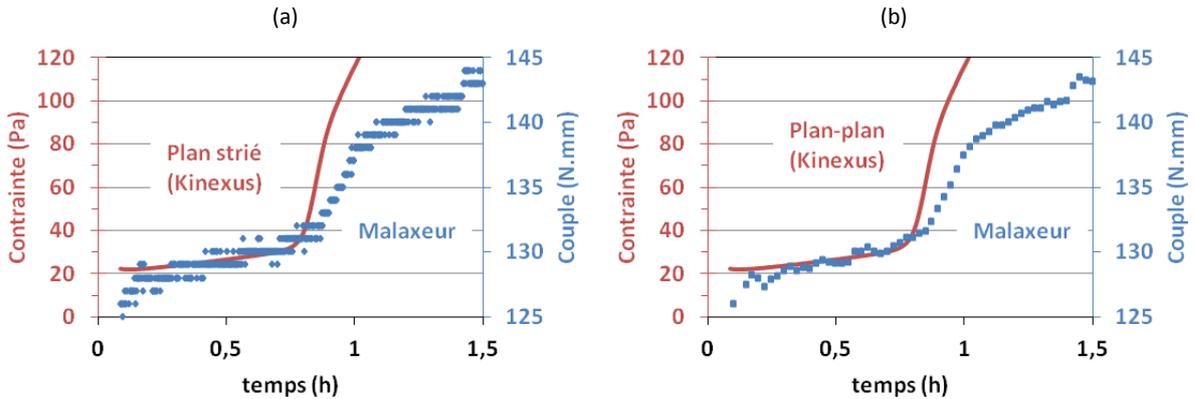


Figure 100 : (a) Comparaison du suivi du couple du malaxeur avec le suivi de contrainte en plan strié (sur rhéomètre), dans la zone du premier changement de pente. (b) Même comparaison en moyennant les points obtenus pour le couple du malaxeur

L'évolution des deux signaux est similaire, et on détermine un temps d'ouvrabilité d'une cinquantaine de minutes au malaxeur comme au rhéomètre. Le couple du malaxeur n'est cependant enregistré qu'à 1 N.mm près et le signal oscille continuellement entre deux valeurs ; le moyennage effectué permet de visualiser plus clairement le changement de pente. La variation de couple a lieu sur une gamme de valeurs relativement faible et l'échelle a donc été resserrée sur cette zone. Le malaxeur constitue donc un outil viable pour la détermination du temps d'ouvrabilité, avec l'avantage d'être bien moins onéreux qu'un rhéomètre. Néanmoins dans notre cas, le plan strié est intéressant dans la mesure où il nécessite beaucoup moins de matière. La courbe est également mieux définie.

L'intérêt d'utiliser le malaxeur ici est de pouvoir suivre macroscopiquement l'évolution de consistance du liant sous cisaillement. La Figure 101 montre l'évolution du couple durant les trois heures de test accompagné de photos illustrant l'aspect macroscopique du liant sous malaxage à différents instants. Pour chaque photo, l'agitation est stoppée quelques secondes pour qu'une seconde photo soit prise à l'arrêt, ce qui permet de mieux appréhender les changements de viscosité (en fonction de la trace laissée par la pale).

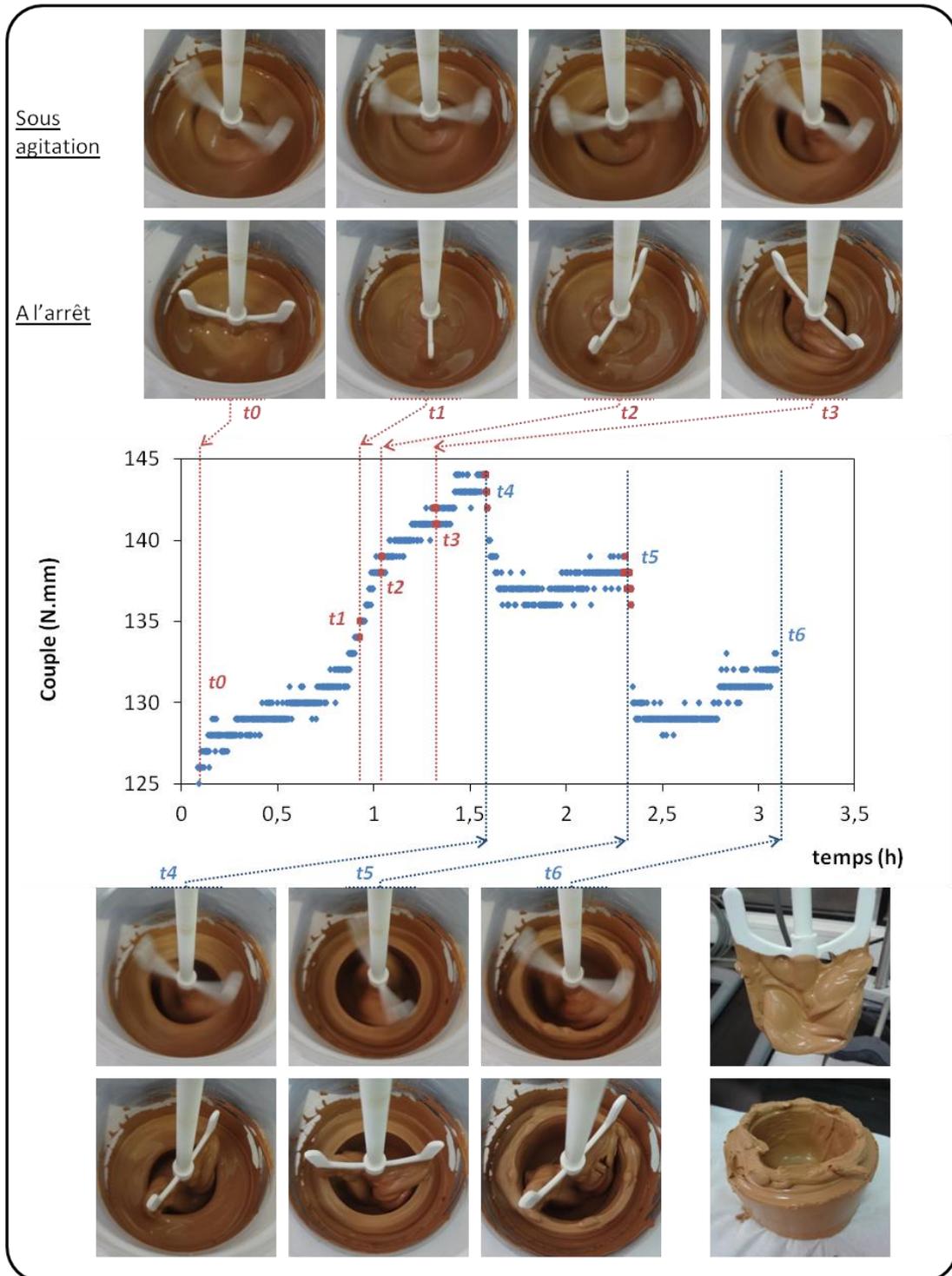


Figure 101 : Suivi du couple du malaxeur lors de la gélification d'une suspension (composition optimale du plan d'expériences). Les photos illustrent l'état de la suspension aux moments référencés sur le graphique

La première photo, prise au début du suivi (au temps noté t_0), illustre la fluidité de la suspension de départ. Durant l'augmentation abrupte (temps t_1) et jusqu'à son terme (temps t_2), la différence de consistance est macroscopiquement peu visible sous malaxage ; seul l'arrêt de l'agitation permet de déceler un léger épaissement suggéré par la trace laissée par la pale. A un temps équivalent (environ 50 – 60 min), un volume de liant laissé au repos montre un net épaissement en inclinant son contenant. Durant la phase d'augmentation plus lente (temps t_3 , environ 80 min depuis l'ajout de GDL), l'épaississement est cette fois visible sous agitation, et il apparaît très clairement que la

pâte est devenue très consistante sur la photo prise à l'arrêt. Une partie du liant commence à coller à la pale, et l'empreinte laissée à son passage montre qu'elle ne cisaille plus la totalité de la pâte censée être sur sa trajectoire. L'augmentation moins abrupte de viscosité durant cette phase est donc biaisée par ces phénomènes, et la résistance réelle du matériau au cisaillement est donc sous-estimée. Le volume de liant laissé au repos ne coule plus au bout de 70 à 80 min, ce qui corrobore les observations réalisées sous agitation. Durant les deux heures suivantes, la transition liquide-solide de la suspension est de plus en plus nette et la pale finit par creuser un trou dans le produit ; une partie du liant est collée dessus, une autre est figée dans le pot en plastique. Le suivi de la contrainte n'est donc pas représentatif de l'état du matériau mais plutôt de biais dus au cisaillement de moins en moins effectif.

Les observations macroscopiques réalisées (sous malaxage ou sur le volume de liant resté au repos) permettent d'apporter des éléments importants, qui sont valables pour les suivis de contrainte sur rhéomètre puisque les allures des courbes sont similaires et que l'augmentation abrupte observée a lieu au même moment :

- L'augmentation abrupte de la contrainte (ou du couple) est bien représentative d'un début d'épaississement du matériau. Les variations enregistrées ensuite ne rendent pas compte de l'évolution de consistance réelle du matériau ; en effet la structuration de plus en plus prononcée induit des biais de mesure de plus en plus importants. Le début d'augmentation abrupte s'avère donc un bon critère de temps d'ouvrabilité.
- Nous montrons également que la cinétique d'épaississement du matériau n'est pas impactée par une agitation continue, l'évolution macroscopique étant sensiblement la même au repos que sous agitation au malaxeur

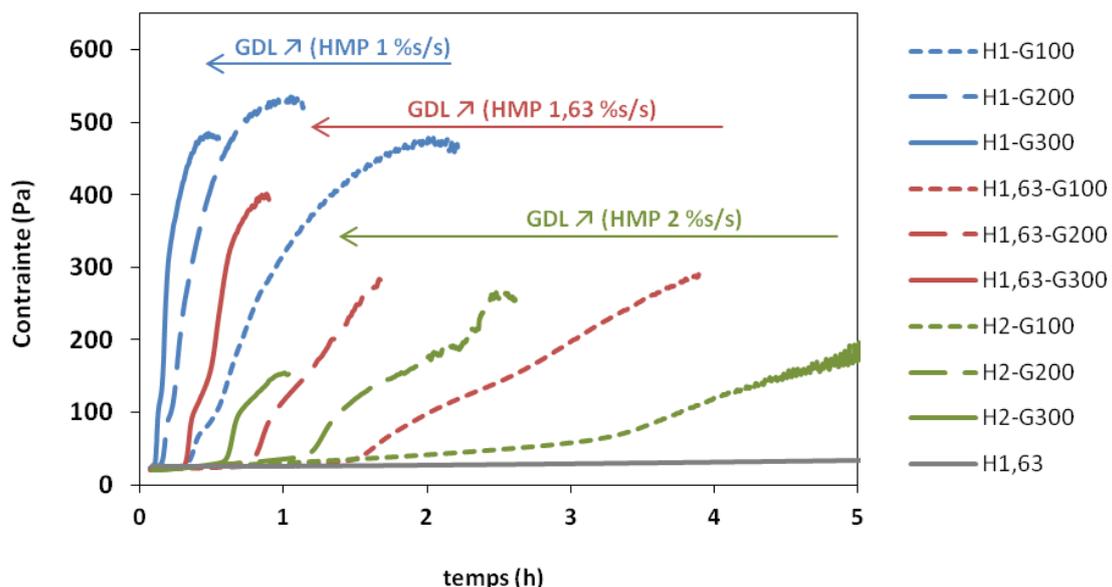
Cette méthode de détermination du temps d'ouvrabilité nous semble ainsi plus adaptée à notre cas que les suivis en mode dynamique, et nous la mettons en œuvre dans la partie suivante pour étudier différentes formulations.

III – Etude approfondie des effets combinés du HMP et du GDL sur le phénomène de gélification et la libération d'ions calcium des FAC

L'objet de cette partie est en premier lieu de compléter et préciser les résultats du plan d'expériences quant à l'effet du HMP et du GDL sur le temps d'ouvrabilité et la résistance à 24h sans séchage (R_{24h}), et ce dans une gamme de concentrations élargie. Lors du plan d'expériences, leur effet sur R_{24h} était resté plutôt faible dans la gamme restreinte considérée, et l'optimum obtenu pour le HMP à 1,63 %s/s demandait un éclaircissement. De plus nous n'avions pu déterminer clairement leur effet sur le temps d'ouvrabilité. Trois suspensions ont ainsi été élaborées, contenant respectivement 1, 1,63 et 2 %s/s de HMP. Puis différents taux de GDL ont été ajoutés aux échantillons prélevés pour les tests : 100, 200 et 300 mM. Pour chacune de ces neuf formulations, le temps d'ouvrabilité a été évalué via le test de suivi rhéologique en mode continu développé dans la partie précédente, et sa résistance à 24h a été estimée grâce au test du *plot Vicat* développé en partie I de ce chapitre. Précisons que les suspensions sont composées de 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate HV. Le plan d'expériences nous avait en effet permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser l'alginate HV à 12 g/l pour maximiser la résistance en compression à 24h sans séchage. Dans un second temps, nous avons également procédé à des analyses chimiques pour déterminer le calcium en solution dans la même gamme de concentration en HMP et GDL, afin d'établir une corrélation avec la résistance des liés gélifiés à 24h. Une électrode sélective d'ions calcium a été utilisée pour discriminer les ions calcium libres et complexés (ce que ne permet pas l'ICP). Cette fois les suspensions contiennent 50 %wt de FAC (pour faciliter l'étape de centrifugation) et pas d'alginate, puisqu'il interagirait avec les cations et gélifierait.

1) Evaluation du temps d'ouvrabilité via le suivi de la viscosité

Nous estimons tout d'abord le temps d'ouvrabilité des neuf suspensions par suivi de la contrainte de cisaillement à taux de cisaillement constant. Les essais sont effectués à l'aide du plan strié et à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. La Figure 102 présente les courbes obtenues.



Comme précisé précédemment, le temps d'ouvrabilité est estimé à partir de l'augmentation abrupte de contrainte observée pour chaque courbe. Il s'agit ainsi du temps au bout duquel un début d'épaississement est constaté. La méthode de détermination a consisté à tracer les tangentes des pentes des courbes avant et après le début d'augmentation abrupte ; le temps pour lequel a lieu leur croisement est alors identifié comme le temps d'ouvrabilité. Sur la Figure 103 sont reportées les valeurs de temps d'ouvrabilité déterminés d'après cette méthode en fonction du taux de GDL, et ce pour les séries à 1, 1,63 et 2 %s/s de HMP.

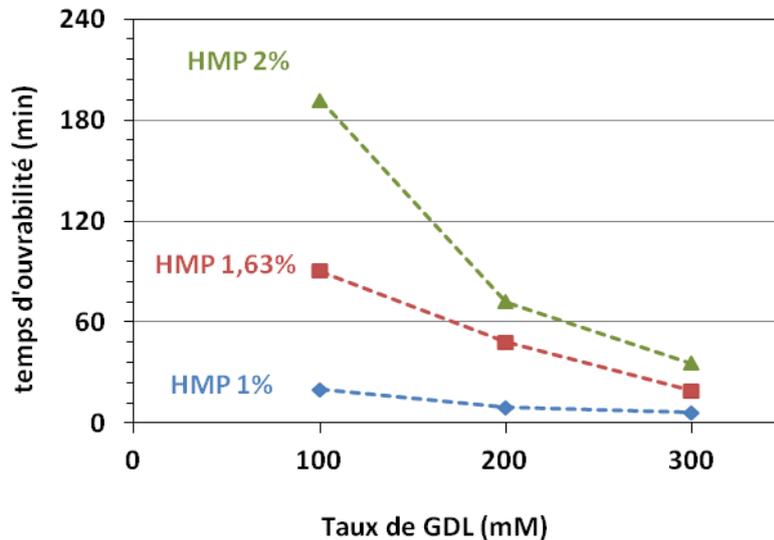


Figure 103 : Temps d'ouvrabilité des suspensions gélifiantes réalisées (66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate) en fonction du taux de GDL, et pour différents taux de HMP

La gamme de taux de HMP et GDL explorée ici permet d'obtenir des temps d'ouvrabilité allant de quelques minutes à plus de 3h. Les hauts taux de HMP allongent ce temps, tandis que le GDL tend à le diminuer. Ceci va dans le sens de qu'on attend par rapport aux actions de ces deux composés, le GDL menant à la libération de Ca^{2+} en solution et le HMP s'y opposant en le captant. Notons qu'un taux de HMP de 1 %s/s donne toujours des temps d'ouvrabilité restreints dans la gamme de taux de GDL considérée, entre 6 et 20 min. De la même façon, 300 mM de GDL donnent une tendance identique dans la gamme de HMP testée, les temps variant entre 6 et 35 min.

2) Estimation de la résistance à 24h via le test du *plot Vicat*

Nous estimons maintenant la résistance des liants à 24h après ajout du GDL grâce au test du *plot Vicat* développé précédemment (en partie I du présent chapitre). Le critère utilisé est toujours h_{20} . Les valeurs estimées sont indiquées en Figure 104 en fonction du taux de GDL, et ce pour les séries à 1, 1,63 et 2 %s/s de HMP.

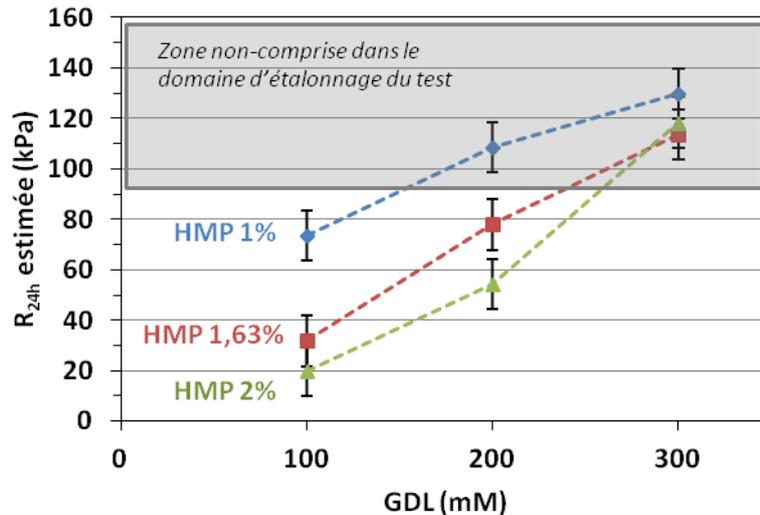


Figure 104 : Estimations au *plot Vicat* des résistances en compression à 24h des suspensions gélifiantes réalisées (66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate) en fonction du taux de GDL, et pour différents taux de HMP

Les résistances estimées vont de 20 à plus d'une centaine de kPa. Les hauts taux de HMP diminuent cette résistance, tandis que le GDL tend à l'augmenter. Ceci est encore une fois en accord avec les actions respectives des deux composés. Les estimations supérieures à 92 kPa sortent de la gamme d'étalonnage du test (et sont toutes obtenues par extrapolation), et souffrent donc d'une incertitude plus élevée que celle indiquée (10 kPa). Ils permettent cependant d'attester d'une résistance supérieure à une centaine de kPa pour tous les liants comportant un taux de 300 mM de GDL, ainsi que pour la composition *H1-G200*. Les estimations correspondant aux taux de GDL de 100 mM sont quant à elles susceptibles d'être légèrement sous-estimées ; les hauteurs initiales lors de l'essai du *plot Vicat* sont en effet inférieures à 30 mm (entre 27,5 et 28,5 mm) et nous avons montré que ceci avait un impact sur la qualité des estimations.

A titre indicatif, les ordres de grandeur des pH sont les suivants (mesurés sur les liants gélifiés à 24h) : 5,7, 5,3 et 5,2 avec respectivement 100, 200 et 300 mM de GDL (indépendamment du taux de HMP). Le pH du liant avant ajout de GDL est d'environ 7-7,5 (quel que soit le taux de HMP).

Notons que l'optimum obtenu durant le plan d'expériences pour 1,63 %s/s de HMP n'est pas observé ici. Ceci suggère qu'il ne s'agissait donc que d'un artefact pouvant découler de la faible gamme de taux de HMP explorée (qui avait mené à une influence assez faible de ce paramètre sur R_{24h}) et à d'éventuels effets d'interactions entre les différents paramètres testés alors.

Rappelons enfin l'existence de l'expansion volumique due à la dissolution de la calcite qui induit la libération de CO_2 . Celle-ci induit des défauts dans la structure du matériau et il est ainsi probable que les résistances pourraient encore être augmentées en évitant ce phénomène. Il faudrait alors éviter de solubiliser la calcite en utilisant une source alternative de calcium.

3) Synthèse des résultats – établissement d'un abaque

Les effets du HMP et du GDL sur la résistance et le temps d'ouvrabilité sont synthétisés sous la forme d'un abaque présenté en Figure 105. En abscisse figurent les résistances estimées à 24h au *plot Vicat*, et en ordonnée les temps d'ouvrabilités déterminés précédemment en suivi de viscosité. Les lignes pleines et en pointillés représentent respectivement les isoconcentrations en GDL et HMP. Ces tracés sont indicatifs et ont vocation à décrire des tendances globales. Les valeurs de résistance supérieures à 92 MPa souffrent notamment d'une incertitude plus élevée que présentée sur le graphique. Les incertitudes sur le temps d'ouvrabilité n'ont quant à elles pas été évaluées (le suivi de

viscosité en lui-même est très reproductible mais nous n'avons pas déterminé précisément la variabilité due à la préparation de plusieurs suspensions "mère" distinctes).

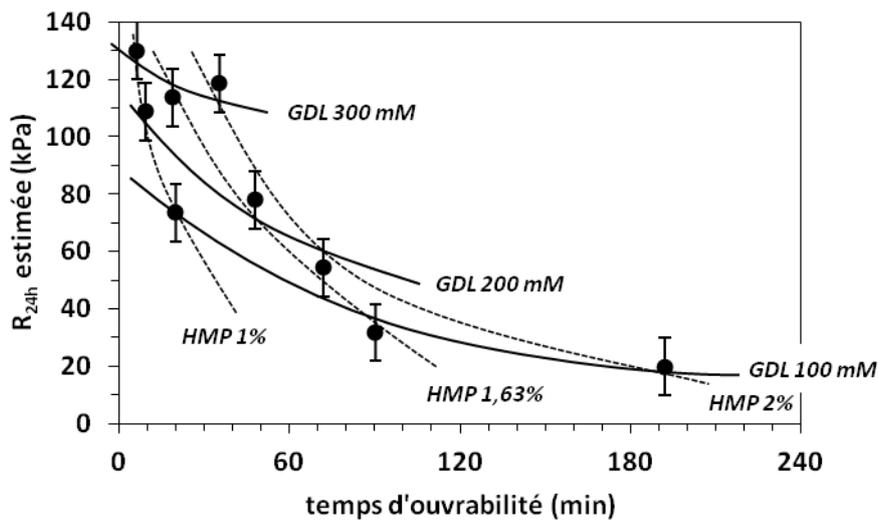


Figure 105 : Résistance à 24h (estimée au *plot Vicat*) en fonction du temps d'ouvrabilité, pour chacune des neuf formulations testées. Les lignes pleines et en pointillés représentent respectivement les courbes d'isoconcentrations en GDL et HMP

Comme nous l'avons déjà constaté, une augmentation du taux de HMP permet dans tous les cas d'augmenter le temps d'ouvrabilité. Cet effet est très prononcé à taux de GDL faible (100 mM). Cependant les résistances obtenues sont alors de plus en plus faibles avec l'augmentation du temps d'ouvrabilité. A taux de GDL élevé (300 mM), les temps d'ouvrabilité restent inférieurs à 1h, mais les résistances obtenues sont toujours supérieures à 100 kPa. Nous voyons ainsi que la composition optimale du plan d'expériences (H1,63-G200) s'avère être un bon compromis, en permettant un temps d'ouvrabilité proche d'une heure (ce qui est *a priori* le minimum requis pour l'application visée) et une résistance estimée à 80 kPa (92 kPa dans le plan d'expériences). Cependant les résultats présentés suggèrent qu'il est possible d'obtenir de meilleures caractéristiques. Il semble par exemple possible d'obtenir un temps d'ouvrabilité supérieur à 1h avec une résistance de plus de 100 kPa ; il faudrait pour cela se placer à un taux de HMP un peu plus haut que 2 %/s et ajouter un taux de GDL proche de 300 mM. Cette solution demande d'augmenter la quantité d'additifs et aura donc un impact négatif sur le prix de revient du matériau. Le temps d'ouvrabilité minimal est cependant sujet à discussion ; pour les bétons de ciment, 1 à 4h est nécessaire suivant la distance du chantier à la centrale à béton. Dans notre cas, il pourrait ainsi être envisageable d'ajouter le GDL sur chantier et au dernier moment, juste avant le coulage ou le pompage du béton dans les coffrages. On pourrait ainsi imaginer travailler à 2 %/s HMP et 300 mM de GDL, induisant une résistance supérieure à 100 kPa et un temps d'ouvrabilité d'environ 35 min. On pourrait même aller plus loin en imaginant des solutions permettant d'apporter le GDL en continu lors du pompage. Puisque des temps d'ouvrabilité de quelques minutes seraient alors suffisants, on pourrait envisager de faibles taux de HMP couplés à de hauts taux de GDL pour maximiser la résistance du matériau à 24h. Nous n'avons pas réalisé d'essais complémentaires pour vérifier les résistances sur des mortiers comportant des taux de HMP et GDL élevés ; en effet l'application visée est celle des bétons et il nous a donc paru plus important d'effectuer de premiers essais à cette échelle. Ils seront présentés au chapitre V. Avant cela, nous nous sommes intéressés à l'effet du HMP et du GDL sur la libération des ions calcium, que nous présentons dans la section suivante.

4) Quantification des ions calcium en solution à l'aide d'un ionomètre – corrélation avec la résistance en compression des liants gélifiés

Les FAC contiennent un taux élevé de calcite (~ 60 %wt). Dans les parties précédentes, nous avons montré qu'elles constituent ainsi une source d'ions calcium permettant la gélification de l'alginate sans besoin d'un apport externe. En chapitre II, des analyses ICP ont mis en évidence le potentiel de libération de calcium par les FAC sous acidification via le GDL. Nous avons également montré que le phénomène de gélification pouvait être modulé grâce aux taux de HMP et GDL ajoutés à la suspension. Le GDL tendrait en effet à libérer des ions calcium à travers la dissolution de la calcite due à l'acidification du milieu, tandis que le HMP limiterait leur disponibilité en solution via la formation de complexes. Dans cette partie, nous avons souhaité évaluer l'effet combiné du GDL et du HMP sur la quantité d'ions calcium libérés en solution. Dans le cadre de cette étude, un ionomètre à électrode sélective d'ions calcium a été utilisé en complément des mesures ICP. Nous expliciterons la nécessité de recourir à cette autre méthode d'analyse. La gamme de concentrations en HMP et GDL explorée est la même que dans la section précédente, afin d'établir des corrélations avec la résistance des liants gélifiés à 24h. Ceci permettrait de connaître rapidement le potentiel de solidification d'autres terres. Toutes les analyses ont concerné des suspensions de FAC concentrées à 50 %wt ; il s'agit d'une concentration élevée permettant de se rapprocher des suspensions réelles (utilisées pour l'élaboration des mortiers) tout en obtenant une quantité correcte de surnageant lors des centrifugations. Après élaboration, les suspensions ont toutes été laissées sous agitation durant 24h avant prélèvement pour centrifugation puis analyse du surnageant. Bien sûr, aucune suspension ne contient d'alginate ici.

4.1) Introduction : mesures au ionomètre

L'introduction de HMP dans les suspensions de terre mène à la formation de complexes avec les ions calcium. Ces derniers étant solubles (OMELON & GRYPAS 2008), les analyses ICP ne permettent pas de discriminer les ions complexés des ions réellement libres (non-complexés). Cette méthode d'analyse permet donc seulement d'avoir accès au calcium total présent en solution. Afin de mesurer exclusivement la quantité d'ions calcium effectivement libre (non-complexée), nous avons ainsi choisi de nous doter d'une électrode sélective d'ions calcium. Cette technique a été utilisée dans la littérature dans un objectif identique au nôtre (PATHOMRUNGSIYOUNGGUL ET AL. 2007). Dans le cadre de notre étude, nous avons mené des essais préliminaires sur des mélanges ne contenant que du HMP ou que du GDL pour la mise en place de cette nouvelle technique. Puis nous avons appliqué la méthode à des mélanges contenant les deux additifs afin de quantifier leurs effets combinés dans la libération de cations Ca^{2+} au sein du mélange.

Précisons que cette technique de mesure présente un inconvénient. L'électrode n'est en effet pas parfaitement sélective des ions calcium ; d'autres ions (tels que Na^+) peuvent interférer plus ou moins sur les mesures (cf. chapitre II). Dans notre cas, le HMP constitue une source importante d'ions sodium, dont la concentration atteint plusieurs dizaines de mM. Son effet a été évalué en ajoutant 100 mM de NaCl à des solutions de 1 et 100 mM de CaCl_2 . La présence de sodium a mené à sous-estimer les concentrations en Ca^{2+} d'environ 15 à 50 % pour 1 mM de calcium et 5 à 15 % pour 100 mM. Nous avons tenté d'établir des courbes de correction en fonction de la teneur en ions Na^+ . La reproductibilité s'est cependant avérée insuffisante pour les établir correctement. Ceci pourrait provenir du NaCl utilisé qui n'était pas de haute pureté, ainsi que des variations de température qui ne sont pas précisément contrôlées.

4.2) Effet du HMP seul

Dans un premier temps, nous avons évalué la concentration en ions calcium présente dans une suspension de FAC contenant différents taux de HMP (sans GDL). Il s'agit de vérifier la pertinence d'utilisation de l'ionomètre. La Figure 106 présente la concentration de calcium détectée en fonction du taux de HMP présent. Les symboles pleins représentent les résultats obtenus au ionomètre et les vides ceux obtenus en parallèle à l'ICP, pour comparaison des deux techniques. Les mesures sont réalisées sur des surnageants provenant d'un même mélange centrifugé.

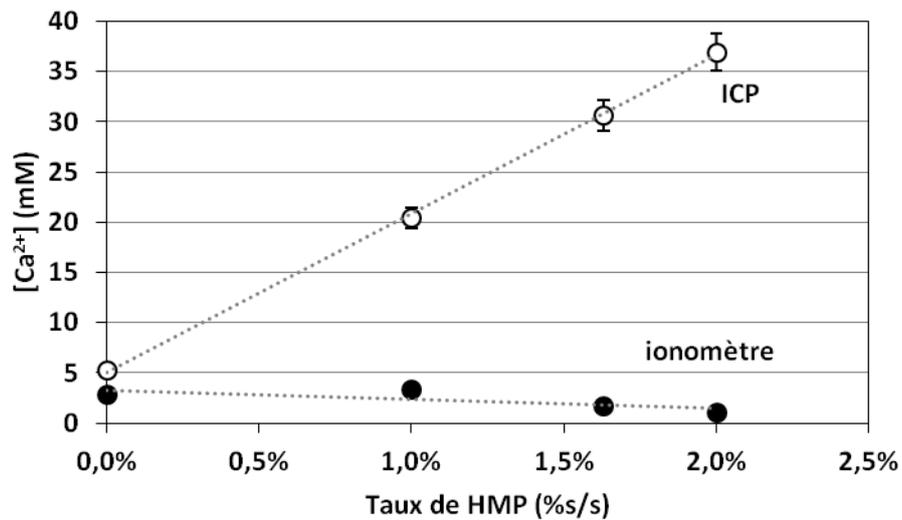


Figure 106 : Concentrations de calcium en fonction du taux de HMP mesurées à l'ICP et au ionomètre (suspension de FAC 50 %wt, temps de mélange de 24h)

Pour l'échantillon de référence ne contenant pas de HMP, les résultats obtenus avec les deux techniques sont similaires et de l'ordre de quelques mM. Cependant une nette divergence apparaît en présence de HMP : les concentrations mesurées à l'ICP augmentent linéairement en fonction du taux de HMP tandis qu'elles diminuent dans le cas du ionomètre. Pour 2 %s/s de HMP, elles atteignent ainsi 37 mM à l'ICP et 1 mM au ionomètre.

Ces résultats semblent confirmer l'intérêt de l'ionomètre pour mesurer exclusivement les ions calcium libres. L'électrode sélective permet effectivement de rendre compte de leur diminution sous l'incrément de HMP grâce à ses capacités de complexant. Ceci concorde avec les observations réalisées sur des liants contenant de l'alginate, pour lesquels la présence de HMP permet d'éviter toute gélification non contrôlée (avant acidification), traduisant son pouvoir complexant.

Les mesures ICP indiquent quant à elles que la quantité de calcium total (libre et complexé) augmente avec le taux de HMP. La part de calcium libre étant beaucoup plus faible (cf. mesures au ionomètre), il s'agit essentiellement d'une augmentation de la quantité d'ions calcium complexés. Ceci peut-être imputé à la forte action complexante du HMP qui tend à solubiliser certains composés de calcium (et d'autres cations métalliques). En 1936 déjà THOMSON 1936 soulignait cette action envers le $CaCO_3$ ou le $CaSO_4$. Plus récemment ANDREOLA ET AL. 2004 ont montré que les impuretés minérales (illite, quartz, feldspath) d'un kaolin contribuent pour une large part au processus de dissolution observé en présence de HMP²⁴. Les FAC contenant de nombreux minéraux et en

²⁴ Leur étude a porté sur des suspensions de kaolinite de haute pureté et de kaolin (composé de 91 %wt de kaolinite et d'impuretés minérales). Des analyses ICP ont indiqué que pour le taux maximum de HMP étudié, une libération d'environ 6 mM de calcium avait lieu pour la suspension de kaolinite de haute pureté, tandis qu'elle atteignait 29 mM pour la suspension de kaolin. Selon les auteurs, la faible libération (de 6 mM) observée dans le cas de la kaolinite est principalement due à des phénomènes d'échanges cationiques induits

particulier 60 %wt de CaCO_3 , il semble donc logique d'observer un phénomène de dissolution de plus en plus important avec le taux de HMP introduit.

La précision des mesures réalisées au ionomètre pose tout de même question. La concentration de calcium obtenue en l'absence de HMP devrait logiquement être identique entre les deux techniques, ce qui n'est pas tout à fait le cas. A moins que les FAC ne contiennent des matières organiques qui soient à l'origine d'une légère complexation du calcium, ceci pourrait relever d'imprécisions expérimentales peut-être dues au mode de stockage différent pour les échantillons (les échantillons pour le ionomètre sont analysés dans la journée, tandis qu'ils sont conservés au frais parfois pendant plusieurs jours pour les échantillons en attente d'analyse ICP). Notons également que l'action du HMP n'est pas visible à 1 %s/s, où le ionomètre indique une valeur identique à celle de l'échantillon de référence. En présence d'alginate ce taux permet pourtant d'éviter toute gélification non contrôlée. Ceci pourrait provenir de notre façon de définir la quantité de HMP ajoutée ; comme elle est définie en fonction de la quantité de FAC, sa concentration équivalente dans l'eau (sans considérer l'adsorption) est deux fois plus importante dans une suspension à 66,7 %wt de FAC (correspondant aux tests avec l'alginate) que dans une suspension à 50 %wt (correspondant aux analyses menées ici). Ceci est explicité dans le Tableau 43.

		Suspension de FAC 50 %wt	Suspension de FAC 66,7 %wt
Taux de HMP		1% _{s/s}	
Masses pour 100 g de liant	m(FAC)	50 g	66,7 g
	m(eau)	50 g	33,3 g
	m(HMP)	0,5 g	0,67 g
Concentration de HMP dans l'eau (sans adsorption)		10 g/l	20 g/l

Tableau 43 : Comparaison de la concentration en HMP dans l'eau pour deux suspensions de taux de FAC différent contenant 1 %_{s/s} de HMP

Puisqu'une même proportion de HMP sera adsorbée dans les deux cas (le même %_{s/s} est utilisé), nous aurons toujours environ deux fois plus de HMP dans le fluide interstitiel. Des analyses menées sur une suspension à 66,7 %wt de FAC pourraient donc indiquer des concentrations en ions calcium plus faibles que celles évaluées ici. Nous reviendrons sur cette réflexion en section 4.5).

4.3) Effet du GDL seul

Nous avons déjà montré l'effet du GDL sur la libération d'ions calcium par les FAC lors des mesures réalisées sur ICP présentées précédemment. L'objet est ici de comparer les réponses obtenues à l'ICP et au ionomètre. La Figure 107 montre les concentrations de Ca^{2+} mesurées au ionomètre (symboles pleins) et à l'ICP (symboles vides), en fonction du taux de GDL. Les mesures sont réalisées sur des surnageants provenant d'un même mélange centrifugé.

par les ions Na^+ apportés par le HMP. En revanche dans le cas du kaolin, la plus grande quantité de Ca^{2+} libérée est attribuée à la solubilisation par le HMP des cations présents dans les impuretés minérales.

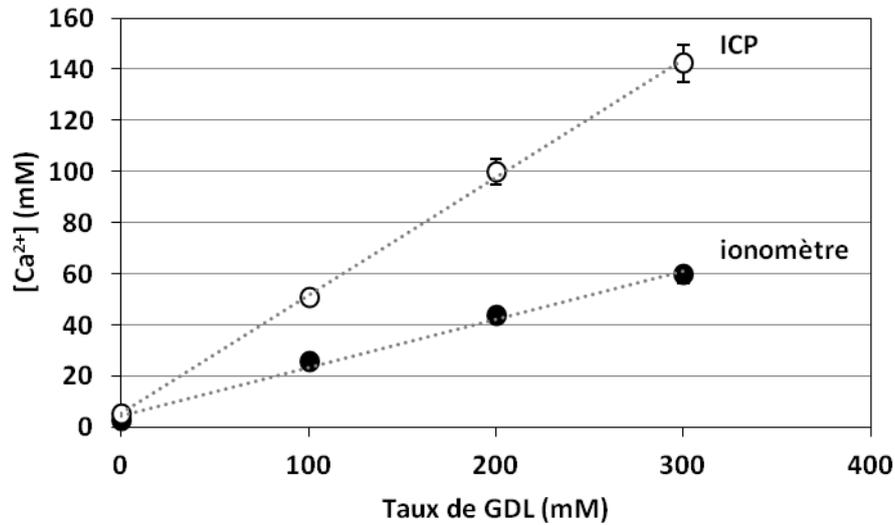


Figure 107 : Concentrations de calcium en fonction du taux de GDL mesurées à l'ICP et au ionomètre (suspension de FAC 50 %wt, temps de mélange de 24h)

Alors qu'on s'attendrait à des valeurs similaires, on observe une divergence des résultats obtenus avec les deux techniques. Bien qu'une dépendance linéaire au taux de GDL soit observée dans les deux cas, l'augmentation de la concentration de calcium est beaucoup plus marquée à l'ICP qu'au ionomètre. Comme relevé précédemment, les valeurs obtenues à l'ICP sont proches des valeurs théoriques attendues, 2 M de GDL libérant environ 1 M de Ca²⁺. Les mesures au ionomètre indiquent quant à elles des valeurs plus de deux fois plus faibles. Ceci suggère que seule une partie des ions calcium libérés par le GDL est réellement sous forme libre, et qu'une autre partie serait donc présente sous forme de complexes. Il s'agit d'une information importante puisque la quantité de calcium disponible pour la gélification n'est pas celle qui était *a priori* attendue (et que l'on pensait confirmée par l'ICP), et ceci pourrait donc constituer un levier sur lequel agir pour améliorer le procédé. L'action complexante de l'acide gluconique est en effet connue et utilisée depuis longtemps (SAWYER 1964), et le ionomètre permet de le mettre en évidence. Ce fait n'a jamais été mentionné dans les travaux sur la gélification interne de l'alginate (cf. chapitre I) où le GDL est utilisé pour induire la gélification homogène de solutions d'alginate (principalement DRAGET ET AL. 1991, DRAGET ET AL. 1989, MANCINI ET AL. 1999, KUO & MA 2001), c'est pourquoi nous n'en avons pas fait mention précédemment.

4.4) Effets combinés du HMP et du GDL

Afin de déterminer les effets du HMP et du GDL sur la libération d'ions calcium libres, nous avons effectué des analyses au ionomètre sur des suspensions contenant différents taux de ces deux additifs. La Figure 108 indique les concentrations mesurées en fonction du taux de GDL, et ce pour quatre taux de HMP : 0, 1, 1,63 et 2 %s/s. Toutes les mesures sont réalisées à 24h de mélange.

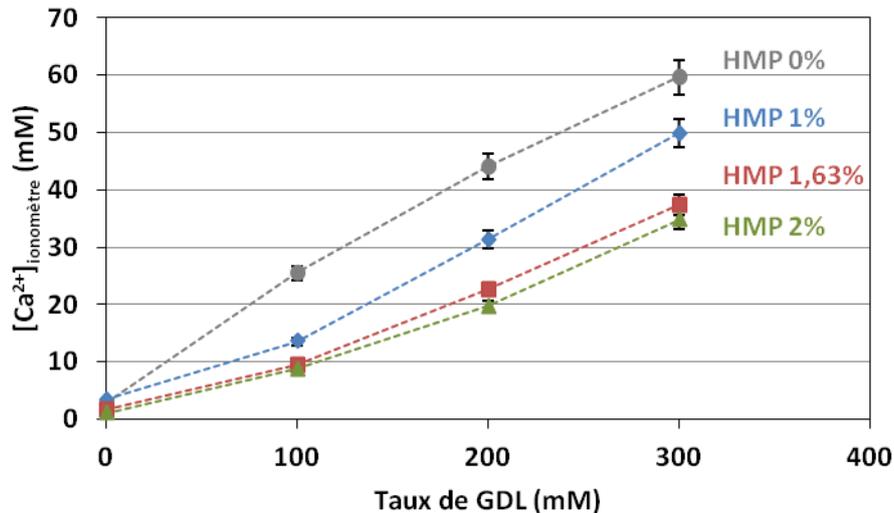


Figure 108 : Concentrations d'ions calcium en fonction du taux de GDL mesurées au ionomètre pour plusieurs taux de HMP (suspension de FAC 50 %wt, temps de mélange de 24h)

La concentration de Ca^{2+} augmente dans tous les cas avec le taux de GDL, tandis qu'elle diminue avec le taux de HMP, ce qui est en accord avec les actions respectives des deux composés. Ceci concorde donc, pour la gamme d'élaboration des gels, avec leur effet sur l'évolution de la résistance à 24h en présence d'alginate (Figure 104). En l'absence de HMP, le GDL permet de libérer des quantités importantes de cations grâce à la dissolution des carbonates de calcium sous acidification (un dégagement gazeux est observé, attribué à la libération de CO_2 lors de cette dissolution). Nous avons cependant constaté plus haut qu'une partie était complexée par le GDL, menant à un taux de Ca^{2+} (libre) moindre que théoriquement attendu. La présence du HMP s'oppose à cette libération du fait de sa forte capacité complexante des ions calcium. Lors de l'ajout de GDL, ces derniers sont libérés grâce à la dissolution des carbonates de calcium (un dégagement gazeux étant toujours observé), et une partie pourrait également provenir des complexes Ca^{2+} -HMP, ceux-ci étant moins stables lorsque le pH diminue (IRANI & CALLIS 1962).

A titre indicatif, les ordres de grandeur des pH, donnés à 0,2 point près, sont les suivants (mesurés sur les liants à 24h) : environ 7,5 pour une suspension de FAC à 50 %wt (avec ou sans HMP). L'ajout de GDL en l'absence de HMP induit une baisse de pH qui atteint environ 6,5. L'ajout de GDL en présence de HMP produit une baisse de pH un peu plus prononcée : il est proche de 6,0 avec 100 mM de GDL et de 5,5 avec 200 et 300 mM de GDL.

Précisons que les dosages ICP ont aussi été effectués mais que les résultats ont posé question. En effet le calcium total mesuré pour une quantité donnée de GDL s'est avéré moindre en présence de HMP qu'en son absence, ce qui pourrait suggérer qu'une partie des complexes formés n'est pas soluble dans ce cas. Cette hypothèse semble plausible au vu de la complexité du système étudié où les interactions physico-chimiques sont multiples.

4.5) Corrélations avec les résistances estimées au *plot Vicat*

L'intérêt est finalement d'évaluer la corrélation entre la quantité d'ions calcium libres en solution et la résistance des liants gélifiés. Nous traçons en Figure 109 la résistance à 24 h estimée plus tôt avec le *plot Vicat* (sur des suspensions à 66,7 %wt de FAC contenant 12 g/l d'alginate) en fonction de la concentration en ions calcium obtenue au ionomètre (sur des suspensions à 50 %wt de FAC).

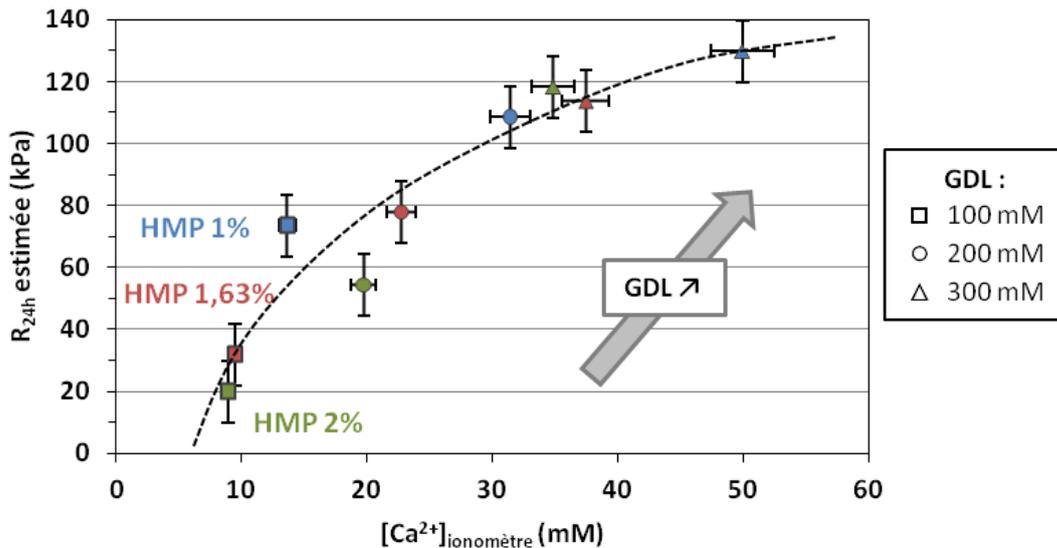


Figure 109 : Résistance à 24h (estimée au *plot Vicat* sur des liants à 66,7 %wt de FAC et 12 g/l d'alginate) en fonction de la concentration en ions calcium mesurée au ionomètre (sur des liants à 50 %wt de FAC). Pour chaque série de HMP (1, 1,63 et 2 %/s), les résistances augmentent avec le taux de GDL (100, 200 et 300 mM)

La résistance du liant géifié augmente avec la concentration en ions calcium mesurée dans les suspensions à 50 %wt de FAC sans alginate. Une courbe de tendance a été modélisée à titre indicatif (en pointillés), en partant du principe qu'il faut quelques mM de calcium pour donner lieu à la géification, et que la résistance ne peut augmenter indéfiniment avec l'ajout de cations puisque l'alginate tend vers une saturation en calcium. Une stabilisation de la résistance semble effectivement se profiler pour une valeur d'environ 60 mM de calcium libre. Ceci équivaut à un rapport molaire $r = \text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ de 1 pour la concentration d'alginate de 12 g/l utilisée ici. Cette valeur est supérieure à la saturation théorique des fonctions carboxylate attendue pour $r = 0,5$. FANG ET AL. 2007 indiquent cependant que seule une fraction des ions calcium libres sont complexés par l'alginate, ce qui explique que la résistance puisse continuer d'augmenter pour des concentrations en Ca^{2+} supérieures à 30 mM tout en montrant une tendance à la stabilisation après cette valeur.

Il apparaît néanmoins une certaine logique de décalage entre les différentes séries de HMP ou de GDL. Ces décalages sont, au moins en partie, dus à notre façon de définir la quantité de HMP ajoutée. Cette dernière dépend du taux de FAC (contrairement au GDL défini par rapport à la quantité d'eau) et est donc plus importante dans le fluide interstitiel d'une suspension de FAC à 66,7 %wt qu'à 50 %wt pour un taux de HMP défini (en %/s), comme discuté en section 4.2. Ceci tend à accentuer son action et donc à diminuer la quantité d'ions calcium libres (non-complexés). Si les analyses ioniques avaient été réalisées sur des suspensions à 66,7 %wt, les concentrations de calcium mesurées auraient donc été plus faibles, et ce d'autant plus que le taux de HMP est élevé. Ceci a été vérifié sur une suspension de FAC à 66,7 %wt comprenant 1,63 %/s de HMP. Les analyses au ionomètre ont bien montré des valeurs plus faibles d'environ 15 % que celles obtenues sur la suspension de FAC à 50 %wt. Sur la Figure 109, ceci reviendrait à décaler les points vers la gauche d'autant plus que le taux de HMP est élevé. Ceci tend à confirmer l'allure de la tendance tracée en pointillés sur cette même figure.

La précision des mesures au ionomètre peut également être affectée par la présence de la grande quantité de sodium amenée par le HMP.

IV – Influence de l'alginate sur les propriétés du matériau sec

Cette partie s'intéresse à l'effet de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau sec. Cinq séries d'éprouvettes ont été réalisées afin de comparer l'effet des différents additifs (HMP et alginate). Nous présentons dans un premier temps les caractéristiques microstructurales des matériaux élaborés (obtenus par tomographie aux rayons X et porosimétrie par intrusion de mercure), puis dans un second temps leurs propriétés mécaniques (tests de compression) et hygrothermiques (test du MBV et conductivité thermique). Leur sensibilité à l'eau est également évaluée par un test simple d'immersion dans l'eau.

1) Mortiers réalisés pour l'étude

Afin d'évaluer l'effet de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau sec obtenu, cinq séries d'éprouvettes de mortier ont été réalisées. L'organigramme en Figure 110 répertorie les compositions testées dénommées : *REFERENCE*, *AD-FLUIDE*, *AD-ISOC₇₅*, *NON-GEL* et *GEL*. Les quantités des additifs sont toutes identiques à l'optimum du plan d'expériences : HMP à 1,63 %s/s, alginate à 12 g/l et GDL à 200 mM.

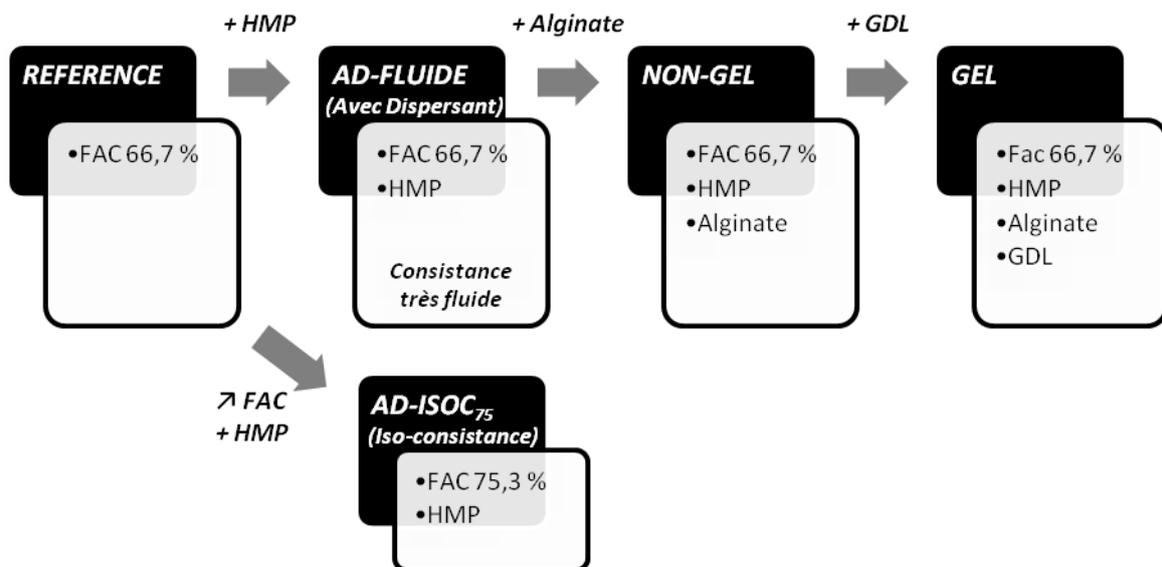


Figure 110 : Vue d'ensemble des cinq compositions de mortier réalisées

Dans cette étude, l'objectif premier est de comparer les compositions *REFERENCE* et *GEL*. Néanmoins la seconde composition contient aussi du dispersant et du GDL et il nous a paru important de distinguer l'effet de ces derniers sur certaines propriétés en réalisant des compositions intermédiaires : *AD-FLUIDE* et *AD-ISOC₇₅* qui contiennent seulement le dispersant en plus des FAC, et *NON-GEL* qui contient le dispersant et l'alginate mais sans GDL, donc sans phénomène de gélification. L'expansion volumique liée au dégagement de CO₂ par dissolution de la calcite, et donc l'altération de la microstructure en découlant, est ainsi évitée. Nous espérons ainsi pouvoir évaluer les propriétés hygrothermiques sans ces défauts microstructuraux. Quatre des compositions ont été élaborées avec le même taux de FAC (66,7 %) pour pouvoir distinguer l'effet des différents additifs à composition équivalente. La composition *AD-FLUIDE* a cependant présenté une consistance extrêmement fluide par rapport aux autres, ce qui pourrait amener des différences liées à la mise en œuvre. Afin de permettre une mise en œuvre à isoconsistance, une composition contenant plus de

FAC (*AD-ISOC₇₅*) pour compenser l'effet fluidifiant du HMP a été réalisée. Rappelons que cet effet fluidifiant est compensé par l'alginate dans les compositions en contenant.

Ces cinq compositions sont détaillées dans le Tableau 44. La consistance du mortier frais est évaluée à travers la valeur d'étalement obtenue après 15 coups à la table à chocs.

Nomenclature	Composition				Etalement (cm)
	FAC (%wt)	HMP (%s/s)	Alginate (g/l)	GDL (mM)	
<i>REFERENCE</i>	66,7 %	-	-	-	17,3
<i>AD-ISOC₇₅</i>	75,3 %	1,63 %	-	-	15,5
<i>GEL</i>	66,7 %	1,63 %	12 g/l	200 mM	16,3
<i>NON-GEL</i>	66,7 %	1,63 %	12 g/l	-	16,0
<i>AD-FLUIDE</i>	66,7 %	1,63 %	-	-	> 22,0

Tableau 44 : Compositions des échantillons réalisés

Les quatre premières compositions du tableau présentent des consistances relativement proches (autour de $16,5 \pm 1,0$ cm) permettant une mise en place identique dans les moules par coulage et compaction manuelle. La dernière composition est très fluide ce qui pourrait induire des différences liées à la mise en œuvre.

Les éprouvettes sont laissées à sécher durant 28 jours au moins avant les différentes caractérisations. Leur masse est alors stabilisée indiquant un séchage complet. Néanmoins pour comparer la cinétique de séchage des différentes compositions, des éprouvettes ont été coulées dans des tubes en plastique de dimensions similaires aux moules PVC, sur 5 cm de hauteur également. La masse initiale de mortier frais introduite dans le tube est relevée, puis suivie jusqu'à stabilisation. Le séchage ne s'effectue ainsi que par la face supérieure, mais ceci permet de réaliser un suivi dès le coulage des éprouvettes et d'accentuer les différences. Le séchage s'effectue à température et humidité relative ambiantes. La teneur en eau des mortiers en fonction du temps de séchage est représentée en Figure 111 pour les cinq compositions.

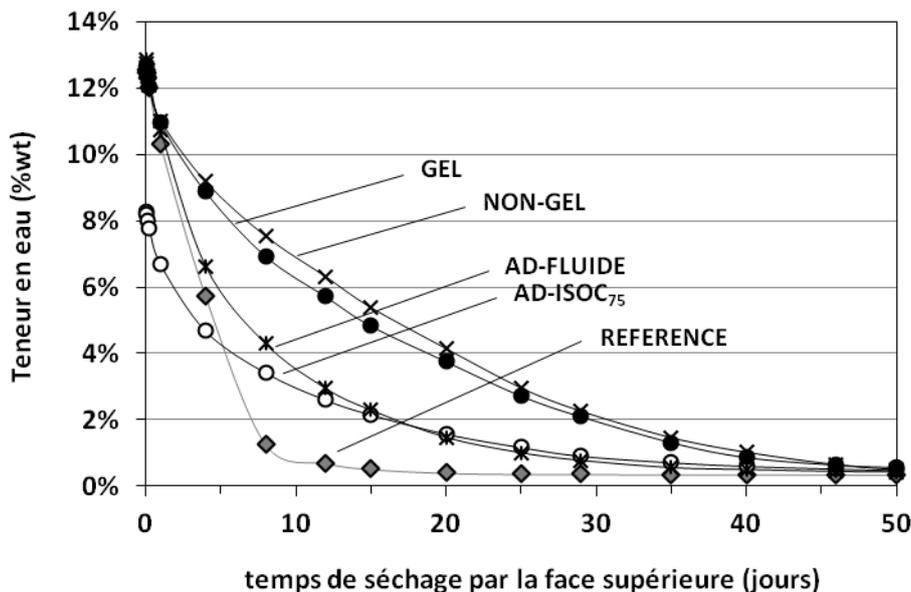


Figure 111 : Teneur en eau en fonction du temps de séchage par une face pour les cinq compositions

Des différences significatives sont mises en évidence. La composition *REFERENCE* montre le séchage le plus rapide. La majeure partie de l'eau est évacuée dans les dix premiers jours, suivie d'une

stabilisation autour de 0,5 %wt. L'ajout de dispersant, à teneur en FAC identique (composition *AD-FLUIDE*), ralentit nettement le séchage. Les particules défloculées par le dispersant peuvent en effet s'arranger de façon plus compacte lors du séchage. Ceci mène à la formation d'un réseau poreux plus fin rendant l'évacuation de l'eau plus difficile. La formation d'une couche plus sombre est par ailleurs constatée sur la surface de séchage. Les plus fines particules défloculées sont en effet susceptibles d'être entraînées par la migration de l'eau lors du séchage, menant à la formation d'une couche plus dense en surface. Celle-ci peut donc aussi participer à ralentir le séchage ; son action à l'échelle d'un mur massif est cependant incertaine. Les mêmes effets sont observés pour les éprouvettes avec dispersant coulées à isoconsistance (étalement 15,5 cm) contenant moins d'eau lors de leur mise en œuvre : leur teneur en eau rejoint celle de *AD-FLUIDE* au bout de 15 jours. Enfin l'effet de l'alginate (gélifié ou non) ralentit encore le séchage. Ceci provient du caractère hygroscopique important de l'alginate, dont la chaîne comporte de nombreux groupes hydroxyle. A titre de comparaison, il faut une dizaine de jours pour atteindre 1 % d'eau dans l'échantillon *REFERENCE*, alors qu'il en faut 28 pour *AD-ISOC₇₅* et 38 pour *GEL*. L'utilisation de l'alginate présente donc un effet négatif au niveau du temps de séchage du matériau. Cependant son intérêt même est de ne plus conditionner le décoffrage au séchage. De plus le mur une fois décoffré présentera une surface de séchage bien plus élevée qu'un mur ne pouvant sécher que par sa face supérieure. Ceci rallonge néanmoins le délai d'atteinte de la résistance finale (plusieurs MPa) par rapport à une stabilisation au ciment.

2) Aspect macroscopique et caractéristiques microstructurales des échantillons

2.1) Aspect des éprouvettes

La Figure 112 illustre l'aspect des éprouvettes après séchage.

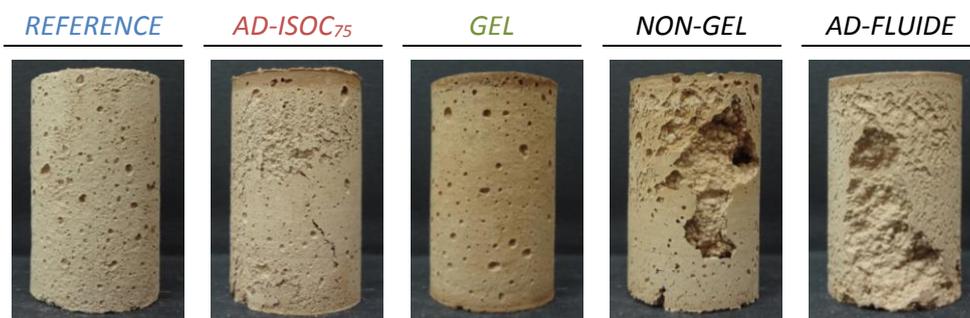


Figure 112 : Aspect des échantillons réalisés

L'aspect de surface des trois premières compositions est bon, tandis que celui des deux dernières présente de larges défauts. Les 18 éprouvettes de la série *AD-FLUIDE* présentent toutes une cavité allongée similaire à celle visible ici. Leur coulage n'avait pourtant pas montré de difficulté particulière étant donné leur fluidité élevée. Il est probable que ces défauts macroscopiques soient directement liés à l'effet défloculant du HMP. Ce dernier produit un arrangement plus compact des particules (MOEVUS ET AL. 2015), qui pourrait donner lieu à un retrait important visible sous la forme de cette cavité allongée (cf. Figure 113). Les 18 éprouvettes de la série *NON-GEL* présentent toutes au moins une cavité importante de forme irrégulière en surface, pénétrant dans le matériau. La base des éprouvettes est également fissurée. Il est probable que ces défauts macroscopiques découlent comme pour la série *NON-GEL* de l'effet défloculant du dispersant. Leur aspect plus irrégulier peut être dû à la viscosité plus élevée du fluide interstitiel due à l'alginate. L'absence de ces macro-défauts sur les éprouvettes de composition *GEL* peut être attribuée au développement du réseau gélifié qui empêche tout retrait macroscopique.

Les défauts importants des deux compositions *NON-GEL* et *AD-FLUIDE* ne rendent pas pertinente leur comparaison systématique aux propriétés des trois premières, qui seront considérées comme les compositions principales que nous traiterons par la suite.

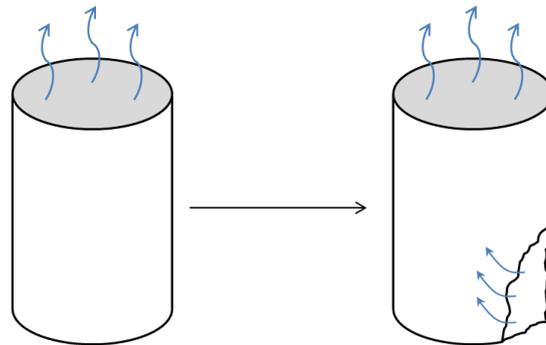


Figure 113 : Illustration du phénomène observé lors du séchage des éprouvettes *AD-FLUIDE*. Les particules défloculées s'arrangent de façon plus compacte ce qui pourrait amener la formation de la cavité macroscopique avec la migration de l'eau vers la face supérieure de l'éprouvette lors du séchage

2.2) Masse volumique et porosité

La masse volumique des éprouvettes sèches a été évaluée à l'aide d'une méthode géométrique (pied à coulisse). Pour limiter l'effet des variations géométriques, les mesures de la hauteur et du diamètre moyen des éprouvettes sont une moyenne de trois mesures. Elle est notée $\rho(\text{macro})$. Elle a également été évaluée pour les trois compositions principales à l'aide d'analyses en porosimétrie par intrusion de mercure (PIM). La Figure 114 présente les résultats obtenus. Les barres d'erreurs pour $\rho(\text{macro})$ correspondent aux valeurs minimales et maximales de masse volumique obtenue pour trois échantillons. Celles pour $\rho(\text{PIM})$ correspondent à l'écart-type pour des mesures obtenues sur trois morceaux.

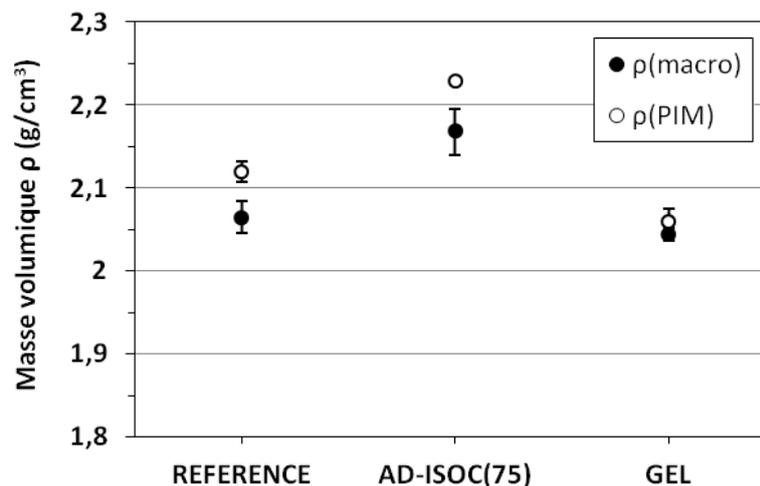


Figure 114 : Masse volumique des cinq compositions, calculées à partir de pesées et de mesures des dimensions au pied à coulisse (symboles pleins), et obtenues en porosimétrie mercure pour *REFERENCE*, *AD-ISOC₇₅* et *GEL* (symboles vides)

Les densités des trois compositions se situent entre 2,05 et 2,23. Une revue des données de la littérature effectuée par [MOEVUS ET AL. 2013](#) donne une gamme de densités située entre 1,6 et 2,2 pour la construction en terre avec la technique du pisé (mise en œuvre par compaction). Nous nous situons donc dans des valeurs hautes de la littérature.

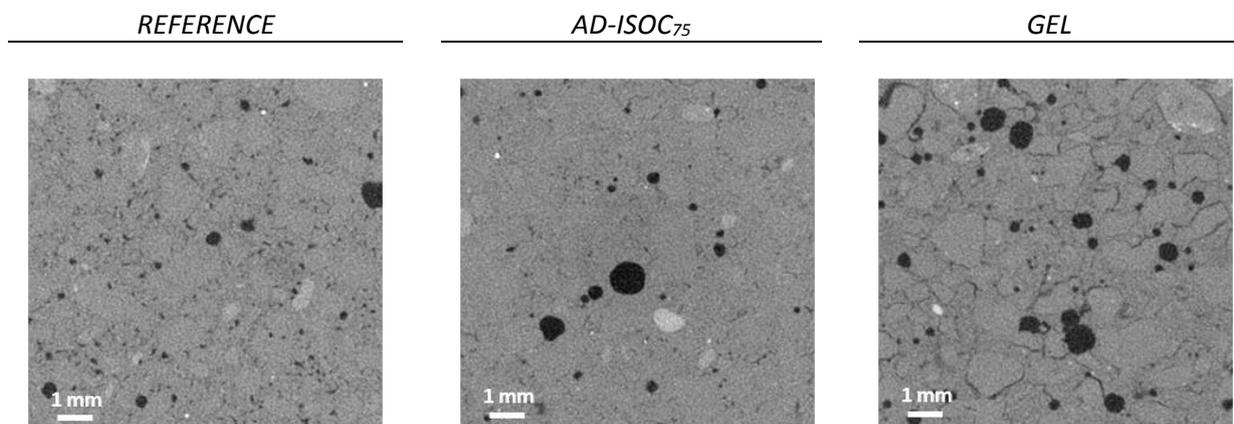
Les mesures $\rho(PIM)$ sont plus élevées que $\rho(macro)$; ceci provient des spécificités de chaque méthode. Le volume apparent est plus élevé avec la méthode géométrique qui prend en compte les rugosités en surface, alors que le mercure vient épouser les formes des plus grosses porosités en surface ($> 300 \mu\text{m}$) pour la mesure au porosimètre. Les deux méthodes mettent en évidence la même tendance entre les compositions : *AD-ISOC₇₅* présente une densité nettement plus élevée, suivi par les compositions *REFERENCE* puis *GEL* dont l'écart est moins marqué. Les valeurs de porosité globale estimée en porosimétrie mercure montrent logiquement la même évolution. La composition *AD-ISOC₇₅* est ainsi la moins poreuse ($15,0 \pm 0,5 \%$), suivie par *REFERENCE* ($19,0 \pm 0,2 \%$) puis *GEL* ($21,4 \pm 0,3 \%$). Le dispersant seul permet ainsi d'augmenter la densité du matériau en limitant la demande en eau lors de la mise en œuvre et donc la porosité après séchage. La présence de l'alginate en revanche augmente la viscosité du fluide interstitiel, donc la demande en eau pour une même consistance. La densité un peu plus faible que pour la composition de *référence*, dont la teneur en eau est la même durant la mise en œuvre, peut être attribuée à l'expansion volumique connue par le matériau lors de la gélification qui ne se serait pas totalement résorbée. Les densités de *NON-GEL* et *AD-FLUIDE* n'ont pas été mesurées au porosimètre. Les valeurs obtenues avec la méthode géométrique ne sont pas indiquées en Figure 114 car elles sont nécessairement sous-estimées du fait des larges cavités en surface. Elles sont respectivement de 1,96 et 2,07. Il est intéressant de noter que celle de *AD-FLUIDE* est similaire à celle de *GEL* ou *REFERENCE* ; sans le large défaut elle serait donc supérieure, ce qui traduit là encore l'effet du dispersant, qui permet un arrangement plus compact des particules.

2.3) Microstructure des échantillons

La microstructure des éprouvettes a été analysée à l'aide de deux techniques : la tomographie aux rayons X et la porosimétrie par intrusion de mercure. La première permet de visualiser la microstructure grâce aux différences d'absorption des rayons X des différentes phases du matériau (porosités, phase liante et grains de sable) et à une reconstruction 3D du volume étudié. Dans notre cas, il nous a permis d'observer la répartition, la taille et la forme des plus grosses porosités (taille supérieure à $16 \mu\text{m}$, qui est la résolution des pixels) sur l'intégralité de l'éprouvette. La seconde permet d'accéder à une distribution en taille des pores, ou plus précisément de leurs interconnexions ou diamètre d'accès, entre $0,01$ et $100 \mu\text{m}$.

2.3.1. Tomographie aux rayons X

Commençons par les résultats des analyses en tomographie RX. Celles-ci ont montré des porosités allant de quelques dizaines de microns à quelques mm. Toutes les éprouvettes contiennent quelques larges porosités pouvant atteindre $2,5$ à 3 mm , mis à part pour *AD-FLUIDE* où leur taille n'excède globalement pas $1,5 \text{ mm}$. Des différences de microstructure sont clairement observables entre les cinq compositions. La Figure 115 présente quelques clichés caractéristiques permettant une comparaison globale.



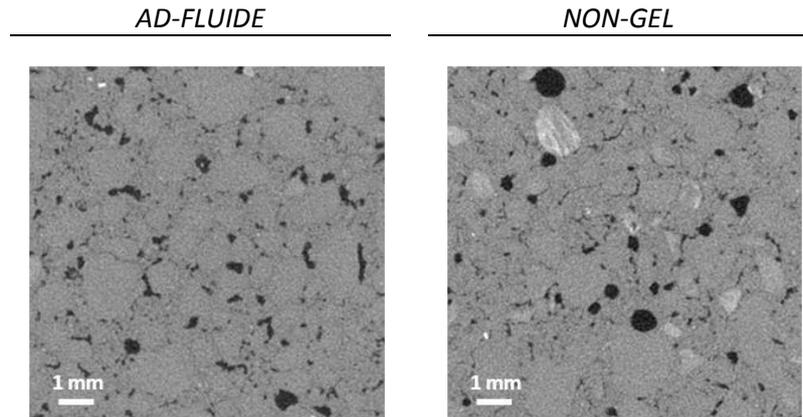


Figure 115 : Clichés de tomographie RX sur les éprouvettes cylindriques de mortier. Il s'agit de coupes transversales provenant du cœur de l'éprouvette

Dans tous les cas, la différence de teinte entre phase liante et grains de sable est très légère, traduisant une absorption similaire des rayons X par ces deux phases. En revanche les porosités, de couleur noire, sont très nettement distinguables. Commençons par comparer les trois compositions principales. Les compositions *REFERENCE* et *AD-ISOC₇₅* présentent des différences marquées. La première montre quelques porosités moyennes (de plusieurs centaines de μm) mais surtout de très nombreuses porosités fines (50 - 100 μm). La seconde montre en revanche très peu de ces fines porosités. Cette tendance est présente sur l'intégralité du volume analysé. Ceci est imputable à l'action du dispersant ; les floccs et agglomérats présents pour *REFERENCE* et donnant lieu aux fines porosités lors du séchage sont en grande partie éliminés grâce à un arrangement plus compact des particules défloculées, tel qu'avancé précédemment. La microstructure de la composition *GEL* présente une distribution de porosités qui semble intermédiaire à *REFERENCE* et *AD-ISOC₇₅*. Elle montre également la présence d'un nouveau phénomène, qui s'apparente à une décohésion entre la phase liante et le sable. Le pourtour des grains est en effet partiellement marqué par une fine ligne sombre. Ceci provient probablement des variations volumiques importantes que subit cette composition dans les heures suivant sa mise en œuvre (se reporter aux Figure 77 et Figure 78 en partie I). Quelques zones très hétérogènes présentant des phénomènes de microfissuration sont également visibles (Figure 116). La composition *NON-GEL* présente de nombreuses porosités fines mais peu de décohésion, qui serait donc plutôt liée au phénomène d'expansion volumique (propre à *GEL*). Elle contient en outre de très gros défauts qui étaient déjà visibles sur la photo de la Figure 112. Enfin *AD-FLUIDE* présente de nombreuses porosités fines et moyennes (500 – 800 μm). Leur forme est beaucoup plus irrégulière que dans tous les autres cas. Ceci dénote à nouveau une particularité concernant la mise en forme de ce matériau, dont les éprouvettes présentent toutes une cavité allongée en surface. Nous pouvons à nouveau suspecter un effet de l'arrangement plus compact des particules défloculées lors du séchage (MOEVUS ET AL. 2015), qui donnerait lieu à un retrait local microscopique (prenant la forme de fines porosités tortueuses) en plus de la cavité macroscopique.

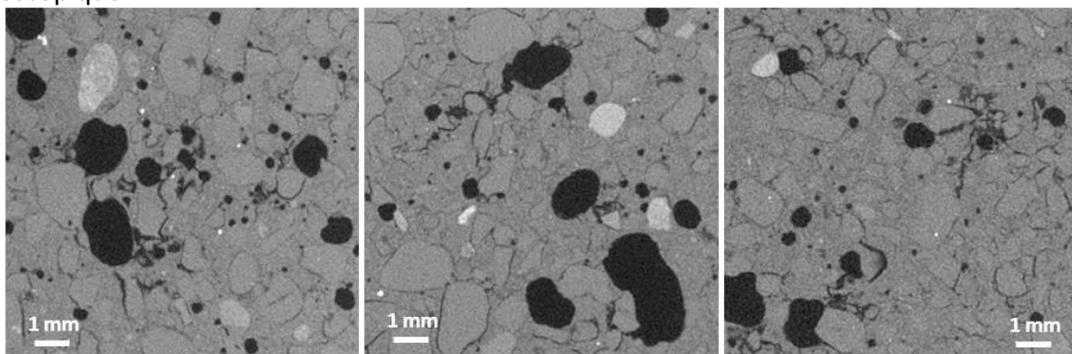


Figure 116 : Clichés de tomographie RX de la composition *GEL* centrés sur des zones hétérogènes

2.3.2. Porosimétrie mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) permet d'avoir accès à la distribution des interconnexions de porosités comprises entre de 0,01 et 100 μm . Les résultats relatifs aux trois compositions principales sont présentés dans les lignes qui suivent.

La Figure 117 présente les résultats obtenus les compositions *REFERENCE* et *AD-ISOC₇₅*. Trois courbes sont tracées pour chaque composition. Elles correspondent à trois morceaux différents et permettent d'évaluer la reproductibilité des résultats.

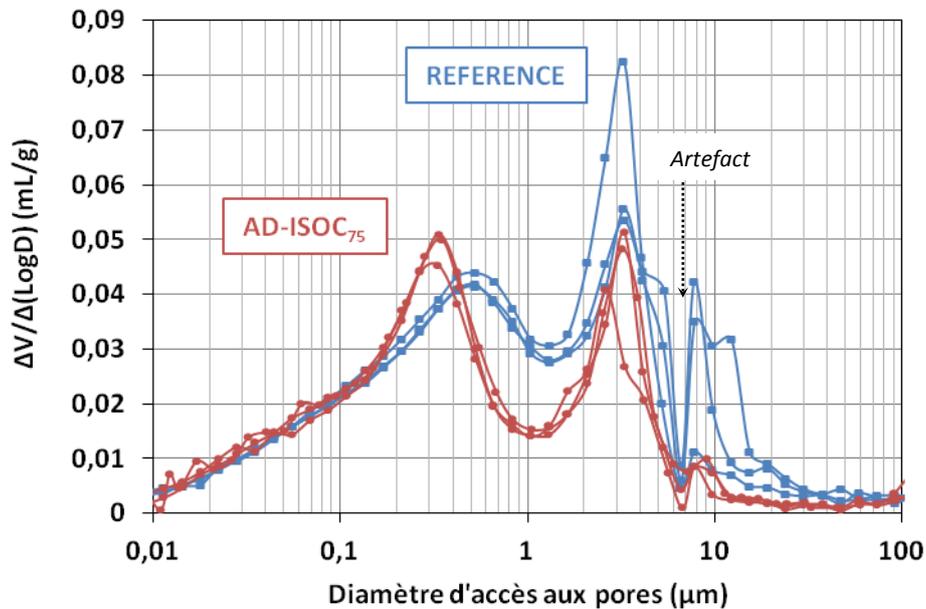


Figure 117 : Volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre d'accès aux pores, pour les échantillons *REFERENCE* et *AD-ISOC₇₅*

La reproductibilité des résultats est globalement bonne sauf pour la gamme de diamètres entre 5 et 20 μm pour *REFERENCE*, où une variabilité est observée. Précisons que pour l'ensemble des courbes, le point de mesure correspondant au diamètre de 7 μm est un artefact lié au passage de la basse pression à la haute pression. Les courbes tracées permettent cependant de mettre en évidence des distributions de porosités assez proches pour les deux compositions, qui présentent deux pics à chaque fois ; l'un pour des diamètres équivalents de quelques dixièmes de microns et l'autre pour quelques microns. *REFERENCE* présente ainsi un premier pic autour de 0,5 μm et un second vers 3 μm . Pour *AD-ISOC₇₅*, le premier pic est légèrement décalé vers des diamètres plus fins (autour de 0,3 μm) tandis que le second est centré sur la même valeur que pour *REFERENCE*. La différence entre les deux pics est également plus nettement marquée, signifiant une distribution moins uniforme. Remarquons que la faible reproductibilité obtenue pour *REFERENCE* entre 7 et 20 μm semble indiquer une variabilité de la microstructure dans cette zone. Notons que dans la publication de *MOEVUS ET AL. 2015* menée sur une autre terre tamisée à 100 μm (de la terre à pisé, décrite en chapitre II), un seul pic, autour de 3 μm , est observé. Ce pic est donc commun aux deux terres. Le pic à environ 0,4 μm que nous observons ici est par contre propre aux FAC. La Figure 118 présente les résultats obtenus pour la composition *GEL* de la même façon que précédemment.

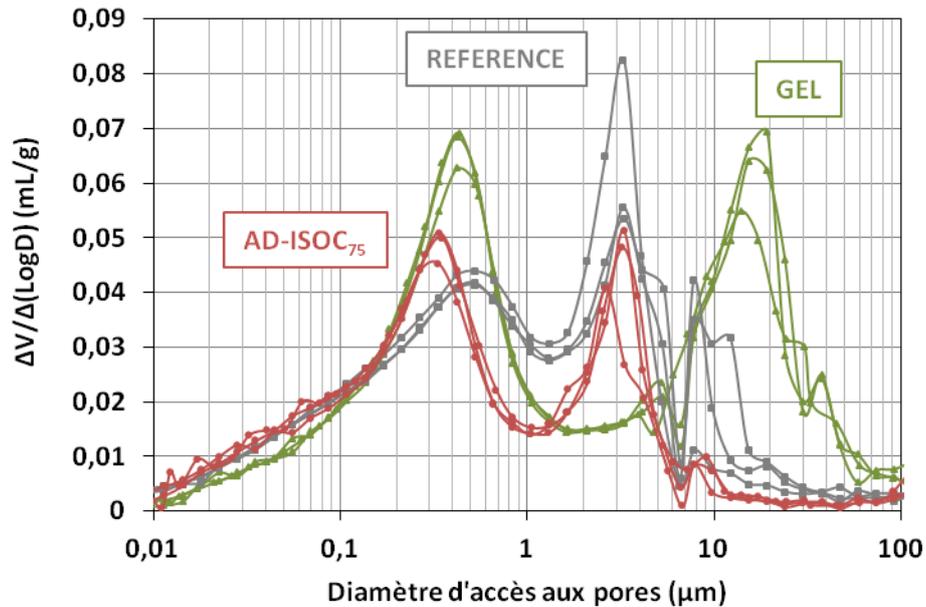


Figure 118 : Volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre d'accès aux pores, pour les échantillons REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL

Encore une fois, deux pics sont observés. Le premier se situe au même niveau que ceux observés pour REFERENCE et AD-ISOC₇₅ et correspond à un diamètre intermédiaire d'environ 0,4 μm. Il est cependant plus important, ce qui indique un volume poreux plus grand pour ces diamètres équivalents. Le second pic est quant à lui clairement décalé vers des porosités plus grandes, correspondant à 10-20 μm, contre 3 μm précédemment. Il s'agit de la différence la plus nette entre les trois compositions étudiées. Elle est ainsi probablement corrélée au phénomène de dégagement de CO₂ propre à la composition GEL. Celle-ci intervient dans les premières heures après élaboration, et tend à augmenter en toute logique la taille de certains pores.

Toutes les caractérisations présentées dans cette section mettent en évidence un effet important des additifs sur la microstructure et la densité des matériaux étudiés. La gélification de l'alginate semble notamment rendre la microstructure plus hétérogène et pourrait la fragiliser. Le Tableau 45 reprend les principales données obtenues. Les résultats concernant les propriétés d'usage du matériau pourront ainsi y être confrontés.

	REFERENCE	AD-ISOC ₇₅	GEL
Aspect de surface	bon	bon	bon
Porosité (PIM)	19,0 %	15,0 %	21,4 %
$\rho(PIM) / \rho(macro)$ (g/cm ³)	2,07 / 2,12	2,17 / 2,23	2,05 / 2,06
Clichés de tomographie RX	Présence de quelques larges porosités (jusqu'à 2,5 – 3 mm)		
	Beaucoup de fines porosités (50-100 μm)	Peu de fines porosités	Décohésion et quelques zones de microfissuration
Graphes de PIM	Présence de deux pics, l'un à quelques dixièmes de μm (noté a) et l'autre à quelques μm (noté b)		
	a : 0,5 μm b : 3 μm (large)	a : 0,3 μm b : 3 μm	a : 0,4 μm (plus important que pour les autres compositions) b : 10-20 μm

Tableau 45 : Synthèse des résultats de caractérisation de la microstructure

3) Propriétés mécaniques, hygrothermiques, et sensibilité à l'eau

Dans cette section nous précisons l'effet de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau. Nous étudions ainsi la résistance en compression, les performances hygrothermiques et la sensibilité à l'eau des différentes compositions réalisées.

3.1) Résistance en compression à 28 jours

La Figure 119 présente les moyennes de résistance en compression après 28 jours de séchage obtenues sur trois éprouvettes de chaque composition. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimale et maximale de chaque série de 3 essais.

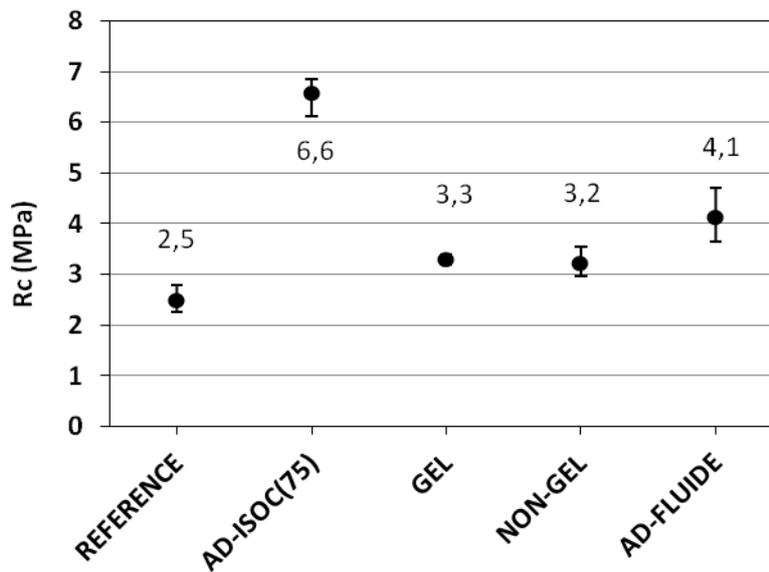


Figure 119 : Résistances en compression après 28 jours de séchage pour les cinq compositions réalisées

Intéressons-nous en premier lieu aux trois compositions principales. Par rapport à la référence, la composition *AD-ISOC*₇₅ montre une augmentation drastique de la résistance qui passe de 2,5 à 6,6 MPa, soit un gain de 264 %. Le dispersant permet en effet une amélioration de densité en réduisant la demande en eau pour une consistance identique lors de la mise en œuvre. Cependant des macropores allant jusqu'à 2 à 3 mm de diamètre sont toujours présents. [MOEVUS ET AL. 2015](#) suggèrent ainsi que la cohésion de la phase liante est augmentée à l'échelle nanométrique par un arrangement plus compact des particules (cf. schéma en Figure 120). La composition *GEL* présente quant à elle une résistance un peu supérieure à celle de *REFERENCE*. Sa densité est pourtant légèrement plus faible, pour une même teneur en FAC et une même consistance lors du coulage. De plus les clichés de tomographie ont révélé une fine décohésion matrice-grains, ainsi que la présence de zones hétérogènes microfissurées. L'effet de ces altérations impacte donc peu la résistance en compression du matériau. Le gain de cohésion apporté par le dispersant à l'échelle nanométrique semble donc toujours bien présent, et l'alginate pourrait éventuellement y participer ([DOVE ET AL. 2016](#)) mais leurs effets ne sont pas dé-corrélabes. Les deux dernières compositions amènent par ailleurs des éléments qui vont dans le sens de ces assertions ; malgré leur microstructure altérée par de larges défauts macroscopiques, leur résistance reste élevée. Celle de *AD-FLUIDE* est intermédiaire à *REFERENCE* et *AD-ISOC*₇₅, suggérant un effet du dispersant limitant l'effet négatif des macrodéfauts. Celle de *NON-GEL* est quant à elle équivalente à celle de *GEL*, impliquant un impact négligeable des macrodéfauts devant la bonne cohésion de la phase liante.

Plusieurs séries d'éprouvettes de composition *GEL* ont été réalisées au cours de la thèse. La résistance moyenne à 28 jours obtenue sur trois séries distinctes (trois éprouvettes testées par série) s'élève à 3,2 MPa, indiquant une bonne reproductibilité des résultats. Nous avons également testé trois éprouvettes 11 mois après leur élaboration. Celles-ci ont été conservées à température et humidité ambiante du laboratoire. Leur résistance moyenne à 28 jours atteint $3,1 \pm 0,1$ MPa, ce qui suggère que la résistance à long terme n'est pas affectée par la présence de l'alginate dans les conditions du laboratoire.

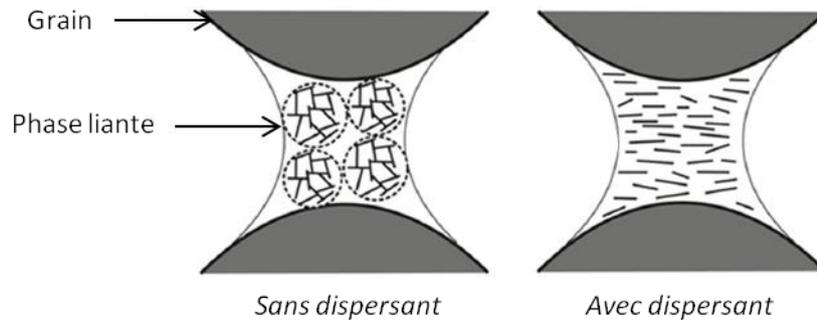


Figure 120 : Schéma de la microstructure d'un mortier de terre avec et sans dispersant (MOEVUS ET AL. 2015)

L'analyse des courbes de contrainte-déformation permet également de déceler un effet de l'alginate sur le comportement du matériau en compression. La Figure 121 présente une courbe représentative pour chaque composition principale.

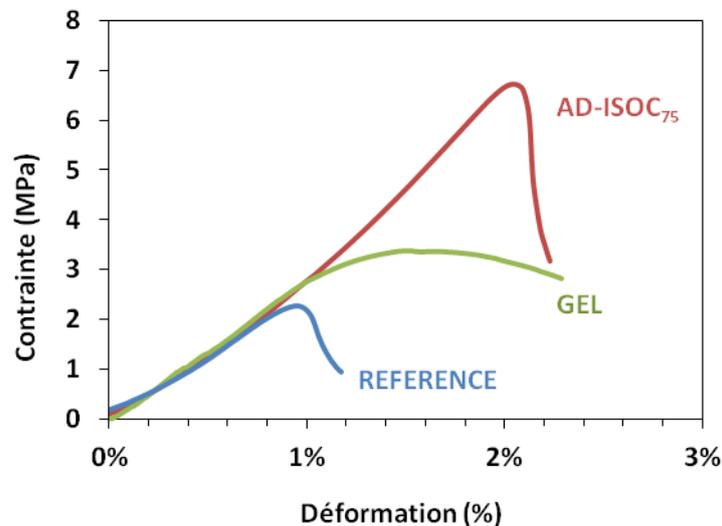


Figure 121 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour compositions REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL

Les matériaux REFERENCE et AD-ISOC₇₅ présentent un comportement quasi-fragile, avec une chute de charge brutale après la rupture. Pour l'éprouvette GEL, l'endommagement du matériau semble plus progressif et il n'y a pas de chute brutale après rupture. L'alginate semble donc favoriser un endommagement plus diffus du matériau. Le comportement des deux dernières compositions n'est pas représenté ici. Il est similaire à AD-ISOC₇₅ et REFERENCE pour AD-FLUIDE, et est variable dans le cas de NON-GEL, sûrement à cause des larges défauts. Des clichés MEB (tension entre 2 et 3 kV, distance de travail de 9,4 à 15,7 mm) ont été réalisés sur les surfaces fracturées des éprouvettes afin de déceler d'éventuelles différences entre les trois compositions principales. Ils sont présentés en Figure 122.

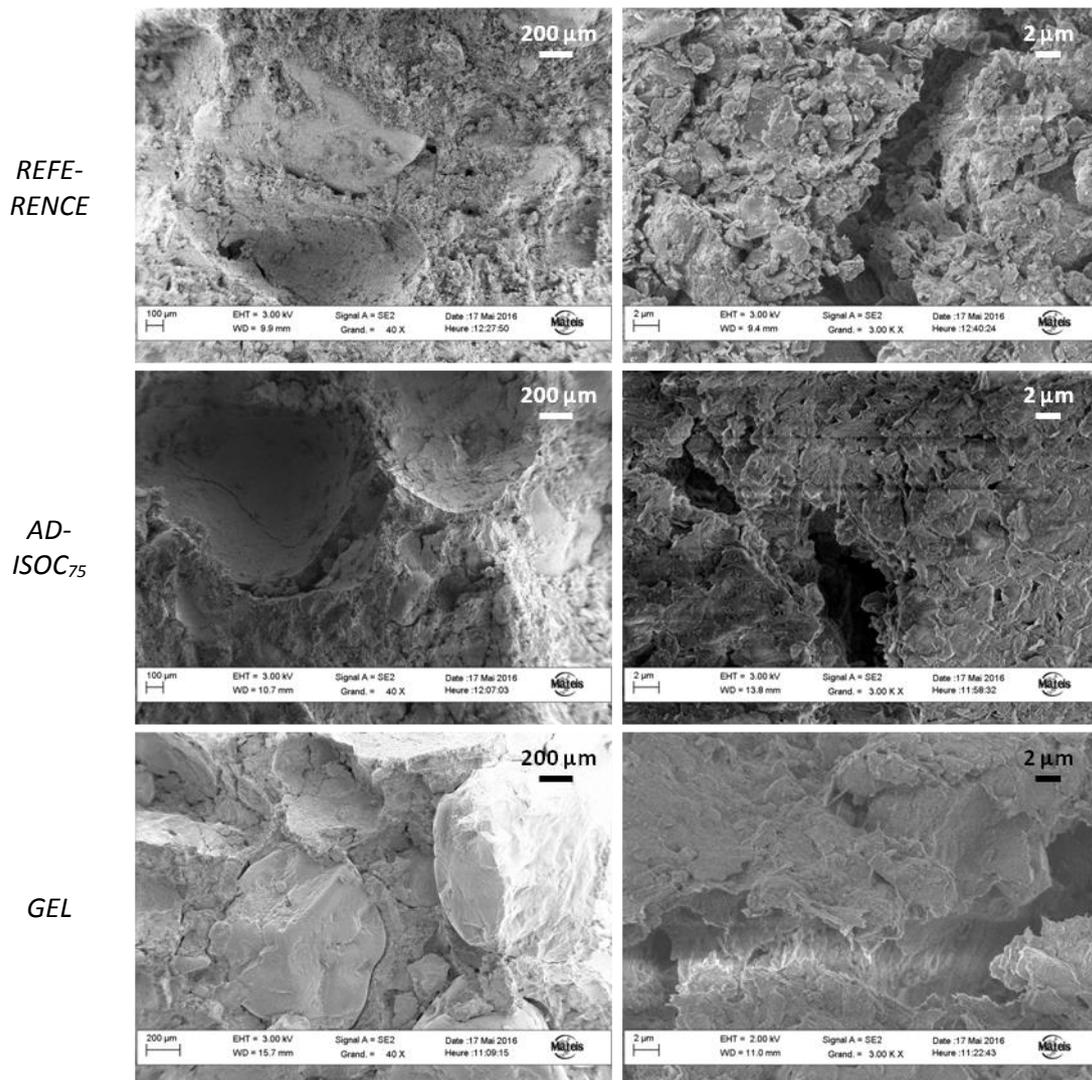


Figure 122 : Clichés MEB réalisés sur les surfaces de fracture des trois compositions principales

Les trois compositions montrent des microstructures homogènes. La principale différence est observée pour *REFERENCE* par rapport aux deux autres. Elle présente une surface plus rugueuse et sa structure à fort grossissement semble moins compacte et moins bien arrangée. Les microstructures de *AD-ISOC₇₅* et *GEL* ne présentent pas de différence notable entre elles.

3.2) Propriétés hygrothermiques

Les propriétés hygrothermiques ont été évaluées sur les trois compositions principales. Leur capacité de régulation d'humidité a été caractérisée via le tes du MBV (Moisture Buffering Value) et leur conductivité thermique par la technique laser flash.

Les valeurs de MBV ont été déterminées sur deux échantillons de chaque composition. Les résultats sont présentés en Figure 123. Nous précisons également la classification proposée par [RODE ET AL. 2005](#) pour différencier les performances des matériaux (la catégorie "excellent" pour les MBV > 2 n'est pas indiquée). Les bétons conventionnels et briques de terre cuite ont un MBV limité (0,4 g/(m².%HR)), les plaques de plâtre un MBV modéré (0,6 g/(m².%HR)) et les bétons cellulaires et panneaux d'épicéa un bon MBV (1 et 1,2 g/(m².%HR) respectivement) ([RODE ET AL. 2005](#)).

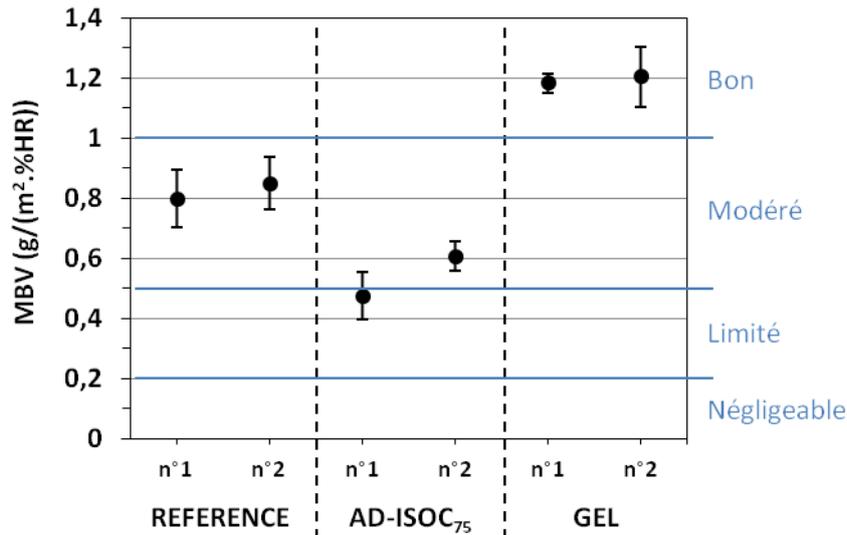


Figure 123 : Valeurs de MBV pour les compositions REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL. La reproductibilité des résultats est évaluée sur deux éprouvettes distinctes (n°1 et n°2) pour chaque composition. La classification indiquée est celle proposée par RODE ET AL. 2005

La bonne reproductibilité des résultats permet d'observer des différences entre compositions. Notons que peu de cycles ont été effectués et que ces valeurs donnent donc seulement une première idée à titre comparatif. La composition AD-ISOC₇₅ tend à réduire la valeur de MBV ; ceci semble en accord avec l'augmentation de la densité et la diminution du volume poreux. En revanche l'ajout d'alginate mène à une nette augmentation de MBV qui surpasse nettement celle de REFERENCE et passe ainsi dans la catégorie supérieure. Cette augmentation paraît en adéquation avec le caractère très hygroscopique du polymère. Une légère augmentation du volume poreux était de plus constatée en porosimétrie mercure par rapport à REFERENCE, et concernait en partie les fines porosités (0,4 µm) qui ont donc une surface spécifique élevée. Ceci pourrait également intervenir dans la hausse du MBV en contribuant à augmenter la surface d'échange disponible pour l'adsorption/désorption de l'eau, et en agissant peut-être en synergie avec l'alginate.

Notons cependant que la composition de référence présente un MBV relativement faible par rapport aux données présentées dans la littérature pour le matériau terre. Les travaux de MCGREGOR ET AL. 2014 sur des briques de terre compressée font état de valeurs allant de 1,1 à 3,7 g/(m².%HR). Ils soulignent cependant l'impact prépondérant de la minéralogie et de la granulométrie de la terre utilisée sur ces performances. L'influence de la mise en œuvre l'affecte également puisqu'elle impacte le réseau poreux.

L'augmentation induite par l'alginate dans le cas de notre mortier à base de FAC constitue un avantage important par rapport à la stabilisation au ciment qui diminue les performances hygrothermiques de la terre (ARRIGONI ET AL. 2017). Il est néanmoins possible que sur une terre présentant un MBV plus élevé initialement, l'alginate ne donne pas lieu à une augmentation aussi significative.

Les valeurs de conductivité thermique correspondant aux trois compositions principales sont indiquées en Figure 124. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type sur 3 mesures.

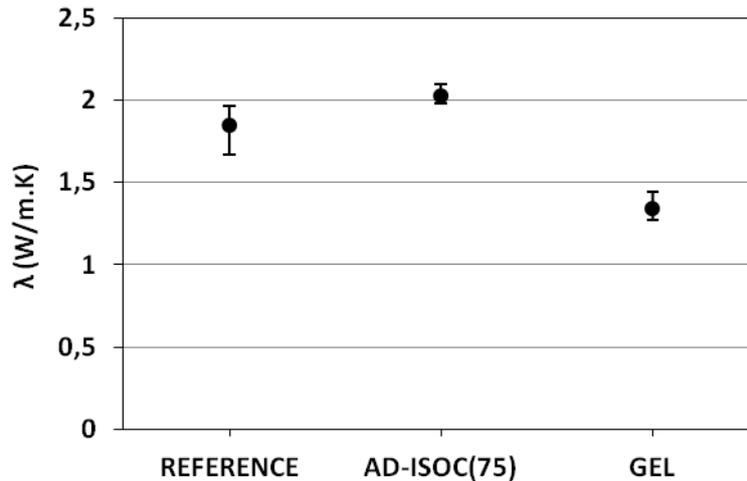


Figure 124 : Valeurs de conductivité thermique pour les compositions REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL

La conductivité thermique est sensiblement la même (proche de 2 W/m.K) pour les mortiers REFERENCE et AD-ISOC₇₅. Elle est grandement diminuée en présence d'alginate où elle atteint environ 1,4 W/m.K. Cette baisse peut être due aux porosités et décohésions sable-liant dues à l'expansion volumique lors de la gélification du matériau. Ceci constitue un effet bénéfique puisqu'une conductivité thermique plus faible augmente les économies d'énergie en conférant une meilleure isolation. Néanmoins là encore notre matériau de référence présente des performances faibles par rapport à la littérature ; la conductivité thermique des matériaux à base de terre est en général en dessous de 1,8 W/(m.K). Celle du pisé est notamment comprise entre 0,5 et 1,7 W/m.K (MOEVUS ET AL. 2013). La conductivité thermique dépend essentiellement de la masse volumique du matériau. La valeur très élevée dans le cas de AD-ISOC₇₅ pourrait donc s'expliquer par sa densité importante qui elle aussi se situe aux limites de ce qui est donné dans la littérature (1,6 à 2,2 g/cm³ pour le pisé, d'après MOEVUS ET AL. 2013).

3.3) Sensibilité à l'eau

Le matériau terre est connue pour sa sensibilité élevée à l'eau, en se désagréant facilement à son contact. Afin de détecter un éventuel effet bénéfique de l'alginate sur cette propriété, nous avons immergé les éprouvettes dans de l'eau déionisée pendant plusieurs jours et observé leur évolution. La Figure 125 présente l'évolution des éprouvettes REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL au bout de 5 min, 2h puis 3 jours d'immersion. Une éprouvette de la série NON-GEL a également été testée et a présenté un comportement similaire à AD-ISOC₇₅.

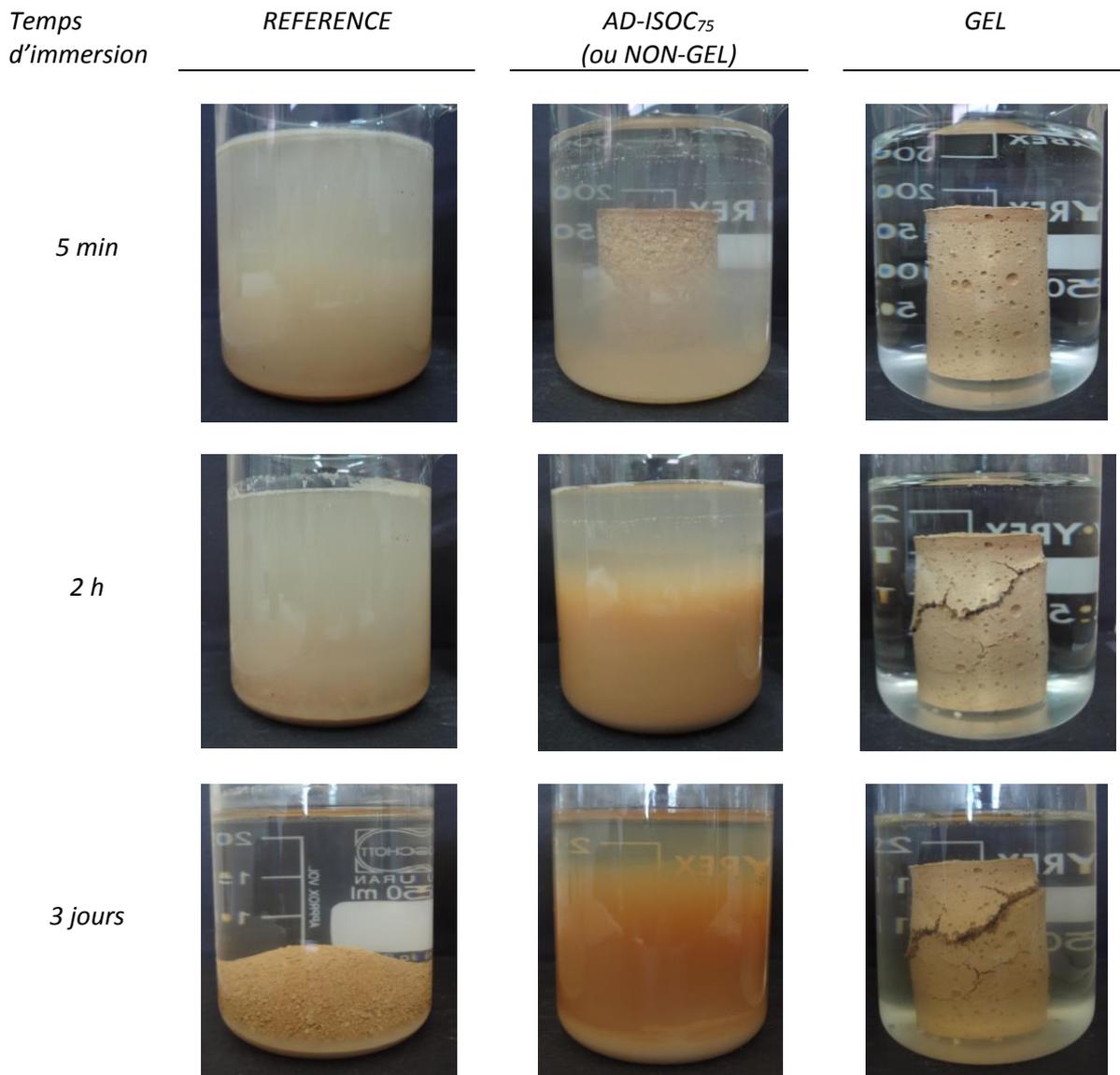


Figure 125 : Evolution des éprouvettes REFERENCE, AD-ISOC₇₅ et GEL lors d'une immersion dans de l'eau déionisée après 5 min, 2 h et 3 jours

Les éprouvettes REFERENCE et AD-ISOC₇₅ commencent à se désagréger dès les premières secondes d'immersion. Le phénomène est particulièrement rapide pour REFERENCE tandis qu'il est un peu ralenti pour AD-ISOC₇₅. Ceci peut provenir de l'arrangement plus compact des particules d'argiles comme suggéré auparavant. Les différences d'opacité à 2h et 3 jours suggèrent quant à elles un plus grand nombre de particules en suspension pour AD-ISOC₇₅, traduisant l'action du dispersant toujours présente. L'éprouvette GEL présente quant à elle un comportement très différent. A 5 min aucun phénomène de désagrégation n'est observé, et seul un dégagement de bulles d'air a lieu indiquant la pénétration d'eau dans le matériau. Au bout de 2h toujours aucune désagrégation n'a lieu. En revanche un gonflement lié à une absorption d'eau est constaté, assorti d'une fissuration importante. La situation évolue peu au bout de 3 jours.

Les conditions de ce test sont très sévères pour le matériau étudié, mais elles permettent de mettre en évidence un réel effet du gel d'alginate qui empêche la désagrégation du matériau dans l'eau. L'éprouvette est bien sûr détériorée et sa résistance devient très faible, néanmoins ceci suggère que la résistance à l'érosion puisse être considérablement améliorée, et éventuellement la résistance à l'abrasion vu le gain de cohésion visible sous l'eau. Au cours de leurs travaux portant sur l'ajout d'alginate à des briques de terre crue, DOVE ET AL. 2016 rapportent n'avoir observé aucune

amélioration de ces propriétés (cf. chapitre I – partie III). Cependant ils n'induisent pas la gélification du polymère par la libération d'ions calcium. Or nous voyons ici que le paramètre déterminant pour constater un effet est la gélification effective de l'alginate ; sa simple présence (éprouvette *NON-GEL*) n'induit aucune amélioration visible par rapport au cas avec dispersant. Il est donc permis d'espérer une amélioration des propriétés susmentionnées, ce que des tests appropriés permettraient d'évaluer (MILLOGO ET AL. 2014, AGUILAR ET AL. 2016, DOVE ET AL. 2016). Il est également important de noter que ces tests d'immersion ont été effectués six mois après élaboration des éprouvettes. La question de la durabilité du réseau gélifié et de la dégradation du polymère au cours du temps (et selon les conditions) conditionnera donc directement son efficacité.

Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons montré que l'utilisation de l'alginate était une voie d'innovation sérieuse pour le développement des bétons de terre coulables.

La réalisation du plan d'expériences a tout d'abord permis d'évaluer la résistance mécanique conférée à des mortiers de terre par la gélification de l'alginate, tout en évaluant l'effet de différents paramètres de formulation (masse molaire de l'alginate et concentration en alginate, en HMP et en GDL) sur cette résistance. La composition optimale donnée par le plan d'expériences a été validée à l'aide d'une série d'éprouvettes supplémentaire. Leur résistance en compression à 24h et sans séchage s'élève à près de 0,1 MPa, ce qui est théoriquement suffisant pour qu'un mur de 3 m de haut tienne sous son propre poids. La quantité d'alginate ajoutée reste relativement faible (< 0,2 % du poids sec). L'aspect des éprouvettes après démoulage a permis d'identifier un effet négatif de la dissolution de la calcite permettant la gélification ; elle est en effet accompagnée d'un dégagement de CO₂ menant à une expansion volumique conséquente durant la gélification. Celle-ci pourrait notamment exercer des pressions importantes sur les coffrages du mur, en plus de son impact négatif sur la microstructure.

Nous avons également développé des essais sur liant permettant d'estimer leur résistance après gélification sans réaliser les mortiers, ainsi que leur temps d'ouvrabilité en rhéologie d'écoulement. La mise au point de ces deux tests a permis de réaliser une étude plus approfondie des effets du HMP et du GDL, en permettant de représenter leur effet sur la résistance à 24h sans séchage et le temps d'ouvrabilité sous la forme d'un abaque. Des analyses d'ions calcium ont par ailleurs permis de quantifier les ions disponibles pour la gélification en fonction des quantités de GDL et de HMP, et de les corrélérer aux résistances macroscopiques. Les analyses par ICP et électrode sélective d'ions calcium se sont révélées complémentaires en permettant de mesurer le calcium total et le calcium libre (non-complexé) respectivement. Ceci a permis d'identifier une limite du GDL, qui participe aussi à la complexation d'une partie des ions calcium libérée.

Nous avons enfin vérifié l'impact de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau. Nous avons ainsi mis en évidence que la présence du polymère gélifié, forcément accompagné des dégradations microstructurales lors du phénomène d'expansion volumique, permettait tout de même d'atteindre une résistance en compression à l'état sec élevée, qui s'est même avérée supérieure à celle du matériau de référence. La phase liante bénéficie d'une cohésion améliorée par l'ajout du dispersant et éventuellement de l'alginate, ce qui permet de compenser les défauts observés dans la microstructure (décohésion matrice-grain et zones hétérogènes présentant des microfissures). L'alginate est en outre bénéfique aux performances hygrothermiques du matériau et pourrait améliorer sa résistance à l'érosion.

Chapitre V – Transfert du procédé sur d'autres terres puis à l'échelle du béton

I – Généralisation à d'autres terres : terre à pisé et terre rouge	182
1) Potentiel de libération d'ions calcium sous acidification	182
2) Besoin en HMP	183
3) Elaboration d'un mortier et tests au plot Vicat sur différents liants	183
4) Conclusion.....	185
II – Extrapolation à une formulation de béton	186
1) Protocole d'élaboration et formulation de base	186
1.1) Adaptation du protocole d'élaboration des éprouvettes	186
1.2) Choix de la composition de base	186
2) Essais préliminaires.....	187
2.1) Consistance et maintien d'ouvrabilité des premières gâchées	187
2.2) Problématique du maintien d'ouvrabilité	188
2.3) Amélioration du temps d'ouvrabilité.....	190
3) Preuve de concept : coulage d'un muret à l'échelle 1.....	191
3.1) Optimisation de la formulation	191
3.2) Coulage du muret	194
3.3) Estimation du prix de revient	195
4) Conclusion.....	196
Conclusion du chapitre V	197

Dans ce chapitre nous explorons la faisabilité du procédé sur d'autres terres moins calcaires, puis à l'échelle du béton proprement dite.

I – Généralisation à d'autres terres : terre à pisé et terre rouge

Tout au long de ce travail de thèse, nous avons utilisé une terre riche en calcaire qui présentait ainsi l'avantage d'être utilisée en tant que source interne d'ions calcium. Dans un souci de généralisation du procédé, nous nous intéressons ici à sa faisabilité en présence avec deux autres terres faiblement calcaires : la terre rouge (TR) et la terre à pisé (TAP). Elles contiennent respectivement 0,51 et 0,94 %wt de calcium (exprimé en CaO, sur cuit) contre 55,1 %wt pour les FAC. Nous disposons de ces deux terres sous forme tamisée à 100 μm . Les suspensions et mortiers ont ainsi été réalisés avec les mêmes protocoles que pour les FAC. Des analyses ICP ont été menées pour doser le calcium libéré en présence de GDL, puis des tests de fluidité et de gélification ont été opérés sur phase liante et sur mortier à l'aide de l'alginate HV.

1) Potentiel de libération d'ions calcium sous acidification

Nous avons évalué dans un premier temps la capacité de libération d'ions calcium des deux terres en présence de GDL. Des analyses par ICP ont pour cela été réalisées sur des suspensions concentrées à 50 %wt de terre. Ces dernières sont mélangées durant 24h avant centrifugation et filtration pour analyse. La Figure 126 indique la quantité de calcium libérée en fonction du taux de GDL ajouté pour les deux terres étudiées. Les résultats obtenus avec les FAC sont rappelés pour comparaison.

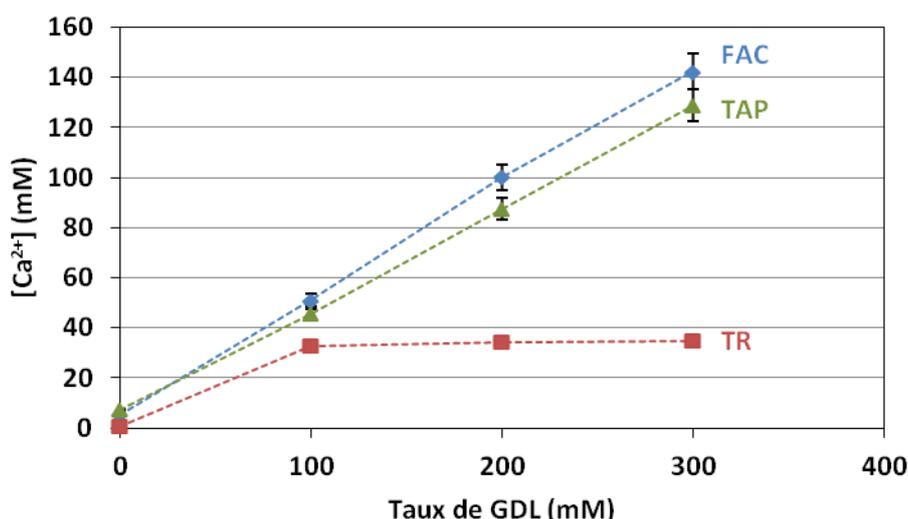


Figure 126 : Concentration de calcium en fonction du taux de GDL mesurée à l'ICP (suspensions contenant 50 %wt de terre tamisée, temps de mélange de 24h)

La TR et la TAP montrent toutes deux une capacité à libérer des ions calcium lorsque du GDL est ajouté. La TAP montre un comportement similaire à celui des FAC ; la concentration de calcium augmente de façon linéaire avec le taux de GDL. La quantité d'ions libérés est cependant légèrement inférieure à celle des FAC. La TR présente quant à elle une saturation dès 100 mM de GDL ajoutés, où une quantité maximale de calcium est atteinte. Ces résultats sont importants, car ils montrent qu'une terre faiblement calcaire peut tout de même libérer autant de calcium que les FAC.

2) Besoin en HMP

Les deux nouvelles terres étudiées libèrent, comme les FAC, quelques mM de calcium dès qu'elles sont immergées dans l'eau. En présence d'alginate, cette libération donne lieu à une gélification inhomogène non contrôlée. Celle-ci peut être évitée en ajoutant du HMP qui forme des complexes avec les cations. Nous évaluons ici le comportement de mélanges de terre et alginate avec différents taux de HMP. Une solution d'alginate à 12 g/l contenant la quantité voulue de HMP est ajoutée à une suspension de terre à 66,7 %wt. Le comportement du mélange obtenu est évalué macroscopiquement. Les observations sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Terre	Alginate	HMP	Observations	
			TR	TAP
49 %wt	6 g/l	0,0 %s/s	Faible épaissement provoquant une gélification inhomogène avec formation de grumeaux et de filaments gélifiés	Epaissement prononcé très rapide. Gélification inhomogène avec formation de grumeaux et de filaments gélifiés
		0,5 %s/s	Dispersion fluide et homogène	Epaissement rapide mais meilleure homogénéité du mélange
		1,0 %s/s	Idem	Dispersion fluide et homogène,
		1,5 %s/s	Idem	Idem

Tableau 46 : Effet du taux de HMP sur l'homogénéité et la fluidité d'une dispersion de TAP (49 %wt) et d'alginate (6 g/l)

Un taux de HMP de 0,5 %s/s suffit à éviter la gélification non contrôlée de la suspension de TR, alors qu'il faut 1,0 %s/s dans le cas de la TAP. Le comportement de la TAP se rapproche donc une fois de plus de celui des FAC, tandis que la TR montre une moindre propension à libérer du calcium.

Un ajout de 200 mM de GDL a été effectué sur les suspensions présentant un aspect fluide et homogène. Toutes ont montré une transition liquide-solide en l'espace de 24h, validant ainsi la gélification de l'alginate dans ces conditions. La suspension de TAP présente cependant une gélification très rapide ; la suspension à 1,5 %s/s de HMP est figée en une dizaine de minutes seulement. Les suspensions de TR présentent des temps d'ouvrabilité plus étalés : respectivement 10 min, 30 min et plus d'une heure pour les taux de HMP de 0,5, 1,0 et 1,5 %s/s.

3) Elaboration d'un mortier et tests au plot Vicat sur différents liants

Afin d'évaluer l'effet de chaque terre sur la mise en œuvre et la résistance après gélification, les deux suspensions suivantes ont été réalisées :

- 66,7 %wt de TR, contenant 12 g/l d'alginate et 1,63 %s/s de HMP ;
- 66,7 %wt de TAP, contenant 12 g/l d'alginate et 1,63 %s/s de HMP.

Une partie de ces suspensions a servi à élaborer des éprouvettes de mortier, tandis qu'une autre a permis de réaliser quelques estimations de résistance au plot Vicat. Les mortiers ont été élaborés de la même façon que dans le cas des FAC.

Dans le cas de la TR, trois prélèvements de 100 g de liant ont été faits pour des tests au plot Vicat. Trois taux de GDL sont ajoutés : 100, 200 et 300 mM. Le temps d'ouvrabilité évalué macroscopiquement est d'environ 1h30 pour 200 mM de GDL, et 1h pour 300 mM, ce qui est plus élevé que pour les FAC. Les estimations au plot Vicat des résistances à 24h sont présentées en Figure 127 et comparées au cas des FAC.

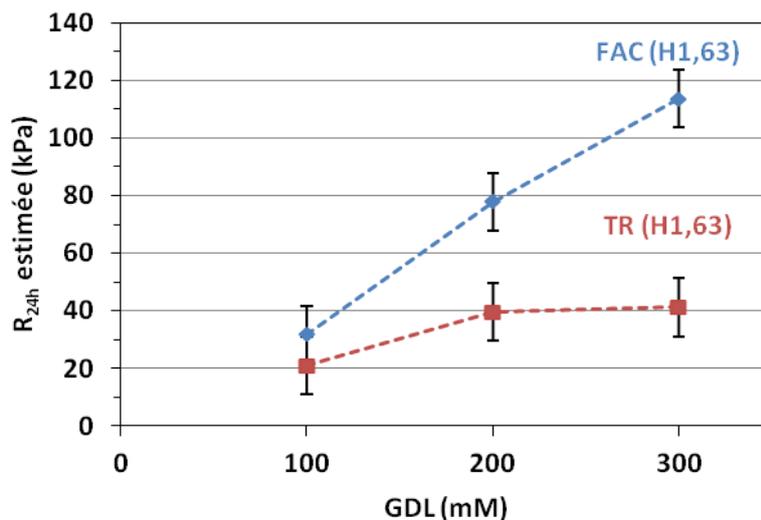


Figure 127 : Estimation de la résistance à 24h au plot Vicat, pour différents taux de GDL. H1,63 fait référence au taux de HMP de 1,63 %s/s

Les résistances estimées sont bien moindres que pour les FAC. De plus elle n'augmente plus après 200 mM de GDL en stagnant à 40 kPa. Ceci rejoint les résultats ICP présentés plus haut, qui montraient que la libération d'ions calcium n'augmentait plus après une certaine limite, qui était alors de 100 mM de GDL. Le fait que la limite soit plus élevée ici est attribuable à la moindre concentration en terre des suspensions utilisées pour les analyses ICP.

Des éprouvettes de mortier ont été réalisées avec 200 mM de GDL. Le mortier frais présente un étalement de 16,2 cm à la table à choc, donc un comportement similaire à un mortier de FAC de composition identique. Après 24h, la résistance obtenue est par contre bien moindre, et s'élève à 54 kPa. L'estimation réalisée au plot Vicat est donc légèrement sous-estimée (40 kPa), bien que représentative de l'ordre de grandeur atteint. Cette résistance pourrait être améliorée en réduisant le taux de HMP ; la marge de manœuvre offerte par le temps d'ouvrabilité un peu plus élevé à 1,63 %s/s (par rapport aux FAC) le permettrait. La capacité de libération de calcium de la terre rouge reste cependant limitée, et cette terre s'avère donc moins adaptée que les FAC au procédé de gélification développé. Elle requerrait un apport externe de calcium (par exemple sous forme de phosphates) pour augmenter la résistance à 24h.

Dans le cas de la TAP, la suspension obtenue semble très pâteuse par rapport à ce qui est obtenu avec les FAC (ou la TR) dans les mêmes conditions. Afin de voir si ceci peut provenir d'un manque de HMP, deux autres mélanges avec 1,75 %s/s et 2 %s/s de HMP ont été réalisés. Aucune amélioration n'est constatée, ce qui implique que ceci est propre à la nature et à la granulométrie de la terre utilisée qui donnent lieu à des mélanges demandant plus d'eau pour une même consistance. En ajoutant 200 mM à la suspension contenant 1,63 %s/s de HMP, la résistance estimée s'élève à 87 kPa pour 1,63 %s/s de HMP. Elle est donc du même ordre de grandeur que pour les FAC. Le temps d'ouvrabilité est cependant beaucoup plus faible. Il est d'une dizaine de minutes seulement.

Des éprouvettes de mortiers ont été réalisées avec 200 mM de GDL, en utilisant le liant de base (66,7 %wt de TAP et 1,63 %s/s de HMP). L'étalement à la table à choc est de 11,7 cm seulement, confirmant l'aspect plus pâteux de la suspension de base. Nous avons ajouté de l'eau déionisée afin d'ajuster la consistance. Un étalement de 15,5 cm est atteint, permettant une mise en place plus aisée. Après ajout de GDL, le mortier redevient ferme très rapidement ; 10 min après, l'étalement est de nouveau redescendu à 11,7 cm. La résistance obtenue à 24h s'élève ainsi à 32 kPa seulement, bien en deçà des 87 kPa estimés au plot Vicat. Ceci traduit la dilution de l'ensemble du système lors

de l'ajustement de la consistance. Le liant équivalent est alors composé de 61,7 %wt de TAP, 9,7 g/l d'alginate et 161 mM de GDL. La mise en oeuvre rendue difficile par l'épaississement rapide du matériau induit également un compactage moins efficace.

La terre à pisé présente ainsi un potentiel de gélification tout aussi intéressant que celui des FAC. Néanmoins la formulation nécessite d'être adaptée pour obtenir une bonne fluidité au départ et un maintien d'ouvrabilité suffisant, et ceci au détriment de la résistance à 24h.

4) Conclusion

Les FAC constituent une terre particulièrement adaptée au procédé développé puisqu'elles contiennent beaucoup de calcium pouvant être utilisé pour la gélification. Afin d'évaluer la généralisation du procédé, il était donc important de faire quelques essais préliminaires sur des terres faiblement calcaires. Ces premiers essais ont révélé qu'une faible teneur en calcite n'est pas forcément indicative d'une faible capacité de libération de calcium. La terre à pisé permet ainsi de relâcher des quantités d'ions calcium proches de celles obtenues avec les FAC avec un ajout de GDL équivalent. Elle présente cependant un comportement spécifique (demande en eau plus prononcée, transition liquide-solide accélérée) qui ne permet pas de transférer directement les règles de formulation établies pour les FAC. La terre rouge présente quant à elle une capacité de libération d'ions calcium beaucoup plus limitée que celle des FAC, puisqu'un maximum est atteint avant 300 mM de GDL. Cette terre nécessiterait donc un apport externe de calcium pour améliorer la résistance du gel formé. Ceci serait l'occasion de limiter les désagréments intrinsèques à la dissolution du CaCO_3 . Par exemple dans l'étude de XIE ET AL. 2003 portant sur le *Gelcasting* de barbotines d'alumine, le calcium a pu être ajouté sous la forme de phosphates ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) plutôt que de carbonates, évitant toute altération de la microstructure liée au dégagement de CO_2 .

II – Extrapolation à une formulation de béton

Dans cette section, nous effectuons des essais préliminaires pour transférer le procédé à l'échelle du béton et réaliser une preuve de concept sous forme d'un muret de terre coulée. L'objectif est de formuler un béton assez fluide pour être mis en place par coulage ou pompage et compacté à l'aide d'une aiguille vibrante, et présentant une solidification permettant un décoffrage en 24h. Nous exposerons les difficultés rencontrées lors de ce changement d'échelle et la preuve de concept finalement réalisée.

1) Protocole d'élaboration et formulation de base

1.1) Adaptation du protocole d'élaboration des éprouvettes

La réalisation des éprouvettes de béton est beaucoup plus lourde que celle des éprouvettes de mortier. Pour chaque gâchée, 16 litres de béton frais sont élaborés. Dans ces conditions, la préparation préalable d'un liant contenant l'alginate (HV), le HMP et les FAC apparaît très contraignante. Nous avons ainsi décidé de simplifier le procédé, ce qui permet également de se rapprocher des conditions réelles sur chantier. Ainsi, seule une solution mère d'alginate à 15 g/l est préparée à l'avance. Les étapes du procédé d'élaboration sont les suivantes :

- Malaxage à sec des graviers, du sable, et des FAC pendant 1 min dans un bac à gâchée humidifié. Un malaxeur à béton Collomix est utilisé (Figure 128) ;
- Ajout de la quantité requise d'eau déionisée et de solution mère d'alginate contenant le HMP solubilisé, puis malaxage 3 min.

La consistance du béton obtenu est alors évaluée au cône d'Abrams, et peut être ajustée en ajoutant de l'eau déionisée si le béton est trop ferme. Le GDL est alors ajouté suivi d'un malaxage de 3 min. Les éprouvettes de compression sont réalisées par trois couches vibrées à l'aiguille vibrante, dans des moules cylindriques standards en carton ($\Phi = 110$ mm, $h = 220$ mm). Ils sont fermés hermétiquement avant les tests en compression à 24h, afin d'obtenir la résistance due à la gélification et non au séchage du matériau.



Figure 128 : Malaxeur à béton Collomix utilisé pour la réalisation des gâchées

1.2) Choix de la composition de base

La formulation de base des bétons d'argiles a été adaptée à partir de règles de formulation standard des bétons de ciment. Les quantités relatives de graviers, sable et FAC ont ainsi été définies à l'aide de la méthode de Dreux-Gorisse, en assimilant les FAC au ciment et en visant un béton pompable, donc contenant une plus grande part de sable par rapport aux graviers. La composition pour 15 litres de béton est indiquée ci-dessous.

Graviers	Sable	FAC
14,2 kg	13,8 kg	4,48 kg

Tableau 47 : Composition de base des bétons

Les matières premières n'étant pas stockées à l'étuve, l'humidité du sable et des FAC est prise en compte pour adapter la quantité d'eau à ajouter en conséquence. Précisons que du sable et des graviers roulés sont utilisés. Leurs fiches techniques sont disponibles en *Annexe B*.

2) Essais préliminaires

Le passage à l'échelle du béton s'accompagne de changements importants par rapport aux mortiers réalisés au laboratoire ; malaxeur différent, sable différent et présence de graviers. Ces différences peuvent potentiellement donner lieu à des difficultés au niveau de l'ouvrabilité ou de la résistance des bétons formulés. Des essais préliminaires sont donc requis pour les identifier et adapter la formulation en conséquence.

2.1) Consistance et maintien d'ouvrabilité des premières gâchées

Dans l'industrie, la consistance des bétons frais est évaluée grâce au cône d'Abrams. Cinq classes d'affaissement sont définies en fonction de l'affaissement mesuré et sont rappelées dans le Tableau 48.

Classe de consistance		Affaissement (mm)
S1	Ferme	10 à 40
S2	Plastique	50 à 90
S3	Très plastique	100 à 150
S4	Fluide	160 à 210
S5	Très fluide	> 210

Tableau 48 : Rappel des classes de consistance des bétons

La réalisation d'un voile de béton par coulage et vibration requiert une consistance S4 (voire S3 mais l'énergie de compaction à apporter est alors plus grande). Une mise en œuvre par pompage demande quant à elle une consistance plastique (S2 ou S3). Dans le cadre de notre étude, nous visons une consistance S4. Celle-ci permettra une réalisation facilitée des éprouvettes. D'autre part il s'agit du cas le plus défavorable concernant la résistance à 24h ; les résultats obtenus seront donc les performances minimales du matériau, et seront forcément meilleurs pour des consistances S2 ou S3 (qui demanderont moins d'eau ou permettront d'ajouter plus d'alginate).

Le premier objectif a ainsi été de déterminer la possibilité d'obtenir un béton de consistance fluide (S4) pour différentes concentrations en alginate. Dans un deuxième temps, le maintien d'ouvrabilité a été évalué sous ajout de 200 mM de GDL.

Trois gâchées²⁵ de béton ont été réalisées avec un taux de HMP de 1,63 %s/s et un rapport eau/FAC de 0,5 (équivalent aux liants comprenant 66,7 %wt de FAC). Ce rapport sera noté *E/C* par analogie aux bétons de ciment (rapport eau/ciment). Les trois gâchées diffèrent par leur concentration en alginate : 15, 6 et 3 g/l respectivement. Toutes ont donné lieu à une consistance très ferme (affaissement de quelques mm) et ont donc nécessité un ajustement de leur quantité d'eau pour fluidifier le matériau. Le tableau suivant présente les compositions après ajustement et l'affaissement obtenu au cône d'Abrams. L'ajout d'eau supplémentaire dilue l'alginate et sa concentration après ajustement est indiquée.

²⁵ Quantité de béton frais obtenue en une seule opération de malaxage

	Composition après ajustement		Affaissement
	E/C	[Alg] (g/l)	
Gâchée n° 1	0,88	8,5	70 mm (S2)
Gâchée n°2	0,64	4,7	180 mm (S4)
Gâchée n°3	0,64	2,3	190 mm (S4)
Gâchée n°4	0,73	4,1	217 mm (S5)

Tableau 49 : Composition des quatre premières gâchées de béton et affaissement obtenu après ajustement de la consistance

Pour la gâchée n°1 à haute concentration d'alginate (15 g/l à $E/C = 0,5$), l'ajout d'une quantité d'eau conséquente ($E/C = 0,88$) permet seulement d'atteindre une consistance S2. Nous n'avons pas ajouté plus d'eau en raison de la dilution déjà importante du système qui conduit à des effets préjudiciables au niveau du temps de séchage et de la porosité du matériau d'une part, et au niveau du potentiel de gélification (diminution de la concentration en alginate) d'autre part. Cette concentration particulièrement élevée en alginate ne nous semble ainsi pas pertinente pour la formulation d'un béton viable. Les gâchées n°2 et 3 ont quant à elles permis d'atteindre la consistance visée S4 avec un ajout modéré d'eau ($E/C = 0,64$). La concentration d'alginate passe en revanche de 3 à 2,3 g/l et de 6 à 4,7 g/l respectivement. La gâchée n°4 montre qu'une consistance très fluide est atteignable avec un rapport E/C légèrement supérieur (concentration en alginate initiale de 6 g/l).

Nous avons procédé à un ajout de 200 mM de GDL sur les trois dernières gâchées. Après les trois minutes de malaxage, la consistance est devenue très ferme, ce qui a rendu difficile le coulage des éprouvettes même avec l'aiguille vibrante. Par rapport à l'échelle du laboratoire (mortiers), le temps d'ouvrabilité est réduit de façon drastique ce qui pose un problème important pour la mise en œuvre du matériau et suscite des interrogations. La quatrième gâchée, reprenant la composition de la gâchée n°2 en ajoutant plus d'eau, n'a pas montré d'amélioration au niveau du maintien d'ouvrabilité.

2.2) Problématique du maintien d'ouvrabilité

Plusieurs hypothèses peuvent être émises concernant l'absence de maintien d'ouvrabilité à l'échelle du béton. Le problème pourrait provenir :

- d'un malaxage plus énergétique avec le malaxeur à béton qui provoquerait une mise en action plus rapide du GDL ;
- des granulats qui pourraient être moins propres que le sable normalisé CEN utilisé pour les mortiers, conditionné en petite quantité. Ils pourraient éventuellement contenir des fines problématiques, comme des smectites qui absorberaient une grande quantité de HMP non disponible alors pour le contrôle de la gélification ;
- de la nature des granulats pour béton qui sont décrits comme étant "silico-calcaires" alors que le sable CEN est indiqué comme étant "silicieux notamment dans ses fractions les plus fines".

Afin de déterminer si le problème provient du changement de granulats (nature et éventuelles impuretés), nous avons réalisé des tests comparatifs sur le sable normalisé CEN utilisé pour les mortiers à l'échelle laboratoire et le sable à béton. Dans ce cadre nous avons suivi l'ouvrabilité au cours du temps de mortiers gélifiants comprenant un sable ou l'autre, puis procédé à des dosages d'ions calcium sur des mélanges sable-eau-GDL pour évaluer la libération de calcium par les deux sables. Le sable à béton a également été lavé afin de déterminer si les différences sont dues à la

présence de fines ou à la nature du sable utilisé. Ce lavage a consisté en plusieurs rinçages à l'eau du robinet, suivis d'un stockage à 105°C pour séchage.

Intéressons-nous dans un premier temps à l'effet du sable sur l'ouvrabilité du matériau. Nous avons pour cela réalisé des mortiers comportant un ratio massique de sable/FAC égal à 70/30, 12 g/l d'alginate, 1,63 %s/s de HMP et 200 mM de GDL. L'étalement est mesuré à la table à chocs 5 min avant ajout du GDL puis après différents intervalles de temps pour évaluer le maintien d'ouvrabilité dans différentes configurations :

- 1) sable normalisé CEN ;
- 2) sable à béton ;
- 3) sable à béton lavé.

Deux mortiers distincts ont été réalisés pour chaque cas de figure afin d'évaluer la répétabilité. Les résultats sont présentés en Figure 129 en termes d'étalement mesuré à la table à chocs en fonction du temps écoulé depuis l'ajout de GDL. Le mélange est toujours homogénéisé 2 min au malaxeur planétaire avant mesure. *SB* fait référence au sable à béton.

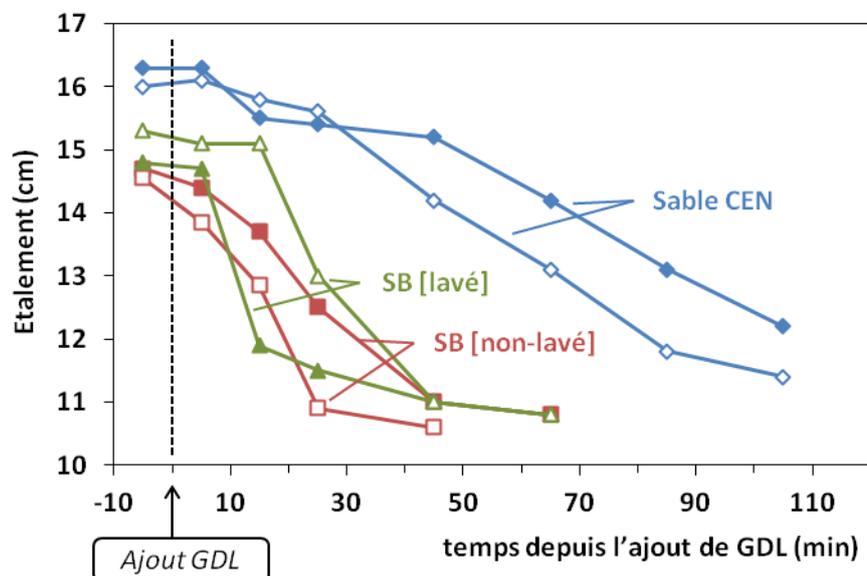


Figure 129 : Evolution de l'étalement en fonction du temps écoulé depuis l'ajout du GDL pour les trois mortiers réalisés. *SB* désigne le sable à béton

La répétabilité apparaît limitée, les conditions de tests n'étant pas optimales (pertes de matière à chaque mesure d'étalement notamment). Elle permet néanmoins d'observer une nette différence entre sable normalisé et sable à béton. D'une part l'ouvrabilité initiale (avant ajout du GDL) est meilleure pour le sable normalisé. Ceci peut provenir en particulier de la différence de granulométrie et donc de surface spécifique entre les deux sables. D'autre part le maintien d'ouvrabilité est clairement meilleur pour le sable normalisé ; elle diminue progressivement après 30 min, tandis qu'elle chute de façon abrupte avant 30 min pour le sable à béton. Le lavage tel que nous l'avons réalisé ne donne donc pas lieu à une amélioration notable. Ceci suggère que le problème est peu ou pas lié à la présence d'impuretés.

Afin d'apporter des informations complémentaires, intéressons-nous maintenant aux dosages d'ions calcium (par ICP) sur des mélanges sable-eau contenant ou non du GDL. Cette fois, nous avons immergé une quantité de sable donnée dans de l'eau déionisée pendant 24h. Le mélange a été agité trois fois à l'aide d'une spatule dans cet intervalle, puis le surnageant a été prélevé pour analyses. Les trois mêmes configurations que précédemment sont étudiées : sable CEN et sable à béton lavé

et non-lavé. Pour chaque configuration, deux essais sont effectués : l'un sans GDL, l'autre avec 200 mM de GDL. Le rapport sable/eau est de 82/18, comme dans les mortiers habituels comprenant 66,7 %wt de FAC. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 50. Le rapport molaire $[Ca^{2+}]/[H^+]$ est obtenu en considérant que 1 mol de GDL libère 1 mol de H^+ .

	Sans GDL		Avec 200 mM de GDL		
	pH du surnageant	$[Ca^{2+}]$ (mM)	pH du surnageant	$[Ca^{2+}]$ (mM)	$[Ca^{2+}]/[H^+]$
Sable CEN	8,6	0,4	3,5	48	0,24
SB [non-lavé]	8,2	0,8	6,1	90	0,45
SB [lavé]	8,0	0,5	6,1	91	0,46

Tableau 50 : pH et concentration en calcium du surnageant récupéré pour les trois mélanges sable-eau-GDL réalisés

En l'absence de GDL, les trois sables ne présentent pas de différence significative au niveau de leur pH et libèrent très peu d'ions calcium. En présence de GDL, une quantité non négligeable de calcium est libérée par les sables. Le sable à béton lavé ou non en libère cependant deux fois plus que le sable normalisé CEN. Le rapport molaire $[Ca^{2+}]/[H^+]$ indique qu'on est alors proche du maximum théorique de 1 mol de calcium libérée pour 2 mol de H^+ introduites. De plus le pH du surnageant est légèrement acide ; il atteint 6,1 contrairement au cas du sable CEN pour lequel il est de 3,5.

Ces éléments suggèrent que le sable à béton est effectivement plus calcaire que le sable CEN ; il libère la quantité théorique d'ions calcium attendue sous acidification et son pH est beaucoup plus tamponné, confirmant la présence d'une espèce basique telle que la calcite.

L'utilisation d'un sable avec une base calcaire plus marquée que le CEN est donc bien à l'origine de la perte d'ouvrabilité observée dans la fabrication des bétons. Cela ne provient pas de la présence de fines, puisque les lavages semblent inefficaces. Imposer un type particulier d'agrégat pour la fabrication des bétons de terre n'étant pas réaliste, d'autres pistes de contrôle de l'ouvrabilité sont explorées.

2.3) Amélioration du temps d'ouvrabilité

Sachant qu'une opération de lavage n'améliore pas le temps d'ouvrabilité, nous avons essayé d'agir sur les quantités de HMP et GDL. Nous avons évalué l'effet de cette mesure en réalisant une nouvelle gâchée de béton comportant plus de HMP (2,5 %s/s) et moins de GDL (140 mM) que précédemment. La quantité d'alginate a été portée à 10 g/l (pour E/C = 0,5) afin d'évaluer dans le même temps la faisabilité avec cette concentration intermédiaire à celles testées précédemment. Elle permettrait en effet de compenser au moins en partie la perte de résistance due aux nouveaux taux de GDL et de HMP. Comme précédemment, un ajustement de la consistance a été nécessaire en passant à un rapport E/C de 0,73 permettant d'atteindre une consistance S4.

	Composition après ajustement		Affaissement		
	E/C	[Alg] (g/l)	Avant GDL	Après GDL	t = 20 min
Gâchée n°5	0,73	6,9	207 mm (S4)	205 mm (S4)	195 mm (S4)

Tableau 51 : Composition de la cinquième gâchée réalisée, et affaissement obtenu pour la composition finale avant ajout du GDL, 5 min après puis 20 min après

Après ajout du GDL, la consistance du béton reste inchangée (S_4) et est même maintenue plus de 20 min. L'augmentation du taux de HMP, couplé ici à une baisse de la concentration en GDL, est donc une réponse adéquate à la problématique de faible temps d'ouvrabilité. Cependant la résistance du béton à 24h est de 34 kPa, ce qui s'avère faible par rapport aux mortiers qui pouvaient atteindre une centaine de kPa. Elle est due aux modifications qui ont dû être apportées à la formulation en passant à l'échelle du béton. Ces derniers nécessitent d'une part plus d'eau pour obtenir une consistance fluide ce qui dilue les concentrations d'alginate et de GDL, et d'autre part d'augmenter la quantité de HMP et/ou diminuer la quantité de GDL pour permettre un maintien de l'ouvrabilité.

3) Preuve de concept : coulage d'un muret à l'échelle 1

L'objet de cette section est la réalisation d'une preuve de concept via le coulage d'un muret de béton de terre décoffrable en 24h. Un plan d'expériences a été réalisé dans le but d'optimiser la formulation et de sélectionner les paramètres optimaux pour la réalisation du muret.

3.1) Optimisation de la formulation

Un plan d'expériences a été réalisé afin d'optimiser la formulation des bétons. Ceci a été réalisé dans le cadre d'un projet court (5 jours) mené par des étudiants de l'INSA de Lyon. L'objectif était de formuler un béton de consistance fluide (au moins S_4 au cône d'Abrams) présentant un maintien d'ouvrabilité d'au moins 45 min et une résistance en compression supérieure à 70 kPa après gélification. L'effet de 4 paramètres sur l'ouvrabilité du béton frais et sa résistance à 24h a été étudié : concentrations en GDL, alginate et HMP et quantité d'eau via le rapport E/C . Afin de rendre les concentrations en alginate et GDL indépendantes de la quantité d'eau présente, il a été décidé de les exprimer en fonction de la masse de FAC (qui reste toujours identique), c'est-à-dire en %s/s. nous avons ainsi considéré un jeu de 4 paramètres à 2 niveaux (Tableau 52), demandant la réalisation de 8 gâchées.

	Paramètres			
	A	B	C	D
	[GDL] (%s/s)	[Alginate] (%s/s)	[HMP] (%s/s)	E/C
Niveau 1	1,35	0,3	2	0,67
Niveau 2	2	0,5	2,5	0,73

Tableau 52 : Paramètres et leurs niveaux choisis pour le plan d'expériences

Les niveaux ont été choisis sur la base des résultats obtenus sur les premières gâchées présentées plus tôt. En considérant un rapport $E/C = 0,5$, la concentration en alginate choisie correspond à 6 et 10 g/l et celle de GDL à 150 et 225 mM. Concernant le HMP, le niveau 1 a été choisi à 2 %s/s puisque nous avons vu qu'un taux de 1,63 %s/s donnait lieu à un raidissement prononcé dès l'ajout du GDL. Afin d'assurer une consistance initiale fluide, le rapport E/C a été fixé à des niveaux élevés (0,67 et 0,73). Le Tableau 53 indique la formulation des 8 gâchées réalisées ainsi que les résultats obtenus. L'évolution de la consistance est indiquée, à l'aide d'un code couleur, ainsi que la résistance à 24h.

n° essai	Composition				Classe de consistance <i>Affaissement précisé (en mm)</i>				R_{24h} (kPa)
	E/C	[Alg] (%/s)	[GDL] (%/s)	[HMP] (%/s)	Avant GDL	t = 5 min	t = 20 min	t = 45 min	
E1	0,67	0,3	1,35	2	(210)	(200)			38
E2	0,73	0,3	1,35	2					34
E3	0,67	0,5	1,35	2,5					38
E4	0,73	0,5	1,35	2,5					34
E5	0,67	0,3	2	2,5	(203)	(190)			33
E6	0,73	0,3	2	2,5				(180)	22
E7	0,67	0,5	2	2					42
E8	0,73	0,5	2	2			(120)		38

Légende :

Classe de consistance	
S1	10 – 40 mm
S3	100 – 150 mm
S4	160 – 210 mm
S5	> 210 mm

Résistance (R_{24h})	
Faible	< 25 kPa
Moyenne	25 – 35 kPa
Haute	> 35 kPa

Tableau 53 : Résultats des 8 gâchées du plan d'expériences : composition, ouvrabilité et résistance à 24h

Les résultats concernant l'ouvrabilité sont très positifs. En effet aucune gâchée n'a montré de perte d'ouvrabilité drastique juste après ajout du GDL, et trois d'entre elles ont présenté un maintien d'ouvrabilité excellent, en gardant une très bonne fluidité sur plus de 45 min. En revanche les résistances obtenues varient peu et restent faibles : la valeur maximale atteinte est de 42 kPa, contre 92 kPa obtenus sur éprouvette de mortier (cf. plan d'expériences du chapitre IV). La consistance S5 relevée initialement pour la majorité des gâchées ne s'est donc pas avérée être un choix intéressant de ce côté-là. Une consistance S4 pour toutes les gâchées aurait suffi et aurait permis de diminuer le rapport E/C ou d'augmenter la concentration en alginate, permettant de favoriser un peu plus la résistance. De plus la classe S5 correspond à un affaissement supérieur à 210 mm et n'en donne donc pas une valeur précise. Le traitement du plan d'expériences n'a donc pas été rigoureusement possible sur les valeurs d'affaissement proprement dites mais seulement sur la classe d'affaissement, ce qui paraît plus approximatif.

La Figure 130 présente les réponses mesurées en fonction des niveaux de chaque paramètre. Sur le même graphique, la valeur moyenne des huit gâchées est indiquée.

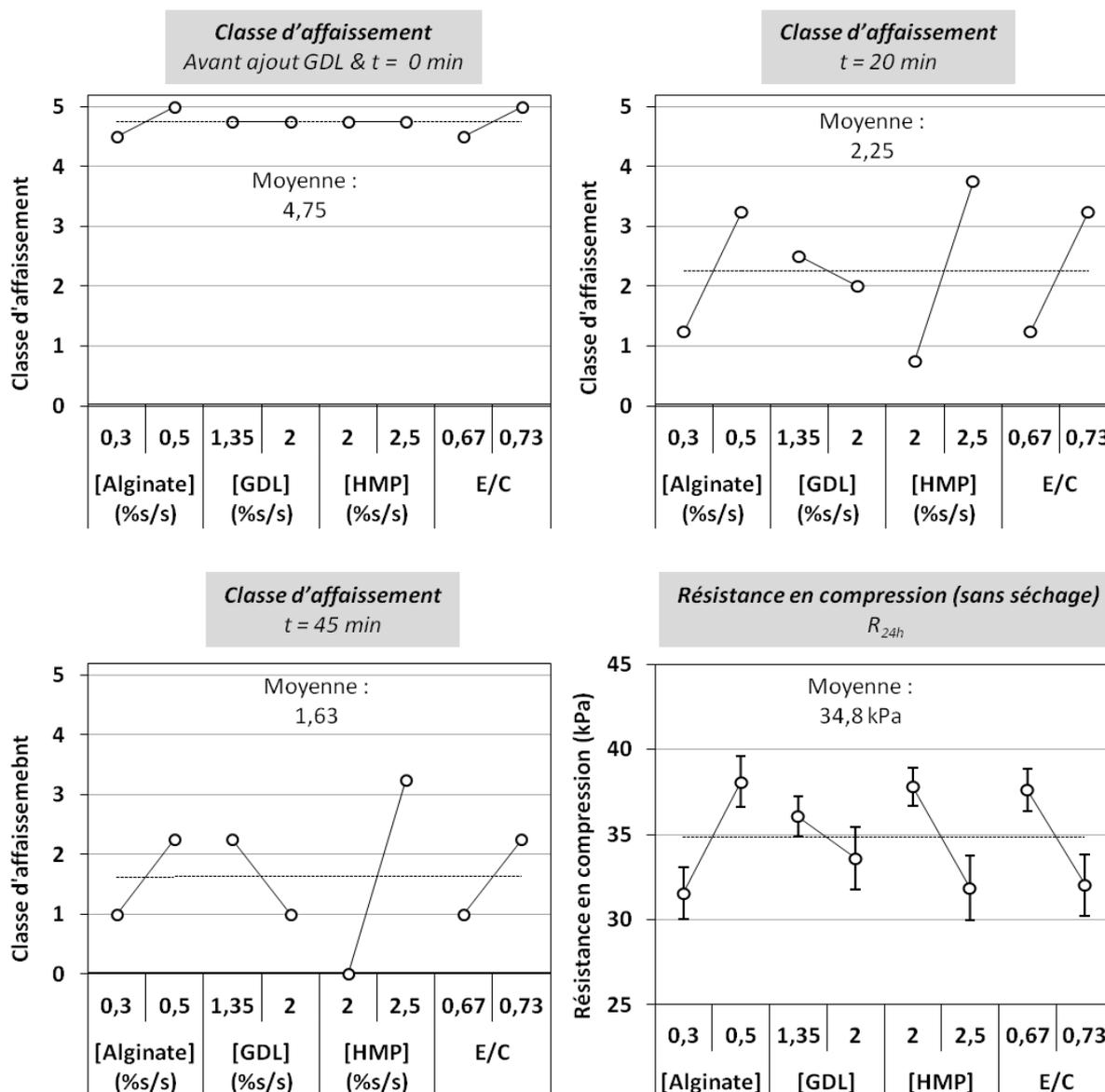


Figure 130 : Effet des paramètres sur la classe d'affaissement des bétons (avant ajout GDL puis à t = 0 min ; t = 20 min ; t = 45 min) et la résistance en compression 24h après coulage R_{24h} (sans séchage)

Concernant le maintien d'ouvrabilité, le paramètre déterminant pour l'améliorer est le HMP. Le taux de 2,5 %s/s donne le maintien optimal. Les effets des autres paramètres sont moins importants. Comme attendu, augmenter le rapport E/C ou diminuer le taux de GDL permet d'améliorer le maintien d'ouvrabilité. Cependant augmenter la concentration en alginate semble agir favorablement. Kuo & MA 2001 ont fait le même constat sur des gels d'alginate (en milieu aqueux et sans charges minérales) obtenus avec la méthode de gélification interne (cf. chapitre I). Ils suggèrent qu'une concentration plus élevée en alginate, induisant une viscosité plus prononcée de la solution, mène à un arrangement des chaînes polymère moins rapide pour former les zones de jonction.

Concernant maintenant la résistance à 24h, rappelons que les niveaux des paramètres testés ici ont mené à de faibles variations de cette dernière. Elles sont de l'ordre de quelques kPa seulement, ce qui limite la pertinence de l'analyse des effets des paramètres. Comme attendu la résistance augmente avec le taux d'alginate et diminue avec le taux de HMP et le rapport E/C. L'effet du GDL est négligeable ici au vu des barres d'erreur.

Pour conclure, le plan d'expériences nous a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir un maintien d'ouvrabilité supérieur à 45 min. Le muret sera réalisé avec la formulation optimale donnée par le plan d'expériences d'après les éléments suivants :

- Le maintien d'ouvrabilité doit être au minimum de 45 min. Le taux de HMP de 2,5 %s/s est obligatoirement choisi dans cette optique, bien qu'il soit préjudiciable à la résistance à 24h ;
- La concentration en alginate de 0,5 %s/s est choisie, puisqu'elle est bénéfique sur tous les plans ;
- La concentration en GDL de 1,35 %s/s est choisie. Elle permet de maximiser le temps d'ouvrabilité tandis que son impact est négligeable sur la résistance ;
- Le rapport E/C de 0,67 est choisi. Son effet est prononcé sur la résistance et les paramètres choisis précédemment assurent un maintien d'ouvrabilité suffisant.

Cette formulation correspond à la formulation E3 du plan d'expériences et aucun essai complémentaire de validation n'est donc requis. Pour donner un point de comparaison avec les formulations mortier, précisons que le rapport E/C de 0,67 correspond à un liant à 60 %wt de FAC. La concentration en alginate correspond alors à 7,5 g/l et celle en GDL à 168 mM. Ces valeurs sont toutes plus faibles que dans le cas de la composition optimale "E_{opt}" à l'échelle mortier, ce qui explique la faible gamme de résistance obtenue à l'échelle béton.

Si la résistance à 24h s'est révélée plutôt faible, il semble tout à fait possible de l'augmenter en procédant en mode essai/erreur à partir de la composition E3. Les pistes d'amélioration sont les suivantes :

- Le rapport E/C doit être abaissé et/ou la concentration en alginate augmentée pour atteindre une consistance S4. Ceci permettra d'augmenter la résistance à 24h et également de déterminer clairement l'évolution de l'ouvrabilité dans le temps par une mesure d'affaissement chiffrée (ce qui n'est pas permis pour S5). Jouer sur la concentration en alginate peut présenter l'avantage d'un effet bénéfique sur le temps d'ouvrabilité ;
- Un taux de HMP autour de 2,5 %s/s semble convenable et un taux de GDL entre 1,35 et 2%_{s/s} également. Un taux de GDL élevé est à préférer pour améliorer la résistance, mais le taux de HMP devra être augmenté également pour garder un maintien d'ouvrabilité acceptable.

Ces pistes d'amélioration n'ont pas pu être mises en œuvre par la réalisation de gâchées supplémentaires. Nous avons néanmoins procédé à la réalisation d'une preuve de concept présentée en section suivante.

3.2) Coulage du muret

Pour valider la faisabilité du procédé sur un élément vertical de taille réduite, nous avons procédé au coulage d'un muret de 40 cm de haut avec le béton de composition E3 du plan d'expériences précédent. Cette composition présente une consistance très fluide (classe S5) et un maintien d'ouvrabilité supérieur à 45 min. D'après les tests de compression sur éprouvettes standards, le matériau présente une résistance de 38 kPa 24h après coulage, permettant théoriquement à un mur de 1,5 m de soutenir son propre poids.

La gâchée de béton a présenté une mise en place aisée par coulage de couches successives (d'une dizaine de cm de hauteur) vibrées à l'aiguille vibrante (Figure 131 (a) et (b)), tel qu'elle pourrait être réalisée sur chantier. Après arasement, le coffrage a été recouvert d'un film plastique afin d'éviter de faire intervenir le séchage dans la solidification du matériau. Le décoffrage du mur a pu être réalisé à 24h grâce à la transition liquide-solide conférée par l'alginate (Figure 131 (c)). Cette opération nécessite d'être méticuleux et de faire coulisser les éléments pour ne pas risquer d'endommager le matériau par arrachement. Le béton n'adhère ainsi pas au coffrage, et présente

une paroi relativement lisse. Un certain gonflement est observé au niveau de l'arase du mur avant décoffrage (Figure 132) ; il disparaît une fois le mur démoulé, les parois étant libres de se déformer.

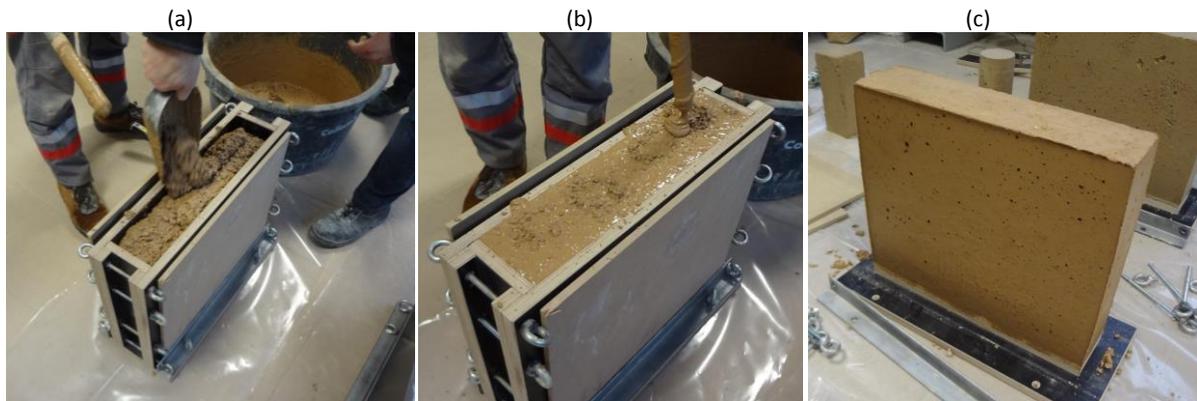


Figure 131 : Coulage d'un muret de 40 cm de haut (largeur 45 cm et épaisseur 10 cm) à partir d'une gâchée de consistance S4. (a) Béton versé dans le coffrage, (b) compactage à l'aiguille vibrante et (c) béton décoffré au bout de 24h sans séchage



Figure 132 : Gonflement au niveau de l'arase du muret

3.3) Estimation du prix de la stabilisation à l'alginate

Nous évaluons ici le coût d'une stabilisation à l'alginate en comparaison d'une stabilisation au ciment. Le but est simplement de donner un premier ordre d'idée de la différence de prix entre les deux solutions. Précisons en premier lieu que l'alginate HV (Protanal) est un alginate de grade pharmaceutique. Son prix est plus élevé que les autres alginates que nous avons à disposition (54 €/kg contre moins de 20 €/kg pour les alginates commercialisés par AGI et Cargill). Néanmoins nous avons vérifié en fin de thèse qu'il pouvait être remplacé par l'alginate I3G80 de Alliance Gums and Industries. Un mortier de composition "E_{opt}" avec cet alginate a en effet présenté une ouvrabilité et une résistance à 24h équivalentes.

Les calculs sont réalisés sur la composition E3 du plan d'expériences, utilisée pour couler le muret. Pour la comparaison avec une stabilisation au ciment, nous considérons un ajout d'environ 4,6 % par rapport à la masse sèche du béton (terre + sable + graviers). Ce dernier pourrait nécessiter un taux de HMP plus faible puisqu'il n'aurait *a priori* pas besoin d'être surdosé (pour son action de "retardateur de gélification" de l'alginate), néanmoins nous choisissons pour simplifier de considérer un taux identique à celui de la formulation E3.

Les tableaux ci-dessous indiquent le prix des additifs au kg (devis pour 300 à 1000 kg de matière selon l'additif), la masse utilisée pour 1 m³ de béton de terre formulé et le coût de l'additif correspondant à cette masse.

Composé	Prix au kg (€/kg)	Masse utilisée / m ³ de béton (kg/m ³)		Coût / m ³ de béton de terre (€/ m ³)	
		Stabilisation ciment	Stabilisation alginate	Stabilisation ciment	Stabilisation alginate
Ciment	0,1	97	-	9,7	-
Alginate	16,8	-	1	-	24,7
GDL	2,5	-	4	-	9,9
HMP	5,25	7		38,5	
Graviers	0,044	904		39,8	
Sable	0,05	931		46,5	
Total				134,6	159,4

Figure 133 : Estimation du coût des additifs pour 1 m³ de béton de terre, stabilisé au ciment ou à l'alginate

L'alginate et le GDL sont beaucoup plus onéreux que le ciment. Néanmoins la quantité utilisée pour 1 m³ de béton de terre est beaucoup plus faible, ce qui limite l'écart de prix. La stabilisation au ciment reste toutefois 3 à 4 fois moins chère que la stabilisation avec l'alginate.

Le prix à la tonne des granulats utilisés s'élève à une cinquantaine d'euros selon un devis obtenu auprès Cemex. Au regard des quantités importantes requises dans la formulation (~ 1800 kg/m³), leur importance dans le prix du béton est élevée. En prenant en compte le HMP et les granulats, la stabilisation à l'alginate représente alors 20 % du prix du béton (160 €/m³), et celle au ciment 7% (135 €/m³). L'alginate augmente le prix total de 20 %. La prise en compte du coût de la terre limitera encore leur importance. Notons que le coût du HMP (39 €/m³) s'avère être le plus élevé parmi les additifs. Son surdosage (relatif à son action de "retardateur de gélification" pour l'alginate) a donc un impact important sur le coût du matériau.

Si l'alginate occasionne un surcoût par rapport à une stabilisation au ciment, l'intérêt de son utilisation sera à évaluer plus précisément par rapport à l'ensemble du cahier des charges : coût du matériau, mais aussi résistance à court et moyen terme, contenu énergétique, propriétés hygrothermiques, etc.

4) Conclusion

Nous avons montré la faisabilité du procédé à l'échelle du béton. Le changement d'échelles a donné lieu à des difficultés au niveau de l'ouvrabilité après ajout du GDL, et la formulation a dû être adaptée en conséquence. Si des améliorations notables ont permis de formuler des bétons frais de consistance fluide (> S4) et présentant un temps d'ouvrabilité supérieur à 45 min, leur résistance à 24h en revanche est restée très modérée (38 kPa), bien inférieure à celle obtenue sur mortiers (92 kPa). Une marge de manœuvre pour l'optimiser est clairement identifiée ; le béton formulé étant très fluide, il est possible de réduire la teneur en eau (rapport E/C) ou d'augmenter la concentration en alginate afin de gagner en résistance. Les taux de HMP et GDL pourront également être optimisés.

La hauteur maximale théoriquement acceptable d'un élément vertical constitué du béton formulé est ainsi de 1,5 m. Ceci a permis de réaliser une preuve de concept sous la forme d'un muret de 40 cm de hauteur mis en place par coulage et vibrage et ayant pu être décoffré en 24h.

La stabilisation à l'alginate occasionne un surcoût par rapport à une stabilisation au ciment. En prenant en compte le coût des granulats (sans la terre), ce surcoût reste toutefois modéré (prix du béton augmenté de 20 %).

Conclusion du chapitre V

Ce chapitre a permis d'évaluer la faisabilité du procédé sur des terres faiblement calcaires, puis la possibilité d'un transfert de formulation de l'échelle du mortier à celle du béton.

Concernant l'adaptation du procédé à des terres faiblement calcaires, nous avons montré qu'une faible teneur en calcium n'était pas forcément indicative d'une capacité de libération d'ions calcium insuffisante sous acidification. La terre à pisé est par exemple aussi efficace que les FAC, tandis que la TR montre effectivement une libération limitée. Ceci constitue cependant une autre piste d'amélioration du procédé, puisque la nécessité d'un apport externe de calcium donne la possibilité de choisir le composé ajouté. Il serait donc possible d'éviter l'altération de la microstructure provoquée par le dégagement de CO₂ lors de la dissolution de la calcite, en introduisant plutôt des phosphates comme le font XIE ET AL. 2003 pour le *Gelcasting* de barbotines d'alumine. On peut également envisager l'utilisation de granulats calcaires comme source d'appoint dans la formulation des bétons lorsque la terre n'en contient pas assez.

Le travail effectué à l'échelle du béton a montré des difficultés liées à la fluidification du matériau et au maintien de son ouvrabilité pendant une durée de plusieurs dizaines de minutes. Celles-ci sont amenées par le changement de type et de nature de granulats. La formulation a dû être adaptée en conséquence ce qui a mené à de faibles propriétés mécaniques à 24h ; la résistance n'excède pas 40 kPa ce qui est nettement inférieur au minimum théorique de 70 kPa permettant au mur de soutenir son propre poids. Une preuve de concept a néanmoins pu être réalisée sous la forme d'un muret de 40 cm de haut, coulé et vibré de la même façon que les bétons de ciment et décoffré en 24h. La consistance très fluide du béton formulé laisse une marge de manœuvre pour l'optimisation de la résistance. D'autres pistes pourront également être explorées :

- Optimisation du squelette granulaire ;
- Utilisation de granulats concassés pour maximiser la résistance ;
- Viser des conditions d'ouvrabilité moins contraignantes. Une consistance S3 serait par exemple encore acceptable ;
- Imaginer une incorporation du GDL simultanée à la mise en place du béton, à l'aide d'un appareillage adapté. Ceci permettrait de viser un maintien d'ouvrabilité plus court.

Conclusion générale et perspectives

L'ambition de ce travail de thèse était de développer un béton de terre présentant une mise en œuvre analogue à celle des bétons de ciment. Ceci implique la formulation d'un matériau assez fluide pour être mis en œuvre par coulage ou pompage dans des coffrages puis présentant une solidification à court terme (~ 24h) permettant un débanchage rapide sans attendre le séchage. A l'heure actuelle, la fluidification peut être obtenue par l'emploi de dispersants mais la solidification à court terme n'est possible que par adjonction de ciment. L'objectif de la thèse était ainsi d'apporter une innovation majeure sur ce deuxième point, en développant une solution permettant de conférer une transition liquide-solide contrôlée dans le temps sans recours aux liants hydrauliques. Ceci permettrait de faciliter l'usage de la terre crue dans la construction tout en conservant ses avantages environnementaux.

Afin de répondre à cette problématique, nous nous sommes intéressés à certains procédés développés dans le domaine des céramiques techniques, où une transition liquide-solide rapide est conférée à une dispersion colloïdale concentrée. Cette dernière est similaire à la phase liante des bétons de terre qui est composée de la fraction la plus fine de la terre, les argiles et les silts (< 60 μm). Un état de l'art centré sur les approches potentiellement transférables aux bétons de terre a permis de sélectionner pour l'étude expérimentale deux solutions répondant aux conditions d'usage de l'application visée, à savoir une utilisation en milieu aqueux et à température ambiante, et ne présentant pas de toxicité. Elles reposent sur l'introduction de polyélectrolytes dans le milieu de dispersion : l'alginate et l'acide polyacrylique. Ceux-ci ont la particularité de présenter des interactions avec les cations multivalents tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} , susceptibles d'être libérés par la terre elle-même, menant à des phénomènes de gélification ou de précipitation.

Pour affiner la sélection des polymères, une première étude qualitative de type « screening » a été menée dans l'eau (en l'absence de terre). Le choix de l'alginate nous a alors semblé le plus pertinent dans le cadre du projet. La méthode de gélification interne a permis d'obtenir des gels homogènes de façon progressive, grâce à une libération contrôlée d'ions calcium en solution avec le couple CaCO_3 -GDL : le CaCO_3 ne libère des ions calcium que sous acidification du milieu, induite par l'ajout de GDL qui s'hydrolyse lentement. Elle constitue un avantage certain pour l'application visée où le béton doit rester fluide plusieurs dizaines de minutes pour pouvoir procéder à sa mise en œuvre. En outre, l'alginate est biosourcé, biodégradable, et peu onéreux.

Les potentialités de l'alginate ont été validées à l'échelle d'une suspension de terre tamisée (100 μm) concentrée, assimilable à ce qui constituera la phase liante du béton. Une terre riche en calcite a été choisie : des fines argilo-calcaires (FAC), résidus d'excavation qui trouveraient ainsi une nouvelle voie de valorisation. Elles ont l'avantage de constituer une source interne d'ions calcium, utilisable suivant la méthode de gélification interne. Une faible libération de calcium avant l'ajout de GDL a toutefois été mise en évidence, donnant lieu à une gélification non contrôlée et inhomogène. L'usage de HMP, déjà utilisé en tant que dispersant, a permis de remédier dans le même temps à ce problème. Il s'agit d'un bon chélatant des ions calcium, et les complexes formés permettent d'éviter toute interaction de ces derniers avec l'alginate avant acidification. Huit lots d'alginate ont pu être approvisionnés puis caractérisés pour évaluer l'effet de la masse molaire de l'alginate sur les propriétés des matériaux qui seront formulés.

La suite de l'étude a été dédiée à la formulation d'un matériau à base de FAC et d'alginate présentant un temps d'ouvrabilité de plusieurs dizaines de minutes et une résistance la plus élevée possible. Des éprouvettes de mortier ont été réalisées pour permettre d'évaluer la résistance en compression induite par la gélification de l'alginate. Un plan d'expériences a été mené pour optimiser la formulation par rapport aux quatre paramètres suivants : masse molaire de l'alginate et concentrations en alginate, GDL et HMP. Il a permis de montrer qu'une résistance en compression

de l'ordre de 0,1 MPa pouvait être atteinte en 24h et sans séchage, et ceci avec une faible quantité de l'alginate de plus haute masse molaire (< 0,2 %wt de la masse du matériau sec). Cette résistance est théoriquement suffisante à un mur de 3 m de haut pour tenir sous son propre poids, ce qui a confirmé les potentialités de l'alginate. Nous avons dans le même temps montré que la résistance et le temps d'ouvrabilité étaient modulables grâce au GDL et au HMP. Une étude approfondie de leurs effets a ainsi été menée sur une gamme de concentration plus étendue, à l'aide de tests spécifiques développés sur phase liante. Elle a permis la réalisation d'un abaque facilitant la formulation du matériau dans cette gamme.

Le transfert du procédé à d'autres terres peu calcaires (terre à pisé et terre rouge) a par ailleurs été étudié. La terre à pisé a montré une capacité de libération d'ions calcium sous acidification similaire à celle des FAC dans les conditions étudiées. Une faible teneur en calcite n'est donc pas forcément indicative d'une capacité de libération d'ions calcium insuffisante pour le procédé. La terre rouge a cependant montré une libération plus limitée de calcium. Il est tout à fait envisageable d'ajouter de la calcite pour pallier ce manque.

Des tests à l'échelle du béton ont enfin donné lieu à une preuve de concept. Un muret de 1 m de haut coulé et vibré à partir d'un béton de terre fluide (consistance S4 durant plus de 45 min) a ainsi pu être décoffré en 24h. La résistance à 24h du béton formulé s'est avérée faible (~ 0,04 MPa) mais n'a pas été réellement optimisée. Une diminution de la quantité d'eau à la mise en œuvre et/ou une augmentation de la quantité d'alginate, combinés à une optimisation des taux de HMP et GDL, permettraient *a priori* de se rapprocher de la résistance de 0,1 MPa obtenue sur mortiers. Mentionnons également que des éprouvettes ont été réalisées avec Amàco et les Grands Ateliers²⁶ pour l'exposition "Terres de Paris"²⁷ au Pavillon de l' Arsenal fin 2016.

Nous avons vérifié l'impact de l'alginate sur les propriétés d'usage du matériau sec (à l'échelle mortier). La résistance en compression reste viable pour une utilisation en mur porteur, et s'est même avérée supérieure à celle du matériau de référence (sans alginate ni dispersant) malgré les dégradations microstructurales (porosités, fissuration, décohésion sable-liant) dues au phénomène d'expansion volumique lors de la gélification. La phase liante bénéficie en effet d'un gain de cohésion en présence de dispersant (HMP), et éventuellement d'un effet bénéfique de l'alginate. Une amélioration des performances hygrothermiques a par ailleurs été mise en évidence. Cependant le matériau de référence a présenté des propriétés relativement faibles par rapport aux données disponibles dans la littérature. Enfin la résistance à l'érosion pourrait être améliorée puisqu'aucun délitement du matériau plongé dans l'eau plusieurs jours n'a été observé.

L'alginate constitue ainsi une solution particulièrement prometteuse pour permettre le développement de bétons d'argiles fluides présentant une transition liquide-solide contrôlée. Néanmoins, le procédé devra être amélioré pour une utilisation à l'échelle industrielle. Il présente deux limitations principales : une résistance modeste à 24h (coefficient de sécurité proche de 1) et une expansion volumique découlant du dégagement de CO₂ lors de la dissolution de la calcite. Celle-ci intervient lors de la gélification et se résorbe en quelques dizaines d'heures, mais elle pourrait exercer des pressions importantes sur les coffrages en plus de générer des dégradations dans la microstructure du matériau, impactant ses propriétés mécaniques à l'état humide et sec. Les actions suivantes constituent des perspectives d'amélioration de la résistance à 24h :

- (i) Limiter l'expansion volumique (abordée ci-après) pour limiter la formation de porosités et le phénomène de fissuration ;
- (ii) Optimiser le squelette granulaire des bétons et utiliser des granulats concassés ;

²⁶ Les Grands Ateliers sont une plateforme d'enseignement, de recherche et d'expérimentation de la construction. Amàco (Atelier matières à construire) est un centre de recherche et d'expérimentations centré sur les matériaux naturels pour la construction. Il est porté par les Grands Ateliers, l'ENSAG, l'INSA Lyon, l'ESPCI Paris et l'ENSAL.

²⁷ <http://www.pavillon-arsenal.com/fr/expositions/10485-terres-de-paris.html>

- (iii) Limiter le taux de HMP :
- a. Ceci donnerait lieu à un temps d'ouvrabilité plus faible mais il pourrait être envisageable d'ajouter le GDL sur chantier au dernier moment, juste avant coulage ou pompage. On pourrait même aller plus loin en imaginant des solutions permettant d'apporter le GDL en continu lors du pompage.
 - b. Une autre façon de réduire le taux de HMP tout en limitant la perte d'ouvrabilité serait d'utiliser des particules de GDL (ou du composé de calcium dans le cas d'un apport externe) plus grossières, ou de trouver un composé alternatif au GDL qui autoriserait une acidification encore plus progressive ce qui permettrait également de réduire le taux de HMP.

On pourrait également envisager l'utilisation de granulats légers pour abaisser la densité du béton et donc la résistance requise à 24h.

D'autre part les actions suivantes pourraient permettre de limiter l'expansion volumique :

- (i) Dans le cas de terres riches en calcaire (comme les FAC), il faudrait libérer les ions calcium sans dissolution de la calcite. Ceci implique l'utilisation d'un composé libérant du calcium de façon progressive et sans requérir d'acidification (qui solubiliserait la calcite présente dans la terre). A ce titre l'emploi de sulfate de calcium (CaSO_4 , cf. chapitre III) pourrait s'avérer intéressant. De premiers essais ont cependant laissé entrevoir un besoin prononcé en quantité de matière pour donner lieu à une gélification substantielle (sur liant de FAC de composition optimale sans GDL). Un brevet fait également mention d'une solution très intéressante consistant à retarder la dissolution de composés très solubles dans l'eau (tel que le chlorure de calcium, inutilisable tel quel pour notre application car présentant une dissolution bien trop rapide) en les encapsulant dans un film hydrophobe ou peu soluble puis avec un polymère hydrophile réticulé poreux (REDDY ET AL. 2003). Un autre brevet (BENNETT 1989) mentionne une encapsulation de sels de calcium avec des glycérides et des huiles végétales hydrogénées, pour la réalisation de gels d'alginate dans l'industrie alimentaire. Ces solutions présentent également l'avantage de faciliter la normalisation du procédé puisqu'elles fonctionneraient que la terre soit calcaire ou non ;
- (ii) Dans le cas de terres faiblement calcaires (comme la terre rouge), il serait possible d'utiliser une source externe de calcium se solubilisant sous acidification comme la calcite, mais ne libérant pas de CO_2 . Les phosphates de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, utilisés en *Gelcasting* avec l'alginate) ou la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sont par exemple envisageables.

Enfin, l'étude des points suivants serait intéressante :

- Evaluer la résistance à l'érosion avec des tests appropriés, et évaluer la durabilité de l'action du gel polymère sur cette propriété ;
- Evaluer la durabilité de l'action de l'alginate sur les performances hygrothermiques du matériau sec ;
- Etudier l'adsorption de l'alginate sur les FAC suivant les conditions physico-chimiques et la présence ou non de dispersant ;
- Réaliser une étude bactériologique sur les matériaux contenant l'alginate, les mortiers de FAC ayant présenté l'apparition de moisissures lorsque le séchage était empêché et ceux de TAP en ayant présenté dans tous les cas ;
- Utiliser un dispersant biosourcé (tanins, acide humique) pour réduire encore l'impact environnemental.

Bibliographie

- Aguilar, R. et al.**, 2016. The potential use of chitosan as a biopolymer additive for enhanced mechanical properties and water resistance of earthen construction. *Construction and Building Materials*, 114, pp.625–637.
- Akhondi, H. et al.**, 2009. Gelcasting of alumina nanopowders based on gelation of sodium alginate. *Ceramics International*, 35(3), pp.1033–1037.
- Allain, C. & Salome, L.**, 1990. Gelation of semidilute polymer solutions by ion complexation: critical behavior of the rheological properties versus cross-link concentration. *Macromolecules*, 23(4), pp.981–987.
- Andreola, F. et al.**, 2004. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(7), pp.2113–2124.
- Anger, R.**, 2011. *Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction*. Thèse INSA de Lyon.
- Anger, R. & Fontaine, L.**, 2009. *Bâtir en terre: du grain de sable à l'architecture*, Belin, Paris.
- Arrigoni, A. et al.**, 2017. Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation. *Building and Environment*, 115, pp.358–367.
- Axelos, M.A. V, Mestdagh, M.M. & Francois, J.**, 1994. Phase Diagrams of Aqueous Solutions of Polycarboxylates in the Presence of Divalent Cations. *Macromolecules*, 27(22), pp.6594–6602.
- Balzer, B. & Gauckler, L.J.**, 2003. Novel Colloidal Forming Technique: Direct Coagulation Casting. *Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties*, 2, p.435.
- Balzer, B., Hruschka, M.K.M. & Gauckler, L.J.**, 1999. Coagulation Kinetics and Mechanical Behavior of Wet Alumina Green Bodies Produced via DCC. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2), pp.379–386.
- Barcelo, L. et al.**, 2014. Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47(6), pp.1055–1065.
- Barnes, H.A.**, 1995. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 56(3), pp.221–251.
- Barnes, H.A.**, 1997. Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 70(1–2), pp.1–33.
- Barral, Q. & Xavier, C.**, 2011. *Superimposition of orthogonal flows in complex fluids : set-up of the experiment, application to suspensions and yield stress fluids*. Thèse Université Paris-Est.
- Bednarek, P. et al.**, 2010. Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(8), pp.1795–1801.
- Bennett, A.N.**, 1989. Alginate gels. *EP Patent 0345886*.
- Bergström, L.**, 2001. Colloidal Processing of ceramics. *Handbook of Applied Surface and Colloidal Chemistry*, pp.201–218.
- Bergström, L. & Sjöström, E.**, 1999. Temperature induced gelation of concentrated ceramic suspensions: rheological properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(12), pp.2117–2123.
- Billington, R.W., Williams, J.A. & Pearson, G.J.**, 2006. Ion processes in glass ionomer cements.

- Journal of Dentistry*, 34(8), pp.544–555.
- Brahmi, K., François, J. & Dupuis, D.**, 1995. Rheological studies of the gelation of aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers in the presence of chromium chloride. *Rheologica Acta*, 34(1), pp.86–96.
- Bui, Q.B. et al.**, 2009. Durability of rammed earth walls exposed for 20 years to natural weathering. *Building and Environment*, 44(5), pp.912–919.
- Cagnon, H. et al.**, 2014. Hygrothermal properties of earth bricks. *Energy and Buildings*, 80, pp.208–217.
- Cai, K., Huang, Y. & Yang, J.**, 2005a. A Synergistic Low-Toxicity Gelcasting System by Using HEMA and PVP. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(12), pp.3332–3337.
- Cai, K., Huang, Y. & Yang, J.**, 2005b. Alumina gelcasting by using HEMA system. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(7), pp.1089–1093.
- Chabert, F., Dunstan, D.E. & Franks, G. V.**, 2008. Cross-linked Polyvinyl Alcohol as a Binder for Gelcasting and Green Machining. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(10), pp.3138–3146.
- Chang, I., Jeon, M. & Cho, G.-C.**, 2015. Application of microbial biopolymers as an alternative construction binder for earth buildings in underdeveloped countries. *International Journal of Polymer Science*, 2015.
- Chen, Y. et al.**, 1999. Alumina casting based on gelation of gelatine. *Journal of the European Ceramic Society*, 19(2), pp.271–275.
- Coussot, P. & Piau, J.M.**, 1994. On the behavior of fine mud suspensions. *Rheologica Acta*, 33(3), pp.175–184.
- Davis, T. et al.**, 2004. Extraction, isolation and cadmium binding of alginate from *Sargassum* spp. *Journal of Applied Phycology*, 16(4), pp.275–284.
- Donati, I. et al.**, 2005. New Hypothesis on the Role of Alternating Sequences in Calcium–Alginate Gels. *Biomacromolecules*, 6(2), pp.1031–1040.
- Donati, I. & Paoletti, S.**, 2009. Material Properties of Alginates. In B. H. A. Rehm, ed. *Alginates: Biology and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1–53.
- Dong, M. et al.**, 2009. Gelcasting of SiC using epoxy resin as gel former. *Ceramics International*, 35(4), pp.1363–1366.
- Dove, C.**, 2014. The development of unfired earth bricks using seaweed biopolymers. *Eco-Architecture V: Harmonisation between Architecture and Nature*, 142, p.219.
- Dove, C.A., Bradley, F.F. & Patwardhan, S. V.**, 2016. Seaweed biopolymers as additives for unfired clay bricks. *Materials and Structures*, pp.1–20.
- Draget, K.I. et al.**, 1993. Gel strength of Ca-limited alginate gels made in situ. *Hydrobiologia*, 260–261(1), pp.563–565.
- Draget, K.I., Østgaard, K. & Smidsrød, O.**, 1989. Alginate-based solid media for plant tissue culture. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 31(1), pp.79–83.
- Draget, K.I., Østgaard, K. & Smidsrød, O.**, 1991. Homogeneous alginate gels: A technical approach. *Carbohydrate Polymers*, 14(2), pp.159–178.
- Draget, K.I., Skjåk-Bræk, G. & Smidsrød, O.**, 1997. Alginate based new materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, 21(1–2), pp.47–55.
- Draget, K.I., Skjåk-Bræk, G. & Smidsrød, O.**, 1994. Alginic acid gels: the effect of alginate chemical composition and molecular weight. *Carbohydrate Polymers*, 25(1), pp.31–38.

- Draget, K.I., Skjåk-Bræk, G. & Stokke, B.T.**, 2006. Similarities and differences between alginate gels and ionically crosslinked alginate gels. *Food Hydrocolloids*, 20(2–3), pp.170–175.
- Fang, Y. et al.**, 2007. Multiple Steps and Critical Behaviors of the Binding of Calcium to Alginate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(10), pp.2456–2462.
- Favier, A.**, 2013. Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles.
- Fenoradosa, T.A. et al.**, 2010. Extraction and characterization of an alginate from the brown seaweed *Sargassum turbinarioides* Grunow. *Journal of Applied Phycology*, 22(2), pp.131–137.
- Ferraris, C.F.**, 1999. Measurement of the rheological properties of high performance concrete: state of art report. *Journal of research of the national institute of standards and technology*, 104(5), p.461.
- François, J. et al.**, 1997. Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: stability in the presence of alkaline earth cations. *Polymer*, 38(25), pp.6115–6127.
- Galán-Marín, C., Rivera-Gómez, C. & Petric, J.**, 2010. Clay-based composite stabilized with natural polymer and fibre. *Construction and Building Materials*, 24(8), pp.1462–1468.
- Gallé, C.**, 2001. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cement and Concrete Research*, 31(10), pp.1467–1477.
- Gauckler, L.J., Graule, T. & Baader, F.**, 1999. Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions. *Materials Chemistry and Physics*, 61(1), pp.78–102.
- Gelard, D. et al.**, 2007. When physics revisit earth construction: Recent advances in the understanding of the cohesion mechanisms of earthen materials. In *Proceedings of the International Symposium on Earthen Structures. IIS Bangalore*.
- Giesche, H.**, 2006. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23(1), pp.9–19.
- Grant, G.T. et al.**, 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model. *FEBS Letters*, 32(1), pp.195–198.
- Grasdalen, H., Larsen, B. & Smidsrød, O.**, 1979. A p.m.r. study of the composition and sequence of uronate residues in alginates. *Carbohydrate Research*, 68(1), pp.23–31.
- Gregor, J.E. et al.**, 1996. Interactions of calcium and aluminium ions with alginate. *Water Research*, 30(6), pp.1319–1324.
- Harada, T. et al.**, 2005. Synthesis, swelling behavior and surface microstructure of poly(sodium acrylate) gels cross-linked by aluminum ions. *European Polymer Journal*, 41(9), pp.2189–2198.
- Hareesh, U.N.S. et al.**, 2011. Colloidal Shaping of Alumina Ceramics by Thermally Induced Gelation of Methylcellulose. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(3), pp.749–753.
- Hassan, R.M.**, 1991. Alginate polyelectrolyte ionotropic gels 7. Physico-chemical studies on silver(I) alginate complex with special attention to the electrical conductance and geometrical structure. *Colloids and Surfaces*, 60, pp.203–212.
- Haug, A. & Smidsrod, O.**, 1965. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of different metal ions. *Acta chem. scand*, 19(2).
- Hennink, W.E. & van Nostrum, C.F.**, 2002. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), pp.13–36.
- Hesselbarth, D. et al.**, 2001. Mechanical Properties of Coagulated Wet Particle Networks with Alkali-Swellable Thickeners. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(8), pp.1689–1695.
- Huang, N.**, 2006. *Rhéologie des pâtes granulaires*. Thèse Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

- Irani, R.D. & Callis, C.F.**, 1962. Calcium and magnesium sequestration by sodium and potassium polyphosphates. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 39(3), pp.156–159.
- Janney, M.A. et al.**, 1998. Development of Low-Toxicity Gelcasting Systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(3), pp.581–591.
- Janney, M.A.**, 1990. Method for molding ceramic powders. *US Patent 4894194*.
- Jia, Y., Kanno, Y. & Xie, Z.**, 2002. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(12), pp.1911–1916.
- Jia, Y., Kanno, Y. & Xie, Z.-P.**, 2003. Fabrication of alumina green body through gelcasting process using alginate. *Materials Letters*, 57(16–17), pp.2530–2534.
- Johnson, S.B., Dunstan, D.E. & Franks, G. V.**, 2002. Rheology of Cross-Linked Chitosan–Alumina Suspensions Used for a New Gelcasting Process. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7), pp.1699–1705.
- Jung, Y.S. et al.**, 2003. Consolidation of aqueous concentrated silicon nitride suspension by direct coagulation casting. *Materials Science and Engineering: A*, 342(1–2), pp.93–100.
- Kavanagh, G.M. & Ross-Murphy, S.B.**, 1998. Rheological characterisation of polymer gels. *Progress in Polymer Science*, 23(3), pp.533–562.
- Khayat, K.H.**, 1998. Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials — An overview. *Cement and Concrete Composites*, 20(2), pp.171–188.
- Kong, H.-J., Lee, K.Y. & Mooney, D.J.**, 2002. Decoupling the dependence of rheological/mechanical properties of hydrogels from solids concentration. *Polymer*, 43(23), pp.6239–6246.
- De Kort, E. et al.**, 2009. Calcium-binding capacity of organic and inorganic ortho- and polyphosphates. *Dairy Sci. Technol.*, 89(3–4), pp.283–299.
- Kuo, C.K. & Ma, P.X.**, 2001. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering: Part 1. Structure, gelation rate and mechanical properties. *Biomaterials*, 22(6), pp.511–521.
- Lachemi, M. et al.**, 2004. Self-consolidating concrete incorporating new viscosity modifying admixtures. *Cement and Concrete Research*, 34(6), pp.917–926.
- Lamy, Y.**, 2012. *Nanostructuration de résines polyester insaturé par des copolymères à blocs: application aux composites SMC et BMC*. Thèse INSA de Lyon.
- Landrou, G. et al.**, 2016. Lime as an Anti-Plasticizer for Self-Compacting Clay Concrete. *Materials*, 9(5), p.330.
- Laucournet, R. et al.**, 2000. Coagulation Method of Aqueous Concentrated Alumina Suspensions by Thermal Decomposition of Hydroxyaluminum Diacetate. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(11), pp.2661–2667.
- Lefebvre, A.**, 2012. Process for erecting at least one vertical wall made from earth. *FR Patent 2964991*.
- Lewis, J.A.**, 2000. Colloidal Processing of Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(10), pp.2341–2359.
- Lyckfeldt, O., Brandt, J. & Lesca, S.**, 2000. Protein forming — a novel shaping technique for ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(14–15), pp.2551–2559.
- Ma, J., Xie, Z., et al.**, 2005. Gelcasting of alumina ceramic components in nontoxic Na-alginate–CaIO₃–PVP systems. *Materials & Design*, 26(4), pp.291–296.
- Ma, J., Yi, Z., et al.**, 2005. Gelcasting of alumina with a mixed PVP–MAM system. *Ceramics International*, 31(7), pp.1015–1019.

- Mancini, M., Moresi, M. & Rancini, R.**, 1999. Mechanical properties of alginate gels: empirical characterisation. *Journal of Food Engineering*, 39(4), pp.369–378.
- Mao, X. et al.**, 2009. Rheological characterization of a gelcasting system based on epoxy resin. *Ceramics International*, 35(1), pp.415–420.
- Martinsen, A., Skjåk-Bræk, G. & Smidsrød, O.**, 1989. Alginate as immobilization material: I. Correlation between chemical and physical properties of alginate gel beads. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(1), pp.79–89.
- McGregor, F. et al.**, 2014. The moisture buffering capacity of unfired clay masonry. *Building and Environment*, 82, pp.599–607.
- Mewis, J. & Wagner, N.J.**, 2009. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 147–148, pp.214–227.
- Millán, A.J., Nieto, M.I. & Moreno, R.**, 2001. Aqueous Gel-Forming of Silicon Nitride Using Carrageenans. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1), pp.62–64.
- Millogo, Y. et al.**, 2014. Experimental analysis of Pressed Adobe Blocks reinforced with Hibiscus cannabinus fibers. *Construction and Building Materials*, 52, pp.71–78.
- Minatti, J.L. et al.**, 2009. Alumina developed by pre-gelling starch consolidation (PSC). *Journal of the European Ceramic Society*, 29(4), pp.661–668.
- Moevus, M. et al.**, 2015. Earthen construction: an increase of the mechanical strength by optimizing the dispersion of the binder phase. *Materials and Structures*, pp.1–14.
- Moevus, M. et al.**, 2013. *Environmental Clay Concrete (B.A.E)*, Paris, France: Scientific Report, Programme C2D2. Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie.
- Mørch, Ý.A., Donati, I. & Strand, B.L.**, 2006. Effect of Ca²⁺, Ba²⁺, and Sr²⁺ on Alginate Microbeads. *Biomacromolecules*, 7(5), pp.1471–1480.
- Morel, J.C. et al.**, 2013. Some observations about the paper “Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction” by F. Pacheco-Torgal and S. Jalali. *Construction and Building Materials*, 44, pp.419–421.
- Morissette, S.L. & Lewis, J.A.**, 1999. Chemorheology of Aqueous-Based Alumina-Poly(vinyl alcohol) Gelcasting Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(3), pp.521–528.
- Morlay, C. et al.**, 1998. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids). *Talanta*, 45(6), pp.1177–1188.
- Nicholson, J.W.**, 1998. Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials*, 19(6), pp.485–494.
- Oikonomou, E.K. et al.**, 2009. Time-dependent Cu²⁺-induced gelation of poly(ethylene-alt-maleic acid) in aqueous solution. *European Polymer Journal*, 45(12), pp.3426–3432.
- Oikonomou, E.K., Bokias, G. & Kallitsis, J.K.**, 2008. Comparative study of electrostatic binding vs. complexation of Cu²⁺ ions with water-soluble polymers containing styrene sulphonic acid and/or maleic acid units or their sodium salt forms. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(12), pp.1149–1158.
- Olhero, S.M. et al.**, 2000. Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(4), pp.423–429.
- Omatete, O.O., Janney, M.A. & Nunn, S.D.**, 1997. Gelcasting: From laboratory development toward industrial production. *Journal of the European Ceramic Society*, 17(2–3), pp.407–413.
- Omatete, O.O., Janney, M.A. & Strehlow, R.A.**, 1991. Gelcasting: a new ceramic forming process. *American Ceramic Society Bulletin*, 70(10), pp.1641–1649.

- Omelon, S.J. & Grynypas, M.D.**, 2008. Relationships between Polyphosphate Chemistry, Biochemistry and Apatite Biomineralization. *Chemical Reviews*, 108(11), pp.4694–4715.
- Ouellet-Plamondon, C.M. & Habert, G.**, 2016. Self-Compacted Clay based Concrete (SCCC): proof-of-concept. *Journal of Cleaner Production*, 117, pp.160–168.
- Ouwerx, C. et al.**, 1998. Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations. *Polymer Gels and Networks*, 6(5), pp.393–408.
- Ovarlez, G. & Coussot, P.**, 2007. Physical age of soft-jammed systems. *Physical Review E*, 76(1), p.11406.
- Pacheco-Torgal, F. & Jalali, S.**, 2012. Earth construction: Lessons from the past for future eco-efficient construction. *Construction and Building Materials*, 29, pp.512–519.
- Palluault, V.**, 2010. *Nouveaux traitements de surface respectueux de l'environnement par des gels polymères réticulables: application à la préparation des surfaces d'usage dans le secteur aéronautique*. Thèse Université de Bordeaux 1.
- Pathomrungsyounggul, P., Grandison, A.S. & Lewis, M.J.**, 2007. Effects of Calcium Chloride and Sodium Hexametaphosphate on Certain Chemical and Physical Properties of Soymilk. *Journal of Food Science*, 72(8), pp.E428–E434.
- Peng, F. et al.**, 2008. Redox-Responsive Gel–Sol/Sol–Gel Transition in Poly(acrylic acid) Aqueous Solution Containing Fe(III) Ions Switched by Light. *Journal of the American Chemical Society*, 130(48), pp.16166–16167.
- Prabhakaran, K., Sooraj, R., et al.**, 2009. A new direct coagulation casting process for alumina slurries prepared using poly(acrylate) dispersant. *Ceramics International*, 35(3), pp.979–985.
- Prabhakaran, K., Melkeri, A., et al.**, 2009. Direct coagulation casting of YSZ powder suspensions using MgO as coagulating agent. *Ceramics International*, 35(4), pp.1487–1492.
- Prabhakaran, K., Kumbhar, C.S., et al.**, 2008. Effect of Concentration of Ammonium Poly(acrylate) Dispersant and MgO on Coagulation Characteristics of Aqueous Alumina Direct Coagulation Casting Slurries. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(6), pp.1933–1938.
- Prabhakaran, K., Sooraj, R., et al.**, 2010. Heterocoagulation moulding of alumina powder suspensions prepared using citrate dispersant. *Ceramics International*, 36(1), pp.1–8.
- Prabhakaran, K., Joseph, K., et al.**, 2010. Magnesia induced coagulation of aqueous PZT powder suspensions for direct coagulation casting. *Ceramics International*, 36(7), pp.2095–2101.
- Prabhakaran, K., Tambe, S.P., et al.**, 2008. Mechanical Properties of Wet-Coagulated Alumina Bodies Prepared by Direct Coagulation Casting Using a MgO Coagulating Agent. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(11), pp.3608–3612.
- Prabhakaran, K., Raghunath, S., et al.**, 2008. Novel Coagulation Method for Direct Coagulation Casting of Aqueous Alumina Slurries Prepared Using a Poly(Acrylate) Dispersant. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(2), pp.615–619.
- Quemada, D.**, 1998. Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited. *Eur. Phys. J. AP*, 1(1), pp.119–127.
- Rahbari, R. & Francois, J.**, 1992. Interactions between aluminium ions and acrylic acid-acrylamide copolymers in aqueous solution: 3. Influence of ionic strength on gelation and phase separation. *Polymer*, 33(7), pp.1449–1458.
- Rastello De Boisseson, M.**, 2002. *Microparticules d'alginate associatifs : élaboration, caractérisation et encapsulation des molécules actives*. Thèse INPL.
- Reddy, B.R. et al.**, 2003. Encapsulated chemicals for use in controlled time release applications and methods. *US Patent 6554071*.

- Rode, C. et al.**, 2005. *Moisture buffering of building materials*, Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.
- Santacruz, I., Nieto, M.I. & Moreno, R.**, 2005. Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions. *Ceramics International*, 31(3), pp.439–445.
- Santacruz, I., Nieto, M.I. & Moreno, R.**, 2002. Rheological Characterization of Synergistic Mixtures of Carrageenan and Locust Bean Gum for Aqueous Gelcasting of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(10), pp.2432–2436.
- Sato, H. et al.**, 2005. Effects of repeated water exchange on the swelling behavior of poly(sodium acrylate) gels crosslinked by aluminum ions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(7), pp.753–763.
- Sawyer, D.T.**, 1964. Metal-Gluconate Complexes. *Chemical Reviews*, 64(6), pp.633–643.
- Schneider, G.L.**, 1977. Method of stabilizing soils. *US Patent 4022633*.
- Si, W. et al.**, 1999. Direct Coagulation Casting of Silicon Carbide Components. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(5), pp.1129–1136.
- Sigmund, W.M., Bell, N.S. & Bergström, L.**, 2000. Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(7), pp.1557–1574.
- Skjåk-Bræk, G., Smidsrød, O. & Larsen, B.**, 1986. Tailoring of alginates by enzymatic modification in vitro. *International Journal of Biological Macromolecules*, 8(6), pp.330–336.
- Smidsrød, O.**, 1974. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state. *Faraday discussions of the Chemical Society*, 57, pp.263–274.
- Smidsrod, O. & Draget, K.I.**, 1997. Alginate gelation technologies. *Special Publications of the Royal Society of Chemistry*, 192, pp.279–293.
- Smidsrød, O. & Skjåk-Bræk, G.**, 1990. Alginate as immobilization matrix for cells. *TRENDS in Biotechnology*, 8(0), pp.71–78.
- Smith, D.C.**, 1998. Development of glass-ionomer cement systems. *Biomaterials*, 19(6), pp.467–478.
- Sreeram, K.J., Yamini Shrivastava, H. & Nair, B.U.**, 2004. Studies on the nature of interaction of iron(III) with alginates. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 1670(2), pp.121–125.
- Stokke, B.T. et al.**, 1991. Distribution of uronate residues in alginate chains in relation to alginate gelling properties. *Macromolecules*, 24(16), pp.4637–4645.
- Studart, A.R. et al.**, 2002. Gelling of Alumina Suspensions Using Alginic Acid Salt and Hydroxyaluminum Diacetate. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(11), pp.2711–2718.
- Tervoort, E. et al.**, 2005. Influence of Short-Chain Carboxylic Acids on the Mechanical Properties and Structure of Coagulated Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(9), pp.2504–2509.
- Thomson, R.T.**, 1936. Some properties of sodium hexametaphosphate. *Analyst*, 61(722), pp.320–323.
- Tong, J. & Chen, D.**, 2004. Preparation of alumina by aqueous gelcasting. *Ceramics International*, 30(8), pp.2061–2066.
- Torres, M.R. et al.**, 2007. Extraction and physicochemical characterization of Sargassum vulgare alginate from Brazil. *Carbohydrate Research*, 342(14), pp.2067–2074.
- Vandeperre, L.J., De Wilde, A.M. & Luyten, J.**, 2003. Gelatin gelcasting of ceramic components. *Journal of Materials Processing Technology*, 135(2–3), pp.312–316.

- Venkatarama Reddy, B. V & Prasanna Kumar, P.**, 2010. Embodied energy in cement stabilised rammed earth walls. *Energy and Buildings*, 42(3), pp.380–385.
- Vold, I.M.N., Kristiansen, K.A. & Christensen, B.E.**, 2007. A Study of the Chain Stiffness and Extension of Alginates, in Vitro Epimerized Alginates, and Periodate-Oxidized Alginates Using Size-Exclusion Chromatography Combined with Light Scattering and Viscosity Detectors. *Biomacromolecules*, 8(8), p.2627.
- Wall, F.T. & Drenan, J.W.**, 1951. Gelation of polyacrylic acid by divalent cations. *Journal of Polymer Science*, 7(1), pp.83–88.
- Wall, F.T. & Gill, S.J.**, 1954. Interaction of Cupric Ions with Polyacrylic Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(12), pp.1128–1130.
- Wang, L. & Aldinger, F.**, 2000. Near-Net Shape Forming of Advanced Ceramics. *Advanced Engineering Materials*, 2(3), pp.110–113.
- Wang, X. et al.**, 2002. Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate. *Ceramics International*, 28(8), pp.865–871.
- Williams, J.A. & Billington, R.W.**, 1991. Changes in compressive strength of glass ionomer restorative materials with respect to time periods of 24 h to 4 months. *Journal of Oral Rehabilitation*, 18(2), pp.163–168.
- Wilson, A.D.**, 1996. A hard decade's work: steps in the invention of the glass-ionomer cement. *Journal of dental research*, 75(10), pp.1723–1727.
- Xie, Z. et al.**, 2003. Ceramic forming based on gelation principle and process of sodium alginate. *Materials Letters*, 57(9–10), pp.1635–1641.
- Xie, Z.-P. et al.**, 2001. A new gel casting of ceramics by reaction of sodium alginate and calcium iodate at increased temperatures. *Journal of Materials Science Letters*, 20(13), pp.1255–1257.
- Xie, Z.-P., Chen, Y.-L. & Huang, Y.**, 2000. A novel casting forming for ceramics by gelatine and enzyme catalysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 20(3), pp.253–257.
- Xu, J. et al.**, 2012. Properties of Alumina Coagulated Bodies Prepared by Direct Coagulation Casting via High Valence Counter Ions (DCC-HVCI). *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11), pp.3415–3420.
- Yang, J., Yu, J. & Huang, Y.**, 2011. Recent developments in gelcasting of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(14), pp.2569–2591.
- Yang, Y. & Sigmund, W.M.**, 2002. Expanded percolation theory model for the temperature induced forming (TIF) of alumina aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(11), pp.1791–1799.
- Ydens, I. et al.**, 2005. Solution properties of well-defined 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate-based (co)polymers: A viscometric approach. *European Polymer Journal*, 41(7), pp.1502–1509.
- Young, A.C. et al.**, 1991. Gelcasting of Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 74(3), pp.612–618.
- Yu, J., Yang, J. & Huang, Y.**, 2011. The transformation mechanism from suspension to green body and the development of colloidal forming. *Ceramics International*, 37(5), pp.1435–1451.
- Zhang, J., Daubert, C.R. & Allen Foegeding, E.**, 2007. A proposed strain-hardening mechanism for alginate gels. *Journal of Food Engineering*, 80(1), pp.157–165.
- Zhang, J., Daubert, C.R. & Foegeding, E.A.**, 2005. Fracture Analysis of Alginate Gels. *Journal of Food Science*, 70(7), pp.e425–e431.

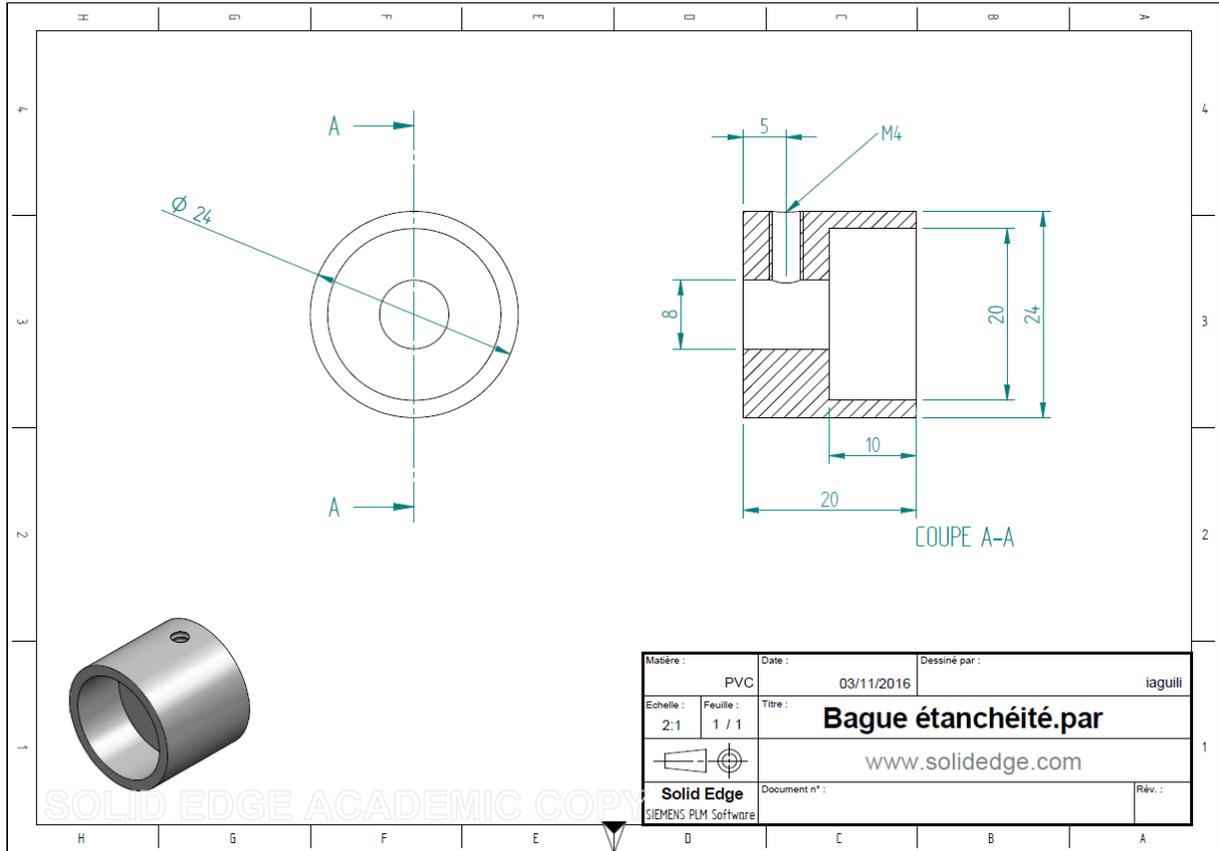


Figure 135 : Dessin de la bague fixée sur la tige de la pale et permettant d'assurer l'étanchéité sous agitation.

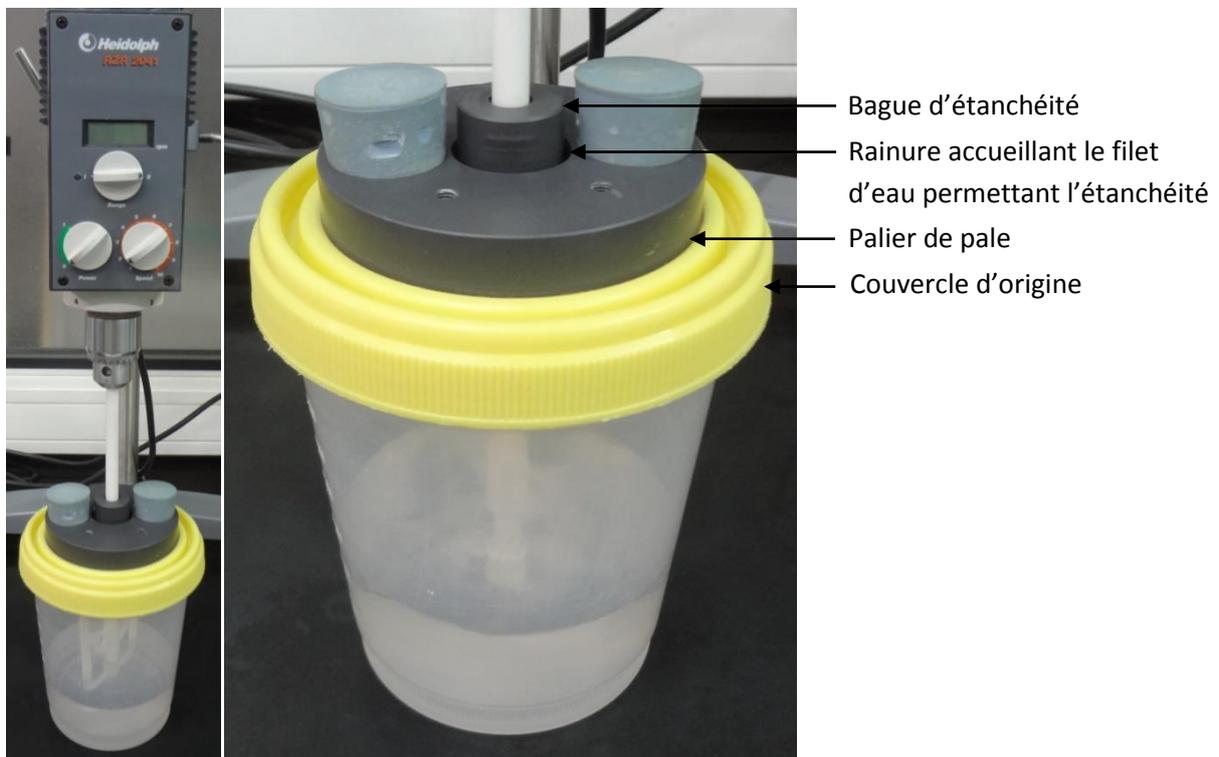


Figure 136 : Montage réalisé en cours d'utilisation

Annexe B : Fiches techniques des granulats utilisés dans la formulation des bétons



CEMEX

CEMEX Granulats Rhône Méditerranée - Montrevel

Route de Foissiat
01340 Montrevel en Bresse
Tel:04 74 30 83 88 Fax:04 74 30 87 86

**Fiche
Technique Produit**

Engagement du 01/07/2014 au 31/12/2014

Page 1/1, imprimé le mercredi 23 juillet 2014

Granulats : 0/4 RL

Pétrographie : Alluvionnaire Silico- calcaire

Elaboration : Roulé Lavé

Utilisateur : Contrôle Interne

Mode : Standard

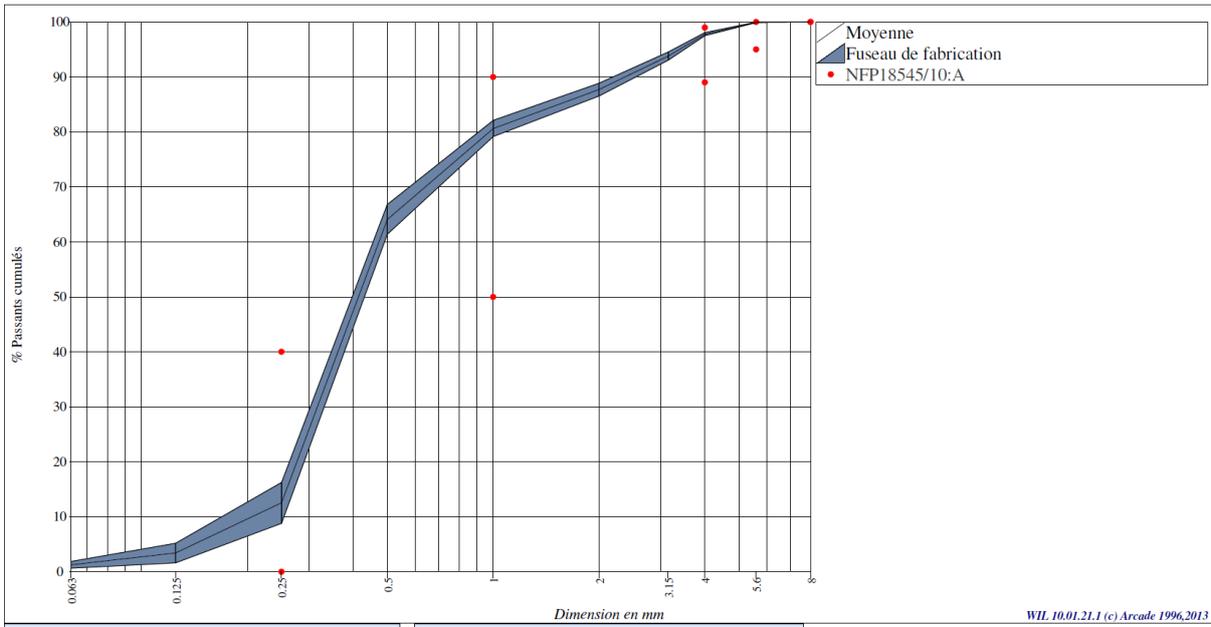
Partie normative
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

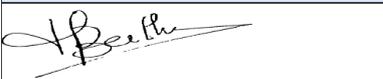
Classe granulaire	0	4	Norme NF P 18-545 Article 10								Catégorie A				
								D	1.4D	2D					
	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	3.15	4	5.6	8	Ar	f	FM	MB	SE(10)
V.S.S.			40.0		90.0			99.0		100.0		6.0	2.80		
V.S.I.			0.0		50.0			89.0	95.0	100.0		0.0	2.20		65

Partie informative
Résultats de production

du 27/01/14 au 20/05/14

	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	3.15	4	5.6	8	Ar	f	FM	MB	SE(10)
Maximum	1.9	5.1	16.8	67.9	81.8	89.1	94.7	98.1	100.0	100.0		1.9	2.66	0.7	92
Xf+1.25xEcart-types	1.9	5.2	16.3	66.8	82.1	88.9	94.6	98.1	100.0	100.0		1.9	2.63	0.7	95
Moyenne Xf	1.3	3.4	12.6	64.1	80.7	87.7	93.8	97.8	100.0	100.0		1.3	2.54	0.7	87
Xf-1.25xEcart-types	0.6	1.7	8.8	61.4	79.2	86.5	93.1	97.5	99.9	100.0		0.6	2.44	0.6	78
Minimum	0.5	1.0	7.8	61.7	78.9	86.7	93.4	97.5	99.9	100.0		0.5	2.43	0.6	77
Ecart-type	0.51	1.43	2.98	2.17	1.18	0.94	0.61	0.22	0.04	0.00		0.50	0.080	0.00	7.0



<p>DPQGR : P. JOMARD</p> 	<p>Technicien : L. BERTHIER</p> 
--	---

WIL 10.01.21.1 (c) Arcade 1996,2013

Figure 137 : Fiche technique du sable utilisé pour les bétons réalisés (fournisseur Cemex)



CEMEX Granulats Rhône Méditerranée - Montrevel

Route de Foissiat
01340 Montrevel en Bresse
Tel:04 74 30 83 88 Fax:04 74 30 87 86

**Fiche
Technique Produit**

Engagement du 01/07/2014 au 31/12/2014

Page 1/1, imprimé le lundi 30 juin 2014

Granulats : 4/10 RL

Pétrographie : Alluvionnaire Silico- calcaire

Elaboration : Roulé Lavé

Utilisateur : Contrôle Interne

Mode : Standard

Partie normative

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

4	10
---	----

Norme

Norme NF P 18-545 Article 10

Code

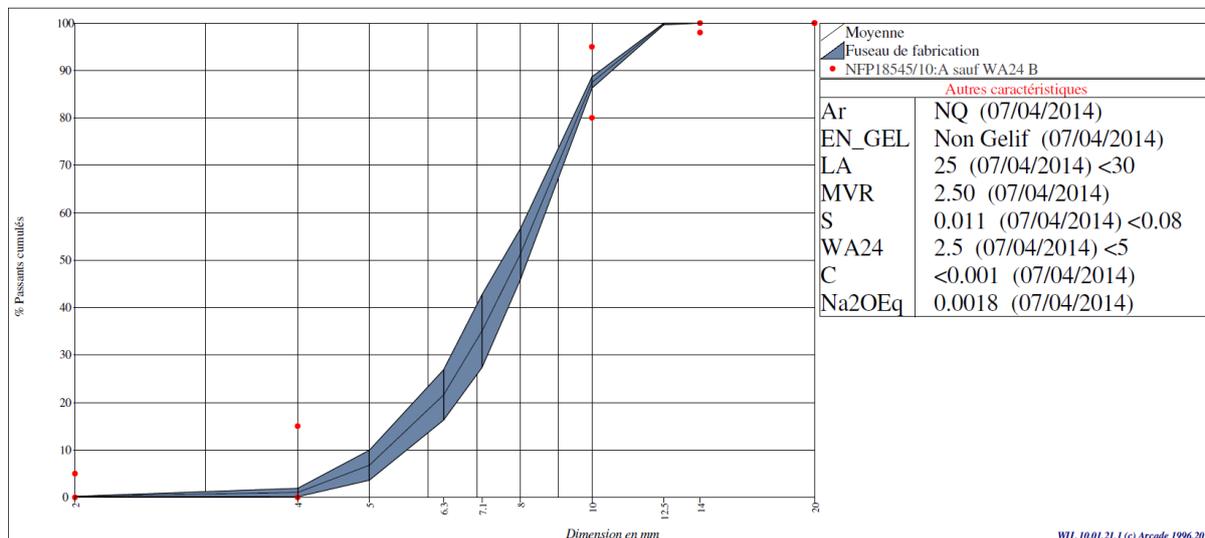
A sauf WA24 B

	d/2		d		D						1.4D		2D		Argl	f	FI	SC	ImP
	2	4	5	6.3	7.1	8	10	12.5	14	20	14	20							
V.S.S.+U	6.0	20.0					100.0								1.8	24			
V.S.S.	5.0	15.0					95.0						1.0	1.5	20	10.00	0.100		
V.S.I.		0.0					80.0		98.0	100.0									
V.S.I.-U		0.0					75.0		97.0										

Partie informative

Résultats de production

	du 27/01/14 au 03/06/14														
	2	4	5	6.3	7.1	8	10	12.5	14	20	Argl	f	FI	SC	ImP
Maximum	0.2	1.8	9.5	25.9	40.5	54.8	88.5	100.0	100.0	100.0		0.1	9		
Xf+1.25xEcart-types	0.3	2.0	9.9	26.9	42.8	56.7	88.7	100.0	100.0	100.0			10		
Moyenne Xf	0.2	1.1	6.8	21.6	35.1	51.3	87.5	99.9	100.0	100.0	0.0	0.1	8	0.00	Néant(0.000)
Xf-1.25xEcart-types	0.2	0.2	3.6	16.3	27.4	46.0	86.3	99.6	100.0	100.0			7		
Minimum	0.2	0.4	4.5	17.4	28.4	46.5	86.6	99.7	100.0	100.0		0.1	8		
Ecart-type	0.02	0.71	2.52	4.25	6.15	4.31	0.96	0.19	0.00	0.00		0.00	1.0		
Nombre de résultats	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	3	1	1



DPQGR : P. JOMARD

Technicien : L. BERTHIER

Figure 138 : Fiche technique des graviers utilisés dans les bétons réalisés (fournisseur Cemex)

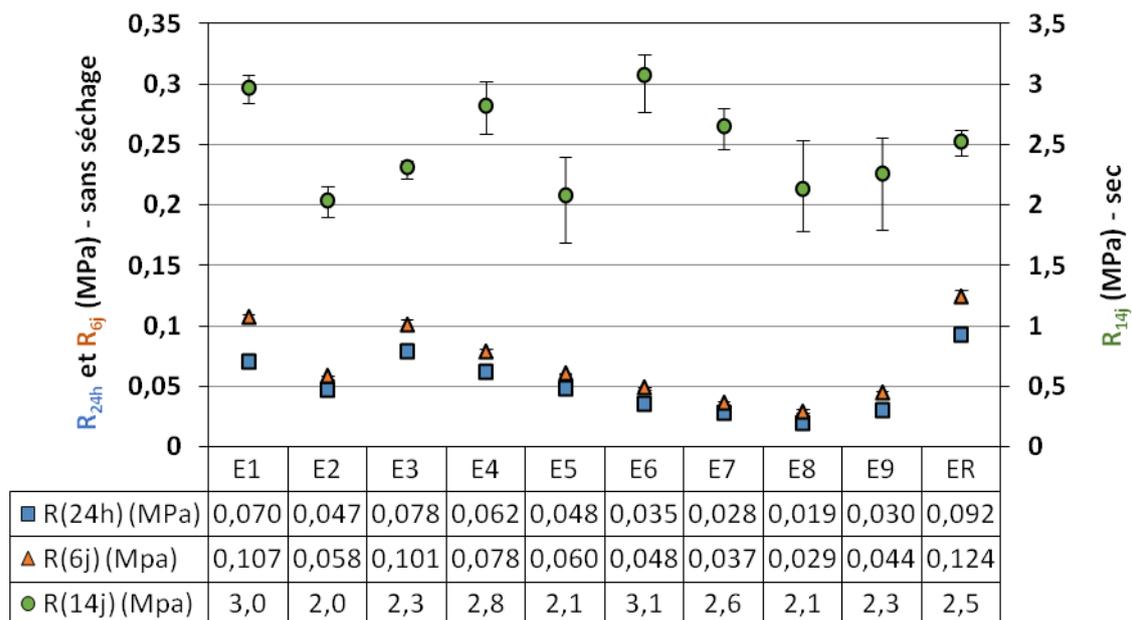
Annexe C : Résultats bruts du plan d'expériences sur mortiers

Pour information, la densité apparente des échantillons a été évaluée à partir d'une pesée et de mesures des dimensions à l'aide d'un pied à coulisse. Elle est comprise entre 2,1 et 2,2 g/cm³ pour les échantillons humides, et 2,0 et 2,1 g/cm³ pour les échantillons secs.

Le tableau suivant récapitule les résistances obtenues à 24h, 6j (sans séchage) et 14j (sèches) sur les 9 compositions du plan d'expériences et la composition optimale ("E_{opt}"). Les tests sont réalisés sur 4 éprouvettes à chaque fois et permettent de calculer les valeurs moyennes « Moy » et les écarts-types σ indiqués.

n° essai	Alg.	[C] Alg. (g/l)	[C] GDL (mM)	[C] HMP (%/s/s)	R _{24h} (MPa)		R _{6j} (MPa)		R _{14j} (MPa)	
					Moy	σ	Moy	σ	Moy	σ
E1	HV	12	150	1,50	0,070	0,005	0,107	0,003	2,968	0,093
E2		6	175	1,75	0,047	0,004	0,058	0,002	2,037	0,118
E3		9	200	1,63	0,078	0,003	0,101	0,003	2,305	0,064
E4	MV	12	175	1,63	0,062	0,001	0,078	0,002	2,813	0,180
E5		6	200	1,50	0,048	0,002	0,060	0,000	2,075	0,292
E6		9	150	1,75	0,035	0,002	0,048	0,001	3,068	0,212
E7	LV	12	200	1,75	0,028	0,001	0,037	0,001	2,646	0,139
E8		6	150	1,63	0,019	0,002	0,029	0,001	2,128	0,310
E9		9	175	1,50	0,030	0,001	0,044	0,002	2,256	0,325
E _{opt}	HV	12	200	1,63	0,092	0,004	0,124	0,005	2,523	0,099

Le graphe suivant récapitule ces informations en indiquant les résistances moyennes et les valeurs minimales et maximales parmi les 4 essais de compression pour chaque composition (sous la forme des barres d'erreur).



Le tableau suivant récapitule pour chaque composition du plan d'expériences les valeurs suivantes :

- les paramètres du modèle de Bingham obtenus sur les courbes d'écoulement : la viscosité plastique, η_B , et la contrainte d'écoulement de Bingham, τ_0 ;
- la viscosité à 100 s^{-1} , $\eta_{(100 \text{ s}^{-1})}$;
- l'étalement après 30 coups à la table à chocs, d ;
- le temps de gélification estimé de façon visuelle (à 20 min près), $t(\text{gélif})$.

n° essai	Alg.	[C] Alg. (g/l)	[C] GDL (mM)	[C] HMP (%/s/s)	η_B (mPa.s)	τ_0 (Pa)	$\eta_{(100 \text{ s}^{-1})}$ (mPa.s)	d (cm)	t(gélif)
E1	HV	12	150	1,50	1399	102	2385	14,8	1h20
E2		6	175	1,75	520	27	785	18,9	2h00
E3		9	200	1,63	926	58	1485	16,5	1h35
E4	MV	12	175	1,63	1031	59	1597	16,1	1h50
E5		6	200	1,50	408	20	604	19,8	1h30
E6		9	150	1,75	700	37	1060	17,6	2h30
E7	LV	12	200	1,75	702	34	1032	17,6	1h45
E8		6	150	1,63	255	13	381	21,0	3h00
E9		9	175	1,50	466	22	685	18,9	1h30
E _{opt}	HV	12	200	1,63	1329	96	2266	15,2	1h10

Annexe D : Courbes d'écoulement : mesures préliminaires

La Figure 139 présente les rampes descendantes des courbes d'écoulement relatives à la composition **AD** et obtenues sur les trois géométries pour différents temps de prélèvement.

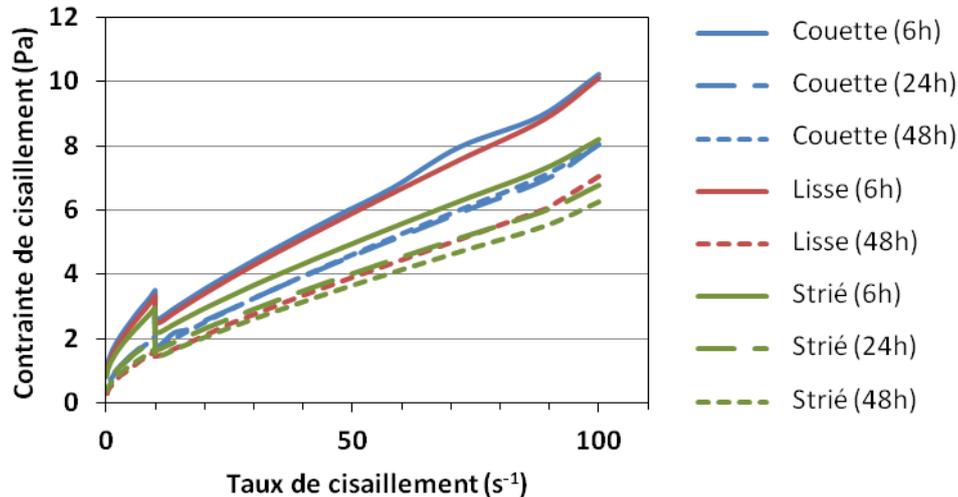


Figure 139 : Courbes d'écoulement de la composition **AD** obtenues sur les trois géométries. Seules les rampes descendantes sont représentées

Pour chaque géométrie, une diminution de viscosité est mise en évidence au cours du temps, la différence la plus significative ayant lieu entre 6h et 24h ; non seulement au niveau de la viscosité, plus faible, mais aussi de la contrainte seuil et de l'augmentation de viscosité durant le palier à 10 s⁻¹. Le mélange semble tendre vers une stabilisation à 24h, puisque l'évolution est plus faible entre 24h et 48h dans le cas du plan strié, et identique dans le cas du Couette.

Concernant l'effet de la géométrie de mesure, nous constatons qu'à temps de malaxage équivalent, le Couette donne la viscosité la plus élevée, suivi du plan lisse puis du plan strié. Le plan-strié mène en effet à sous-estimer la viscosité en raison de la valeur de l'entrefer elle-même sous-estimée (écoulement dans les stries non pris en compte). Concernant le plan lisse, un phénomène de glissement n'est pas à exclure ; en effet la mesure à 6h est superposée à celle du Couette, mais elle est plus faible à 48h. Il semble donc que la fiabilité des mesures ne soit pas assurée avec cette géométrie.

La Figure 140 présente les rampes descendantes des courbes d'écoulement relatives à la composition **Alg** et obtenues sur les trois géométries, après 6 jours de mélange. Deux autres essais en plan strié, réalisés à 24h, sont inclus pour compléter les résultats (l'un au cours du plan d'expériences présenté en chapitre IV – partie I, l'autre quelques mois après).

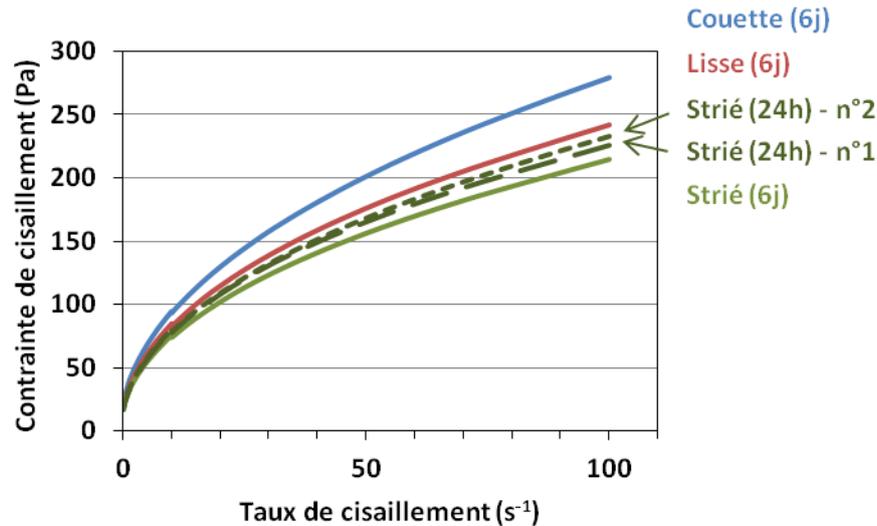


Figure 140 : Courbes d'écoulement de la composition *Alg* obtenues sur les trois géométries, et pour deux essais à 24h en géométrie plan strié. Seules les rampes descendantes sont représentées

Là encore, la géométrie Couette donne la viscosité la plus élevée, suivi du plan lisse puis du plan strié, qui donne toujours lieu à une sous-estimation de la viscosité.

La reproductibilité des deux essais en plan strié à 24h est bonne. Comme le mélange *AD*, cette composition évolue au-delà de 24h mais de façon limitée.

La Figure 141 présente les rampes descendantes des courbes d'écoulement relatives à la composition *AD76* et obtenues sur les trois géométries, après 4 jours de mélange.

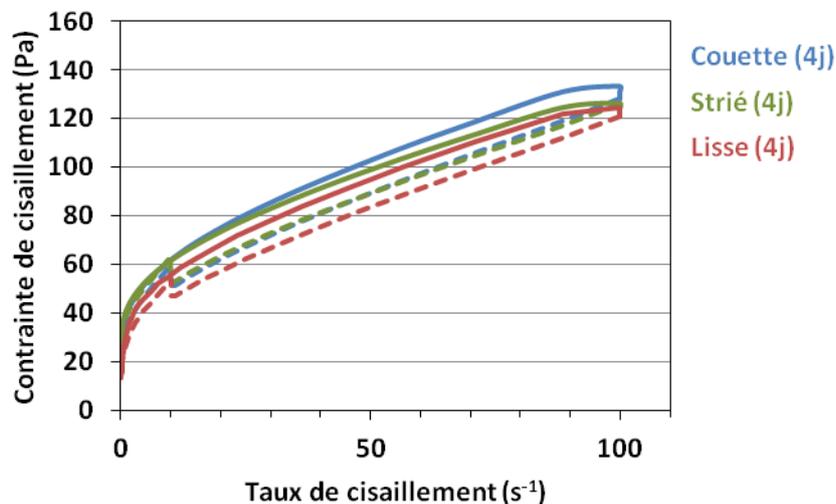


Figure 141 : Courbes d'écoulement de la composition *AD76* obtenues sur les trois géométries. Dans chaque cas, la ligne pleine correspond à la rampe de montée, et la ligne discontinue à la rampe de descente

La différence entre les géométries est ici moins marquée mais on observe clairement pour les taux de cisaillement élevés une viscosité sous-évaluée avec le plan strié.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : PINEL

DATE de SOUTENANCE : 10/07/2017

Prénoms : Alban

TITRE : Transition liquide-solide dans des dispersions d'argiles contrôlée par un biopolymère. Application à la construction en terre.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2017LYSEI063

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon (ED34)

Spécialité : Matériaux

RESUME :

La construction en terre crue constitue une alternative écologique aux bétons de ciment. Afin de promouvoir son usage, la présente étude s'intéresse à la mise au point de bétons de terre coulables permettant une mise en œuvre analogue à celle des bétons usuels. Dans cette optique, il est nécessaire de conférer au matériau une solidification à court terme (24 h) sans attendre son séchage, afin de permettre un débanchage rapide.

La voie explorée pour répondre à cette problématique s'inspire de la technique du Gelcasting utilisée dans le domaine des céramiques techniques. Celle-ci s'appuie sur la gélification de polymères préalablement introduits dans une barbotine céramique pour induire une transition liquide-solide rapide et homogène. Une étude bibliographique complétée par des essais préliminaires a mené à la sélection de l'alginate, un polymère biosourcé non toxique et gélifiant à température ambiante sous l'action de cations multivalents tels que le calcium. Ce polymère s'est révélé très prometteur. Il a permis la réalisation d'éprouvettes de mortier démoulables 24 h après coulage et présentant une résistance en compression de l'ordre de 0,1 MPa, théoriquement suffisante à un mur de 3 m de haut pour tenir sous son propre poids. Une preuve de concept à l'échelle du béton a par ailleurs pu être réalisée sous la forme d'un muret de 40 cm de haut coulé et vibré à partir d'une consistance fluide puis décoffrable en 24 h. Les performances mécaniques et hygrothermiques du matériau sec ont été validées, et la présence du polymère gélifié pourrait améliorer la résistance à l'érosion. De premiers essais ont montré que le procédé pouvait être adaptable à des terres moins calcaires que celle utilisée tout au long de l'étude.

MOTS-CLÉS : Construction en terre coulée ; bétons ; mortiers ; argiles ; alginate ; gélification ; biopolymère

Laboratoires de recherche :

Université de Lyon, INSA-Lyon, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) CNRS UMR 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, Université Claude Bernard Lyon 1, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Directeur de thèse: Etienne FLEURY

Encadrants : Yves JORAND, Christian OLAGNON, Aurélia CHARLOT

Président de jury : Agnès SMITH

Composition du jury :

LE ROY	Robert	Professeur (ENSAPM)	Rapporteur
AUBERT	Jean-Emmanuel	Professeur (Université de TOULOUSE)	Rapporteur
SMITH	Agnès	Professeur (ENSIL-ENSCI)	Examinatrice
ANGER	Romain	Docteur (GRANDS ATELIERS)	Examineur
FLEURY	Etienne	Professeur (INSA-LYON)	Directeur de thèse
JORAND	Yves	Maître de Conférences (INSA-LYON)	Co-encadrant invité
OLAGNON	Christian	Professeur (INSA-LYON)	Co-encadrant invité
CHARLOT	Aurélia	Maître de Conférences (INSA-LYON)	Co-encadrante invitée
VAN DAMME	Henri	Chercheur invité (MIT)	Invité