



HAL
open science

Contrôle de la rhéologie des liants à faibles impacts environnementaux

Oumayma Ahmadah

► **To cite this version:**

Oumayma Ahmadah. Contrôle de la rhéologie des liants à faibles impacts environnementaux. Génie civil. Université Gustave Eiffel; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2021. Français. NNT : 2021UEFL2006 . tel-03587405

HAL Id: tel-03587405

<https://theses.hal.science/tel-03587405>

Submitted on 24 Feb 2022

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.

THESE en COTUTELLE

Présentée à

Université Gustave Eiffel

et

Université de Sherbrooke

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'université de Paris-Est

Ph.D. de l'université de Sherbrooke

Spécialité GENIE CIVIL

Par

Oumayma Ahmadah

Contrôle de la rhéologie des liants à faibles impacts environnementaux

Date de soutenance : 09 Février 2021

Devant la commission d'examen formée de :

M. Martin Cyr, Professeur- INSA Toulouse	Evaluateur
M. Arnaud Perrot, Maître de conférences- Université de Bretagne-Sud	Evaluateur
M. Thierry Sedran, Ingénieur de recherche - Université Gustave Eiffel	Evaluateur
M. Laurent FROUIN, Directeur Recherche & Innovation –Ecocem	Evaluateur
M. William Wilson, Professeur - Université de Sherbrooke	Rapporteur
Mme. Hela Bessaies-Bey, Chargée de recherche- Université Gustave Eiffel	Encadrante de thèse
M. Nicolas Roussel, Directeur de recherche - Université Gustave Eiffel	Co-directeur de thèse
M. Ammar Yahia, Professeur- Université de Sherbrooke	Co-directeur de thèse

Résumé

Dans le but de diminuer l'impact environnemental de l'industrie cimentière, les ajouts minéraux sont couramment incorporés pour substituer partiellement le clinker dans le ciment. Cette pratique courante engendre la modification des propriétés physico-chimiques du ciment affectant non seulement ses performances de résistance mécanique et de durabilité, mais également sa maniabilité. L'objectif de cette thèse est de comprendre et de prédire les conséquences de l'introduction des ajouts cimentaires sur les propriétés rhéologiques d'une suspension cimentaire et de développer des outils permettant de mieux les contrôler. Nous montrons dans un premier temps que les modèles descriptifs de la viscosité plastique des suspensions de la littérature ne sont pas adaptés aux suspensions cimentaires, ces dernières étant concentrées et flocculées. Nous développons par la suite des protocoles de mesure des propriétés morphologiques des poudres cimentaires. Dans un deuxième temps, nous illustrons à partir de nos mesures rhéologiques sur des suspensions cimentaires les conséquences de l'incorporation des ajouts cimentaires sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de la suspension. Nos résultats permettent de valider le Yodel, un modèle du seuil d'écoulement existant dans la littérature et d'établir en se basant sur une approche théorique proposée dans la littérature, pour la première fois, un modèle prédictif de la viscosité plastique des suspensions cimentaires. Nous identifions trois paramètres principaux, la taille des particules, leur rugosité de surface ainsi que leur compacité, comme les paramètres morphologiques de la poudre influençant ses propriétés rhéologiques. Finalement, nous montrons qu'à travers une approche d'optimisation morphologique d'un ciment ternaire, il est possible de formuler un ciment à faible teneur en clinker ayant les mêmes propriétés rhéologiques et de meilleures propriétés mécaniques qu'un ciment de référence.

Mots clés : ciment, ajouts cimentaires, viscosité plastique, seuil d'écoulement, compacité, morphologie des particules

ABSTRACT

In order to reduce the environmental impact of the cement industry, supplementary cementitious materials (SCMs) are used to partially substitute clinker in cement. This common practice leads to the modification of the physical and chemical properties of cement, affecting not only its mechanical strength and durability but also its workability.

In this work, we aim to understand and predict the consequences of using supplementary cementitious materials on the rheological properties of the cementitious suspension. We first prove that descriptive models of the suspensions plastic viscosity from literature are not suitable for cementitious suspensions, the latter being concentrated and flocculated. Then, reliable measurements protocols for morphological properties of cementitious powders were developed. In a second step, we illustrate from our rheological measurements on cementitious suspensions the consequences of the addition of supplementary cementitious materials on the yield stress and the plastic viscosity of the suspension. Our results allowed for the validation of the YODEL, a yield stress model existing in literature, and to establish, based on a theoretical approach proposed in the literature, for the first time, a predictive model for the plastic viscosity in cement suspensions. We identified three main parameters, particle size, surface roughness and packing density, as the mean morphological parameters of the powder influencing its rheological properties. Finally, we illustrated through a morphological optimization approach of a ternary cement the impact of the rheological behavior improvement of these cements on the mechanical strength of the hardened mortar with a lower clinker content.

Key words: cement, supplementary cementitious materials, plastic viscosity, yield stress, maximum packing density, particle's morphology

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement mes encadrants : Hela Bessaies-Bey, Nicolas Roussel et Ammar Yahia. Merci Hela pour ton aide, ton temps et ta confiance en moi ! Merci pour m'avoir transférée ta passion de recherche mais surtout ta rigueur scientifique ! Merci pour avoir été toujours disponible, prête à pousser ce travail jusqu'au bout. J'ai beaucoup appris de toi, et je ne serai jamais assez reconnaissante. Merci Nicolas pour la maturité scientifique que tu as apportée à cette recherche, pour tes conseils pertinents, tes encouragements et ton implication précieuse dans ce travail. Je te remercie aussi pour ton sens d'humour qui a pu détendre les moments les plus difficiles. Merci Ammar pour avoir facilité mon intégration dans le laboratoire à l'université de Sherbrooke. Je te remercie aussi pour ta gentillesse, ta générosité, ta convivialité, ta disponibilité, tes conseils et ton apport scientifique à ce travail. Je vous remercie tous les trois pour m'avoir donné l'opportunité d'explorer ce sujet avec liberté tout en apportant votre expertise scientifique.

Je tiens à remercier les membres de jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie notamment M. Martin Cyr, M. Arnaud Perrot, M. William Wilson, M. Thierry Sedran et M. Laurent Frouin. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont montré à ce travail, pour les questionnements pertinents au sujet de cette recherche qui ont permis d'en ressortir des perspectives enrichissantes, ainsi que leurs conseils d'amélioration du manuscrit.

Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble du personnel du laboratoire international Lia Ecomat, du laboratoire CPDM, laboratoire Navier, et du groupe béton de l'université de Sherbrooke. Merci en particulier à Loïc Divet pour m'avoir accueillie en qualité de directeur du laboratoire CPDM à mon arrivée et co-directeur du laboratoire Lia Ecomat, tes orientations et ton aide étaient précieux pour moi. Je remercie Arezki Tagnit-Hamou co-directeur du laboratoire Lia Ecomat pour son aide et ses encouragements. Je remercie à titre égal l'ensemble du personnel technique des entités dans lesquelles j'ai travaillées. Merci Patrick, Danielle, Dina, Beatrice, Issam, Julien, Rajko, Josee, Stéphane et Olivier pour votre contribution à ce travail. Je remercie Masoud Hosseinpour pour son aide sur la réalisation des expérimentations à Sherbrooke. Finalement, je

remercie l'ensemble du personnel scientifique et administratif qui ont facilité la réalisation de ce projet.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans la bonne compagnie de mes collègues. Merci Janine Deou pour ton amitié, ta gentillesse et ta serviabilité. Ça a été un plaisir de t'avoir tout au long de ce chemin. Je te remercie pour avoir toujours répondu oui à mes demandes de dernière minute du laboratoire à l'IFSTTAR quand j'étais à l'autre bout de l'atlantique. Merci Yasemin Keskin et Badr EL Haddaji pour votre support et gentillesse. Nos moments de convivialité fussent pour moi un véritable plaisir. Je remercie Yasemin aussi pour son aide pour la caractérisation physique des Métakaolin et de la fumée de silice. Je remercie du fond du cœur Robert Chlela pour son extrême gentillesse, ses qualités humaines typiques et son sens d'humour. Je remercie Wienqiang Zoo pour nos discussions enrichissantes, pas toujours aboutissantes, mais certes amusantes. Je le remercie aussi pour son aide pour les résultats de centrifugation. Je remercie Florian pour avoir pris le relais d'organiser de belles soirées pour le groupe avec tout le soin qu'il fallut, tu as beaucoup apporté au groupe. Je remercie Julia pour sa gentillesse et empathie, et Kassem et Anatole pour leur bonne humeur.

Par la suite, je remercie mes collègues à Sherbrooke pour leur chaleur humaine qui a vaincu le froid québécois. Merci Dima Younes pour ton amitié, m'avoir facilité mon intégration dans le groupe, pour tes orientations et conseils. Mes remerciements vont à titre égal à Jafar Rachidi, Younes Zouaoui et Yosra Rmili, mon expérience québécoise s'est embellie grâce à votre présence. J'ai eu également beaucoup de chance d'avoir une bonne compagnie de bureau, Merci à vous tous pour votre amitié Naimeh, Tooran, Asma, Mohammed, Amin et Mojtaba...

Je souhaite remercier maintenant mes amis et plus spécialement ceux qui partageaient avec moi ma vie de tous les jours Salma et Fatna. Merci pour m'avoir supportée mais aussi pour avoir supporté mon changement d'humeur selon le déroulement de la thèse. Je remercie aussi ceux qui étaient là pour moi aux moments de chagrin comme aux moments de joie, Merci !

Pour terminer je remercie ma famille, mes parents et frères, pour leur soutien, leurs sacrifices et leur amour inconditionnel. Je ne vous remercierai jamais assez...

Table des matières

Introduction générale	15
Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre	19
1.1 Introduction	19
1.2 Description d'une suspension de ciment standard	20
1.3 Interactions et dissipations	20
1.3.1 Interactions colloïdales	20
1.3.2 Interactions hydrodynamiques	25
1.3.3 Contribution des contacts directs frictionnels	28
1.3.4 Contribution des hydrates	28
1.4 Synthèse : comportement d'une suspension cimentaire en écoulement	30
1.5 Protocoles des mesures rhéologiques	33
1.6 Conclusion	35
Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires	39
2.1 Introduction	39
2.2 Mesure des distributions particulières de taille dans la littérature	40
2.2.1 Comment définir la taille d'une particule ?	40
2.2.2 Optimisation de la mesure de distribution de taille : paramètres clés	42
2.3 Mesure de distributions de taille des poudres simples au granulomètre laser dans la littérature	43
2.4 Optimisation des protocoles de mesure des distributions de taille des poudres au granulomètre laser	50
2.4.1 Cas des poudres simples	50
2.4.2 Cas des poudres composées	55
2.5 Conclusion	71
Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire	76
3.1 Introduction	76
3.2 Dépendances physiques et modèles de prédiction dans la littérature	77
3.2.1 Définition de la notion de compacité d'une poudre	77
3.2.2 Dépendance de la compacité à la distribution particulière de taille	79

3.2.3	Dépendance de la compacité à la forme des particules _____	82
3.2.4	Effet des forces interparticulaires sur la compacité _____	85
3.2.5	Modèles de prédiction de la compacité des poudres _____	85
3.3	Développement de protocole de mesure de compacité des poudres cimentaires _____	89
3.3.1	Démarche _____	89
3.3.2	Matériaux et méthodes _____	90
3.3.3	Résultats et discussion _____	96
3.3.4	Protocole retenu et caractérisation de la compacité des poudres étudiées _____	106
3.4	Caractérisation de la forme des poudres par imagerie _____	109
3.4.1	Matériaux et protocoles _____	109
3.4.2	Résultats et analyses _____	109
3.5	Confrontation du modèle théorique pour la compacité aux méthodes expérimentales et estimation de la forme des particules _____	113
3.5.1	Comparaison des résultats de compacité expérimentaux aux résultats prédits par le CPM 113	
3.5.2	Corrélation de la compacité d'une poudre à la forme des particules _____	115
3.5.3	Estimation de la forme des particules à partir d'une mesure de compacité et de distribution de taille _____	118
3.5.4	Application : production de poudres à compacité constante et tailles variables _____	120
3.6	Conclusion _____	122
	Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire _____	130
4.1	Introduction _____	130
4.2	Contexte scientifique _____	132
4.3	Seuil d'écoulement des poudres cimentaires simples : validation du Yodel _____	134
4.3.1	Matériaux et protocoles _____	134
4.3.2	Résultats _____	139
4.3.3	Analyses et discussions _____	141
4.4	Prédiction du seuil des poudres cimentaires composées par le Yodel : validation du modèle _____	153
4.4.1	Matériaux et protocoles _____	153
4.4.2	Résultats _____	154
4.4.3	Analyses et discussions _____	155
4.5	Conclusion _____	158

Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire	163
5.1 Introduction	163
5.2 Influence des paramètres morphologiques sur la viscosité plastique d'une suspension : Cas des poudres simples	165
5.2.1 Matériaux et protocoles	165
5.2.2 Résultats : Mesures rhéologiques	169
5.2.3 Analyse et discussion	172
5.3 Validation du modèle de la viscosité plastique sur des suspensions de ciments composés	181
5.3.1 Matériaux et protocoles	181
5.3.2 Résultats	184
5.3.3 Analyse et discussion	185
5.4 Conclusion	187
Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength	191
6.1 Résumé	191
Rheological Optimization of low-environmental impact blended cementitious materials	192
6.2 Abstract	192
6.3 Introduction	193
6.4 Yield stress and plastic viscosity models - scientific background	195
6.5 Research significance	198
6.6 Materials and protocols	199
6.6.1 Materials	199
6.6.2 Particle-size distribution	200
6.6.3 Powder's packing density measurements	202
6.6.4 Mixing sequence and samples preparation	202
6.6.5 Rheological measurements	203
6.6.6 Compressive strength measurements	204
6.7 Test results and discussions	204
6.7.1 Packing density of blended powders: validation of the CPM model	204
6.7.2 Prediction and optimization of the rheological properties of suspensions	207
6.7.3 Mechanical properties optimization	209
6.8 Conclusion	214

Conclusion générale et perspectives	222
Annexes	228
Annexe 1 : Equations pour optimisation morphologique et rhéologique des suspensions cimentaires	228
Annexe 2: Caractérisation technique des poudres cimentaires utilisées	231
Annexe 3: Coubes d'écoulement	241
Liste des figures	251
Liste des tableaux	254

Introduction générale

En moyenne 1000 kg de dioxyde de carbone équivalent a été attribué à la production d'une tonne de ciment jusqu'à la fin du vingtième siècle [1]. Depuis 1990, L'industrie cimentière française affiche une baisse de ses émissions de carbone de 40 % [1]. De nombreuses évolutions techniques ont conduit à cette amélioration progressive du bilan environnemental du ciment. D'abord, l'optimisation du processus de clinkérisation lui-même, notamment l'utilisation de fours moins énergivores. Ensuite, l'utilisation des déchets industriels, tels que les cendres volantes ou les laitiers, comme matières premières de fabrication de clinker [2]. En effet, en plus de leur température de combustion plus faible, ces matériaux représentent l'avantage de constituer une source non carbonée de Calcium, ce qui permet de réduire l'émission du dioxyde de carbone liée à la décarbonatation du calcaire associé à une fabrication traditionnelle. Finalement, il est possible également de réduire la teneur en clinker du ciment en incorporant des ajouts cimentaires comme le laitier de haut-fourneau, les fillers calcaires, les cendres volantes, les fumées de silice et le métakaolin.

De nouvelles générations de ciment sont venues concurrencer le ciment portland au cours de ces dernières années. On cite notamment les ciments géopolymères et les liants à base d'oxyde de magnésium. Ces ciments permettent une fabrication plus propre, avec des bilans environnementaux très favorables [3-4]. Néanmoins, ils sont produits aujourd'hui à de très faibles quantités. Des années de travail en recherche et développement sont nécessaires avant qu'ils ne répondent aux exigences industrielles en matière de maniabilité, résistance mécanique, durabilité, applicabilité et coût.

Aujourd'hui et encore pour plusieurs années, les liants à base de ciment portland sont ainsi dominants. En effet, on estime à 4.6 Milliards de tonne le ciment produit en 2018 [5], l'équivalent de 600 kg de ciment par habitant dans le monde. Le principal axe prometteur de la diminution de l'impact environnemental de cette industrie est la substitution partielle du clinker par des liants alternatifs à faible empreinte environnementale. Cependant, cette pratique conduit à une modification des propriétés physico-chimiques du ciment affectant non seulement ses

performances de résistance mécanique et de durabilité, mais également de maniabilité. Si les propriétés rhéologiques du matériau ne sont pas bien contrôlées, la mise en œuvre, le malaxage, le pompage ou la vibration peuvent devenir difficiles. Ceci influencera à long terme les propriétés mécaniques et la durabilité du béton durci. Il devient primordial alors d'optimiser la formulation des bétons fabriqués à base des ciments composés de façon à garantir des propriétés rhéologiques optimales. Le choix de la nature du liant alternatif lui-même ainsi que de sa proportion est imposé par le type d'application cible. En effet, la norme européenne publiée par l'AFNOR : NF EN 197-1 classe les ciments industriels en cinq types selon la nature et les proportions de ses constituants. On en cite particulièrement les ciments composés CEM II, CEM III, CEM IV et CEM V. Selon le type d'application cible (usage courant, préfabriqué, précontrainte, fondations profondes, grande masse, milieux agressifs), la norme impose le type de ciment à utiliser. Le choix de la fraction solide est imposé par les exigences en termes de résistance mécanique et durabilité. L'utilisation des ajouts chimiques de type superplastifiant améliore effectivement la fluidité du matériau [6-7], mais engendre des coûts supplémentaires.

Dans cette thèse, nous considérons que l'optimisation des propriétés morphologiques des poudres utilisées pour la fabrication de ces ciments composés constitue un dernier degré de liberté pour améliorer, à coût et formulation constants, les propriétés rhéologiques des bétons. De façon similaire aux travaux d'optimisation de la compacité du squelette granulaire dans le béton [8], nous sommes convaincus qu'une optimisation des propriétés physiques des liants dans le ciment conduit à une amélioration des propriétés rhéologiques du béton. Nous nous rendons compte qu'à ce jour, l'incorporation des ajouts cimentaires se fait souvent en amont du processus de production, typiquement dans le cas des CEM II et CEM III. L'ajout cimentaire est alors mélangé au clinker Portland lors de la fabrication du ciment. Le clinker et l'ajout sont ainsi co-broyés. Les propriétés physiques des ciments composés sont alors difficilement contrôlables, elles sont souvent le résultat d'une différence de broyabilité des matériaux mise en jeu lors du cobroyage. Ceci nous emmène à remettre en question ce mode de production de ces ciments et à poser légitimement la question : ne serait-il pas plus bénéfique de broyer séparément ces ciments composés ?

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse sera de comprendre et de prédire les conséquences rhéologiques de l'introduction des ajouts cimentaires dans une poudre de ciment. Les connaissances établies dans ce sens seront exploitées afin de formuler des ciments à impacts environnementaux réduits optimisés morphologiquement pour un meilleur comportement rhéologique, tout en gardant une bonne performance mécanique.

Dans le premier chapitre, à partir d'une étude bibliographique, nous identifions les dépendances paramétriques de la viscosité plastique et du seuil d'écoulement des suspensions cimentaires. Nous rappelons notamment les origines physiques microscopiques du comportement rhéologique d'une pâte de ciment.

Dans le deuxième chapitre, nous caractérisons les distributions de taille des poudres cimentaires étudiées. Dans un premier temps, nous fixons un protocole permettant une mesure fiable de la taille d'une poudre simple au granulomètre laser. Dans un deuxième temps, nous montrons que le caractère polyphasique des ciments composés compliquent la mesure de leur taille par cette technique, et nous proposons un moyen permettant de surmonter cette difficulté.

Dans le troisième chapitre, nous caractérisons les compacités ainsi que les formes de nos poudres. Dans un premier temps, nous identifions de la littérature la forme des particules ainsi que la distribution de taille comme les paramètres physiques intrinsèques de la poudre influençant sa compacité. Dans un deuxième temps, nous suggérons des corrections sur les protocoles de mesure de compacité des poudres cimentaires permettant de surmonter la nature réactive des particules et leurs interactions dans l'eau. Dans un troisième temps, nous caractérisons les formes des particules par imagerie. Finalement, nous confrontons nos résultats de mesures expérimentales de compacités et de forme aux résultats des modèles établis dans la littérature.

Dans le quatrième chapitre, nous étudions l'effet des paramètres morphologiques d'une poudre cimentaire sur le seuil d'écoulement de la suspension. Nous mesurons les seuils d'écoulement des suspensions de poudres cimentaires non adjuvantées simples (inertes ou réactives) et composées, et nous validons le Yodel, un modèle du seuil d'écoulement existant dans la littérature sur nos suspensions cimentaires simples et composées.

Dans le cinquième chapitre, nous étudions l'effet des paramètres morphologiques d'une poudre cimentaire sur la viscosité plastique de la suspension. Nous mesurons les viscosités plastiques des suspensions cimentaires simples (inertes ou réactives) et composées. Les forces interparticulaires ont été contrôlées par incorporation de superplastifiants ou modification des forces ioniques dans la suspension. Finalement, nous analysons nos résultats expérimentaux à la lumière d'une approche théorique proposée dans la littérature, et nous proposons pour la première fois un modèle prédictif de la viscosité plastique des suspensions cimentaires.

Dans le sixième chapitre, nous présentons une application d'optimisation des propriétés morphologiques et rhéologiques d'un ciment ternaire en se basant sur les modèles développés ou validés pour le seuil d'écoulement et la viscosité plastique dans le quatrième et cinquième chapitre. Nous illustrons à travers nos mesures expérimentales l'impact de l'optimisation morphologique et rhéologique de ces ciments sur la résistance mécanique du mortier durci.

Références

- [1] Le ciment Synthèse introductive, Groupe Alpha, centre études et prospectives
- [2] Konovalov, V., A. Fedorov, and A. Goncharov. "Use of Slags in the Production of Portland Cement Clinker." *International Congress on Applied Mineralogy*. Springer, Cham, 2019.
- [3] Ruan, S., and C. Unluer. "Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production." *Journal of Cleaner Production* 137 (2016): 258-273.
- [4] Salas, Daniel A., et al. "Life cycle assessment of geopolymers concrete." *Construction and Building Materials* 190 (2018): 170-177.
- [5] <https://www.planetoscope.com/matieres-premieres/1708-production-mondiale-deciment.html>
- [6] Flatt, R., and I. Schober. "Superplasticizers and the rheology of concrete." *Understanding the rheology of concrete*. Woodhead Publishing, 2012. 144-208.
- [7] Hot, Julie, et al. "Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes." *Cement and concrete research* 63 (2014): 12-19.
- [8] de Larrard, François, and Thierry Sedran. "Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model." *Cement and concrete research* 24.6 (1994) : 997-100

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

1.1 Introduction

La substitution partielle du ciment par des liants alternatifs induit une modification des propriétés morphologiques de la poudre et, par conséquent, des propriétés rhéologiques de la suspension. Le contrôle des propriétés rhéologiques de ces matériaux est donc nécessaire. Ceci est possible à travers l'ajout des superplastifiants ou la modification de la fraction volumique solide dans le système. Néanmoins, ces solutions entraînent des coûts supplémentaires, d'une part, et influencent la résistance mécanique et la durabilité du matériau, d'autre part. L'optimisation de la compacité du squelette granulaire est une alternative moins coûteuse qui permet d'améliorer les propriétés d'usage du béton à composition constante. Cependant, les suspensions cimentaires sont beaucoup plus complexes en raison de leur caractère concentré, floculé et réactif. Ceci nous mène à poser la question sur les dépendances de leurs propriétés rhéologiques à leur morphologie. Ainsi, établir les corrélations des paramètres rhéologiques de la suspension aux paramètres morphologiques de la poudre est un paramètre clé permettant d'optimiser les propriétés d'usage des ciments composés.

Dans ce chapitre, nous exposons l'état de l'art concernant les interactions régissant l'écoulement des suspensions cimentaires sous différents régimes. Nous nous intéressons particulièrement aux suspensions réactives de poudres cimentaires, étant donné que ces systèmes représentent le degré de complexité le plus élevé. Une suspension de ciment est constituée de particules de ciment polydisperses dans l'eau (fluide interstitiel). Les interactions dominantes dans le système sont à l'origine du comportement rhéologique macroscopique de la suspension cimentaire,

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

considérée comme fluide à seuil. Nous représentons dans ce chapitre l'impact des différentes interactions présentes dans le système, notamment les interactions hydrodynamiques, colloïdales, les interactions de contact ainsi que l'effet de la nucléation des hydrates sur le comportement rhéologique des suspensions cimentaires. Ceci nous permettra de confirmer que les modèles empiriques pour la prédiction de la viscosité de la littérature ne sont pas adaptés au cas des suspensions cimentaires floculées et de mettre l'accent sur l'origine de cette défaillance. Finalement, nous fixons sur la base de cette étude les paramètres morphologiques de la poudre affectant ses propriétés rhéologiques.

1.2 Description d'une suspension de ciment standard

Une suspension cimentaire est constituée de particules de ciment polydisperses et rugueuses dans l'eau. La viscosité (μ_0) de l'eau à 20°C est de 1 mPa.s. La poudre a généralement une masse volumique autour de 3100 kg/m³, une taille moyenne caractéristique de 10 μ m (Cf. Annexe 2), une rugosité de surface des particules a^* de quelques centaines de nanomètres et une compacité avoisinante les 60%. Au contact avec l'eau, les propriétés de surface des particules de ciment changent. Une dissolution partielle des particules a lieu et le fluide interstitiel devient fortement alcalin et saturé en espèces ioniques, notamment les ions Ca²⁺, K⁺, Na⁺, OH⁻, SO₄²⁻ et les silicates [1]. La présence de ces ions dans le fluide interstitiel est un facteur déclenchant l'apparition des interactions colloïdales dans le système [2]. Nous considérons des fractions volumiques solides dans la suspension variantes entre 30% et 55%. Ces fractions permettent de classer les ciments dans la catégorie des suspensions concentrées [2].

1.3 Interactions et dissipations

1.3.1 Interactions colloïdales

En dépit de leur taille caractéristique assez importante, les poudres cimentaires se comportent comme des poudres colloïdales à cause de leurs défauts de surface (i.e. rugosité) [3]. En effet

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

dans les suspensions floculées, les contraintes se concentrent au niveau des points de contact particule-particule durant l'écoulement. Ces points de contact sont formés au niveau des défauts de surface des particules (Cf. Figure 1-1), qui eux ont la taille d'une particule colloïdale. Ainsi, les interactions colloïdales sont présentes dans ces suspensions, les particules interagissent à distance et se trouvent en équilibre entre des forces attractives (floculation) et des forces répulsives (dispersion) [4]. Dans la suite, nous allons présenter les interactions colloïdales présentes majoritairement dans les suspensions cimentaires.

a) Interaction attractive : Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces attractives. Elles sont induites par la polarité ou la polarisabilité des atomes et molécules à la surface des particules de ciment. Ce sont des forces d'origine électromagnétique interatomique provenant de la répartition dissymétrique du nuage électronique autour des atomes ou molécules [5]. A l'échelle moléculaire, les forces de Van der Waals résultent des interactions de Debye, Keesom et London. La théorie de Hamaker suppose l'additivité de ces potentiels. Ainsi, pour des faibles distances interparticulaires, une expression simplifiée pour ces forces peut être donnée sous la forme suivante [6] :

$$F_{VDW} \approx \frac{A_{(h)}\alpha^*}{12 h^2} \quad (1.1)$$

α^* est égale au diamètre moyen en volume pour les particules sphériques, h est la distance de séparation inter-surfacique aux points de contacts (i.e. de l'ordre de quelques nanomètres [4,7]), et $A_{(h)}$ est la constante de Hamaker retardée dépendante de la valeur de h [6].

Pour les particules rugueuses, la valeur du paramètre α^* est égale au rayon du courbure aux points de contacts (i.e. la taille caractéristique des défauts de surface des grains de ciment) (Cf. Figure 1-1).

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

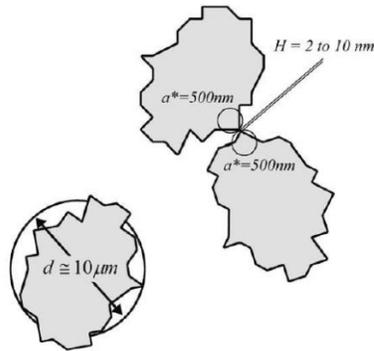


Figure 1-1. Diamètre moyen, rayon de courbure et séparation surface-surface aux points de contact [7]

b) Interaction répulsive : Forces électrostatiques

Ces forces sont répulsives et sont liées à l'existence des ions dans la suspension [5]. En effet, les particules colloïdales étant souvent chargées, elles créent une distribution non uniforme des ions à leur voisinage (Couche de Stern et couche de diffusion). Ceci résulte en l'apparition d'un potentiel électrostatique à sa limite de diffusion, appelé potentiel zêta. Les contre-ions fixés dans la couche de Stern et l'atmosphère chargée dans la couche diffuse sont appelés la double couche. La longueur de Debye-Hückel ($1/\kappa$) représente l'épaisseur de la double couche. Cette longueur peut être estimée comme suit [8] :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 K_B T}{2e^2 z^2 n_{eq}}} \quad (1.2)$$

ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ est la constante diélectrique relative du milieu de dispersion, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, e est la charge élémentaire, n_{eq} est la concentration ionique de l'électrolyte équivalent et Z_{eq} est la valence de l'électrolyte équivalent.

Le potentiel de répulsion autour des particules chargées est contrôlé principalement par le potentiel zêta et la longueur de Debye-Hückel. Dans le cas de potentiels faibles, comme ceux mesurés pour les suspensions de ciment non adjuvantées, une expression permettant d'estimer

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

la répulsion électrostatique entre deux particules ayant un potentiel de surface identique est donnée par [9-10] :

$$F_{ES} \approx -2\pi\varepsilon\varepsilon_0\tilde{a}\Psi^2 \frac{\kappa e^{-\kappa h}}{1+e^{-\kappa h}} \quad (1.3)$$

ε_0 est la permittivité du vide, Ψ est le potentiel électrostatique, ε est la constante diélectrique relative de la phase continue, \tilde{a} est un paramètre de taille des particules et z_{eq} est la valence de l'électrolyte.

c) Théorie de DLVO

Les forces de Van der Waals et électrostatiques sont considérées comme des forces de DLVO (i.e. Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeck (theory of interparticle force additivity)). Cette théorie a été développée aux années 1940 [11-12] afin d'expliquer et de prédire la majorité des comportements observés dans les suspensions colloïdales. Le potentiel d'interaction total entre deux particules identiques est considéré comme la somme d'une contribution attractive (i.e. force de Van der Waals) et d'une contribution répulsive (i.e. force électrostatique). La théorie DLVO suppose l'additivité des forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques [5].

$$V_{DLVO} = V_{vdW} + V_{el} \quad (1.4)$$

Ainsi, la force d'interaction totale entre deux particules colloïdales peut s'exprimer par l'équation (1.5), comme suit :

$$F_{DLVO} \approx \frac{A_{(h)}\tilde{a}}{12 h^2} - 2\pi\varepsilon\varepsilon_0\tilde{a}\Psi^2 \frac{\kappa e^{-\kappa(h-2L_e)}}{1+e^{-\kappa(h-2L_e)}} \quad (1.5)$$

Nous notons que la théorie de DLVO a été complétée récemment par un modèle plus prédictif des milieux à plus fortes forces ioniques et/ou contenant des ions multivalents en solution, intitulé DLVOE. Il a été précisé que le concept de potentiel zêta peut être appliqué aux suspensions cimentaires [13]. Dans une pâte de ciment pure, la valeur du potentiel zêta se situe entre -10 et 20 mV [13-15] et la longueur de debye est seulement de l'ordre de quelques

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

Angstrom (Å) [8]. Pour ces faibles valeurs du potentiel zêta et de longueur de Debye, la répulsion électrostatique maximale ne sera pas assez forte pour surmonter les forces d'attraction de Van der Waals entre les particules [7]. Par conséquent, dans les suspensions cimentaires non adjuvantées, les interactions attractives de Van der Waals sont dominantes dans le système [16]. Le mouvement brownien est négligé dans ce cas [7]. Ainsi, la distance de séparation entre les particules n'est pas dictée par les propriétés physiques de la poudre et la fraction volumique solide de la pâte. Elle est beaucoup plus faible et imposée par l'équilibre entre les interactions colloïdales [4,7]. Ceci entraîne une floculation et engendre une répartition non isotrope des particules, ce qui donne naissance à un seuil d'écoulement de la suspension.

Le seuil d'écoulement des suspensions cimentaires correspond à une contrainte minimale à appliquer pour détruire le réseau structuré des floes et initier l'écoulement de la suspension. Le Yodel décrit les principales dépendances paramétriques du seuil d'écoulement d'une suspension [17]. Son expression simplifiée est donnée par :

$$\tau_0 \approx \frac{A_{(h)} a^*}{h^2 d^2} g(\phi, \phi_{perc}, \phi_{max}) \quad (1.6)$$

$A_{(h)}$ est la constante de Hamaker retardée, a^* est la rugosité de surface (rayon de courbure aux points de contact pour les particules rugueuses) ou correspond au rayon moyen en volume pour des particules sphériques, h est la distance interparticulaire, d est le diamètre moyen en volume des particules, ϕ est la fraction volumique solide, ϕ_{perc} est la fraction de percolation et ϕ_{max} est la compacité de la poudre.

D'autres forces peuvent exister dans les suspensions cimentaires. On peut en citer les forces stériques, les forces de solvatation, les forces de déplétion [3] ou encore des forces de corrélation ionique [18]. Nous allons nous intéresser particulièrement aux forces stériques qui sont les plus présentes dans les suspensions cimentaires adjuvantées.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

d) Interaction répulsive : Forces stériques

On parle de forces stériques dans les pâtes cimentaires en présence des superplastifiants adsorbants. Une couche des polymères s'adsorbe sur la surface de particules et crée une barrière stérique augmentant la distance interparticulaire [19-23]. Ainsi, l'intensité des forces attractives de Van der Waals diminue. Ceci permet de défloculer les particules et d'améliorer la fluidité de la suspension.

Pour deux sphères en interaction en présence d'un polymère adsorbé, les forces stériques peuvent être données par l'équation (1.7), comme suit [24] :

$$F_{Ster} = \tilde{a} \frac{3\pi K_B T}{5s^2} \left[\left(\frac{2L_S}{h} \right)^{\frac{5}{3}} - 1 \right] \quad (1.7)$$

Où s est la distance entre les centres de gravité de deux polymères voisins, L_S est la longueur maximale s'étendant dans le solvant, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température et h la distance interparticulaire.

1.3.2 Interactions hydrodynamiques

La présence d'inclusions solides, telles que les particules de ciment, dans une solution, entraîne un cisaillement localisé du fluide interstitiel entre ces particules, et une augmentation de la viscosité plastique de la suspension par rapport à celle du fluide interstitiel [2,25]. L'augmentation de la viscosité dépend au premier ordre du degré de l'encombrement en particules solides dans le système. Dépendamment de la concentration solide dans la suspension, deux cas peuvent être distingués :

a) Cas des suspensions diluées

Une suspension diluée correspond à une suspension où la fraction volumique solide est tellement faible que le mouvement de chaque particule lors de l'écoulement n'est pas influencé par l'existence d'aucune des autres particules dans le système. La fraction volumique solide est en

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

dessous de la fraction de formation du réseau de percolation du système. La suspension ne montre aucun seuil d'écoulement. Les particules ne sont soumises qu'à la force de Stokes qui est proportionnelle, en régime laminaire, à la viscosité du fluide interstitiel, la taille des particules et le taux de cisaillement. Cette proportionnalité est donnée par l'équation (1.8) [26].

$$F_{Stokes} \approx \mu_0 d^2 \dot{\gamma} \quad (1.8)$$

Avec μ_0 est la viscosité du fluide interstitiel, d est le diamètre moyen des particules et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement de la suspension.

La loi d'Einstein prédit la viscosité plastique de ces suspensions en considérant des inclusions solides de forme sphérique [27]. Elle est donnée par l'équation (1.9).

$$\mu = \mu_0(1 + 2,5 \phi) \quad (1.9)$$

μ_0 est la viscosité du fluide interstitiel et ϕ est la fraction volumique solide.

b) Cas des suspensions concentrées

Le régime concentré, qui est le cas des suspensions cimentaires, est caractérisé principalement par les faibles distances entre les particules. L'écoulement hydrodynamique est gouverné par la force de lubrification ($F_{Lubrification}$) [26]. Cette force réfère à l'effort nécessaire pour l'aspiration du fluide interstitiel entre deux particules avoisinantes. En régime laminaire, cet effort dépend de la viscosité du fluide interstitiel (μ_0), la distance interparticulaire (h), la taille des particules d ainsi que le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$). La proportionnalité de la force de lubrification à ces paramètres est donnée par l'équation (1.10) [26].

$$F_{Lubrification} \approx \mu_0 \frac{d^3 \dot{\gamma}}{h} \quad (1.10)$$

En absence d'interactions colloïdales, la distribution des particules est isotrope et la distance interparticulaire (h) dépend, elle-même, des paramètres physiques de la poudre (d , ϕ_{max}) et de la fraction volumique solide (ϕ) [28]. Cette dépendance est donnée par l'équation (1.11)

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

$$h = d \left(\frac{\phi}{\phi_{max}}^{-1/3} - 1 \right) \quad (1.11)$$

Les modèles de la littérature montrent que dans ce cas, la viscosité plastique ne dépend ni des paramètres de taille des particules ni des distances interparticulaires. On en cite les modèles de Krieger-Dougherty [29] et de Quemeda [30] donnés respectivement par les équations (1.12) et (1.13).

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-[\mu] \phi_{max}} \quad (1.12)$$

Avec : $[\mu] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\mu - \mu_0}{\phi \mu_0}$

$$\mu = \mu_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}} \right)^{-2} \quad (1.13)$$

Avec ϕ_{max} la compacité de poudre

Dans le cas des poudres cimentaires, les suspensions sont concentrées et floculées [7,31]. Ainsi, les distances interparticulaires sont imposées par les interactions colloïdales. La dépendance de la distance interparticulaire à la taille donnée par l'équation (1.11) n'est plus valide. Nous supposons dans ce cas que les dépendances de la viscosité plastique aux paramètres physiques de la suspension s'expriment comme suit :

$$\mu \sim \mu_0 f(d, h, \phi, \phi_{max}) \quad (1.14)$$

Cette hypothèse est en adéquation avec le Yodel qui montre que le seuil d'écoulement des suspensions cimentaires dépend des paramètres morphologiques de la poudre, notamment la taille des particules et leur rugosité de surface.

L'état de flocculation des suspensions cimentaires est alors le paramètre clé qui contrôle les dépendances de la viscosité plastique et rend impossible l'application des modèles de viscosité de la littérature au cas des suspensions concentrées. Ces modèles ne sont adaptés qu'aux suspensions complètement dispersées, et ne tiennent pas compte des paramètres morphologiques de la poudre cimentaire.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

En outre, en plus de leur caractère flocculé, les ciments composés représentent un degré de complexité plus élevé. L'expression des forces attractives de VDW donnée dans ce chapitre ne peut s'appliquer directement à des mélanges de particules de différentes natures et donc ayant des valeurs différentes de constantes de Hamaker d'une part, et d'autre part la réactivité hydraulique de certaines particules présentes dans le milieu ne peut s'assimiler à un comportement de particules inertes.

La chimie composée ainsi que la modification de leurs propriétés physiques compliquent l'application des modèles rhéologiques qui ont été validés sur les poudres cimentaires simples (Le Yodel pour le seuil d'écoulement). A notre connaissance, aucun modèle rhéologique basé sur une approche théorique solide n'a été établi et validé pour ces poudres composées.

1.3.3 Contribution des contacts directs frictionnels

Dépendamment de la rugosité de surface des particules et de leur concentration en suspension, l'intensité des contacts directs entre les particules varie, causant ainsi une friction locale dans les zones de contacts entre particules. Cette friction se traduit par des forces normales [32], ce qui amplifie les interactions dominantes dans le système et rend l'écoulement de la suspension plus difficile [33].

1.3.4 Contribution des hydrates

La poudre de ciment, étant une poudre réactive, forme des produits d'hydratation au contact avec l'eau. Nous soulignons particulièrement la nucléation des ponts de C-S-H entre les particules aux points de pseudo-contacts. La création de ces ponts rigides entre les particules donne naissance à une force interparticulaire [34-36]. La vitesse de création de ces ponts ainsi que leurs tailles dépendent des propriétés physico-chimiques de la poudre cimentaire et de l'âge de la suspension. La formation de ponts résulte en une augmentation graduelle dans le temps de la contrainte à appliquer pour pouvoir déstructurer le réseau percolé et mettre la suspension en écoulement (i.e. seuil d'écoulement) [2]. Le processus de formation de l'ensemble du réseau ne

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

prend plus qu'une centaine de secondes [36-37]. La Figure 1-2 montre la contribution des hydrates à l'augmentation de la contrainte dans le système. Cette mesure a été réalisée par un protocole de mesure périodique à fréquence constante et à des faibles taux de déformation.

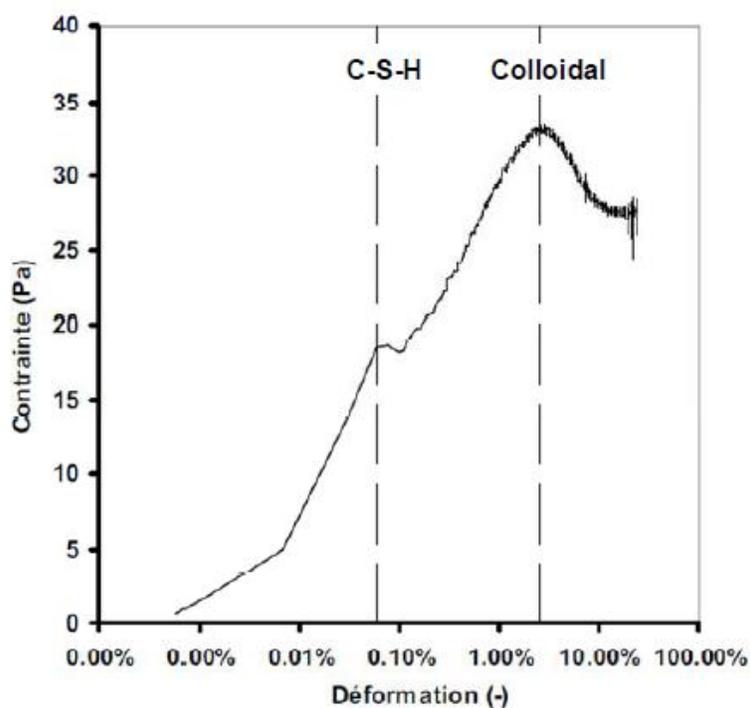


Figure 1-2. Contrainte en fonction de la déformation mesurée à faible vitesse de déformation [36].

À faibles taux de déformation, il est nécessaire d'appliquer des contraintes assez importantes pour pouvoir casser le réseau structuré des particules et mettre la suspension en écoulement. La Figure 1-2 montre la présence de deux pics. Le premier pic, qui est le plus faible, correspond à la destruction du réseau de percolation formé par les hydrates. Le deuxième pic, le plus élevé, correspond à la déstructuration du réseau des floccs formés par les interactions colloïdales. Dans la pratique, lorsque la mesure des propriétés rhéologiques est réalisée après un pré-cisaillement suffisant pour détruire le réseau de percolation, nous négligeons l'effet de la percolation des hydrates devant les interactions colloïdales [2,36].

1.4 Synthèse : comportement d'une suspension cimentaire en écoulement

Rappelons l'expression des dépendances du seuil d'écoulement aux paramètres physiques de la suspension comme dictée par le Yodel [17].

$$\tau_0 \approx \frac{A(h)\tilde{a}}{h^2 d^2} g(\phi, \phi_{perc}, \phi_{max}) \quad (1.6)$$

La viscosité apparente est donnée par l'équation (1.15) [7,31] :

$$\mu_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.15)$$

A partir de la formule (1.15), nous déduisons que la viscosité apparente des suspensions cimentaires dépend du taux avec lequel la suspension est cisailée. A des faibles taux de cisaillement, la viscosité apparente de la pâte est plus importante et continue à diminuer lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce comportement est appelé **comportement rhéofluidifiant**.

Le modèle de Bingham estime que la viscosité apparente d'une suspension cimentaire est la somme de la contribution colloïdale et de la contribution visqueuse hydrodynamique. La viscosité apparente est donnée par l'équation (1.16) [2] :

$$\mu_{app} = \mu_{hydrodynamique} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (1.16)$$

À des faibles taux de cisaillement, la viscosité apparente est générée principalement par la contribution colloïdale, et le comportement rhéologique est dit rhéofluidifiant. Par contre, à des taux de cisaillement plus élevés, la contribution colloïdale devient très faible, et c'est la contribution hydrodynamique qui domine l'écoulement. Dans ce cas, $\mu_{app} \approx \mu_{hydrodynamique} \propto \dot{\gamma}$. Le comportement rhéologique de la pâte est Newtonien.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

Lorsque le taux de cisaillement dépasse une certaine limite, un troisième régime rhéologique des suspensions apparaît. Ce régime peut être expliqué par la perturbation de l'écoulement laminaire du système lié au régime hydrodynamique [26]. Le régime turbulent devient dominant, et l'énergie cinétique des particules augmente de façon significative en raison de l'augmentation de la vitesse des particules [26].

Les dépendances de l'énergie cinétique d'une particule sont données par l'équation [26] (1.17)

$$E_c \sim \rho d^5 \dot{\gamma}^2 \quad (1.17)$$

D'où :

$$\mu_c \sim h(\rho, d) \dot{\gamma} \quad (1.18)$$

Le modèle de Bingham modifié tient compte de ce régime et montre que la viscosité apparente est la somme des trois contributions (contribution des forces colloïdales, contribution hydrodynamique et contribution de l'inertie des particules) [38] :

$$\mu_{app} = \mu_{hydrodynamique} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + c \dot{\gamma} \quad (1.19)$$

Avec c est une constante qui décrit l'aspect pseudoplastique.

Ceci signifie qu'à des taux de cisaillement élevés, le comportement rhéologique de la suspension ne sera plus newtonien. La viscosité apparente, dans ce cas, sera donnée par : $\mu_{app} \sim c \dot{\gamma}$. La viscosité apparente augmente quand le taux de cisaillement augmente, ce type de comportement est appelé **comportement rhéoépaississant**.

La Figure 1-3 représente un schéma conceptuel simplifié des interactions prédominantes dans des suspensions colloïdales en écoulement sous cisaillement en fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide [7]. La Figure 1-4 représente la courbe d'écoulement typique d'une suspension cimentaire. Elle représente les variations de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement [2]. Nous notons la présence des trois comportements identifiés précédemment (rhéofluidification, plateau newtonien, rhéoépaississement). Finalement, la

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

présence des contacts frictionnels amplifie l'ensemble des interactions. Nous soulignons que les limites de transition d'un domaine à l'autre (colloïdal, hydrodynamique, inertiel) peuvent être influencés par la concentration solide ou la présence des superplastifiants dans la suspension.

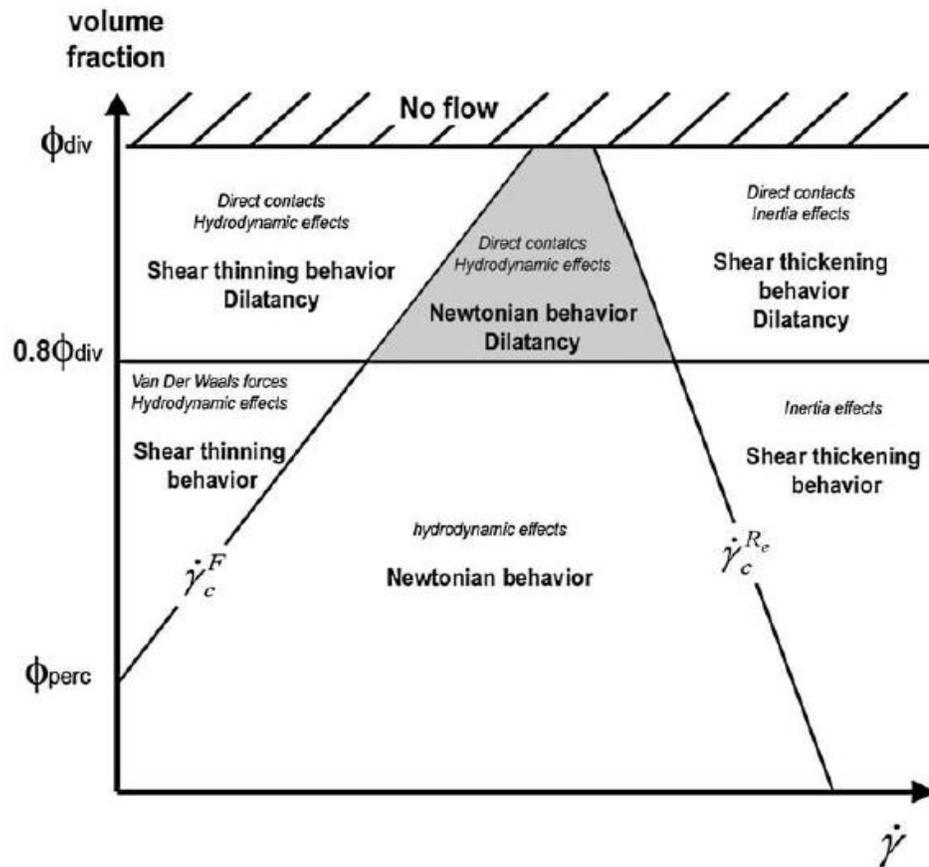


Figure 1-3. Classification rhéo-physique des suspensions de ciment. Toutes les caractéristiques des suspensions de ciment sont fixées, à l'exception du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide. Les phénomènes physiques dominants (en italique) sont indiqués au-dessus de leurs conséquences macroscopiques sur le comportement rhéologique (en gras). [7]

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

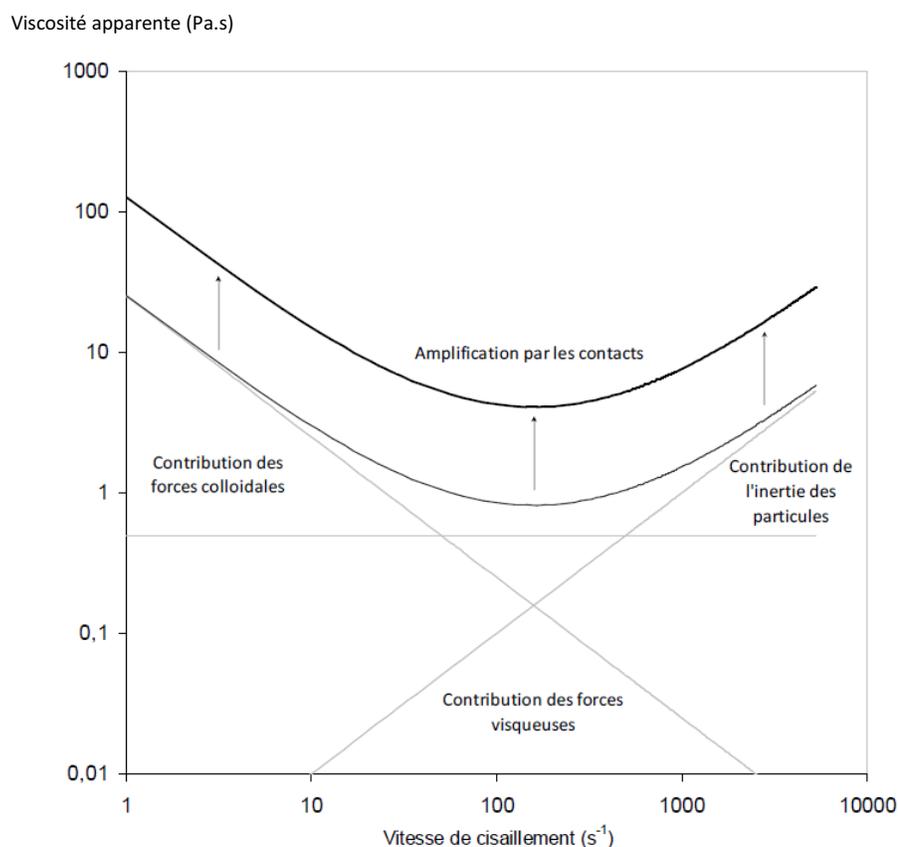


Figure 1-4. Courbe d'écoulement d'une suspension cimentaire : origines physiques [2]

1.5 Protocoles des mesures rhéologiques

Le protocole de mesure suivi dans cette étude est le même décrit dans [2]. Sauf mention contraire, nous nous baserons sur ce protocole pour réaliser l'ensemble des mesures rhéologiques. Les mesures rhéologiques sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR équipé d'une géométrie de type Vane [39]. Cette géométrie a la forme d'une ailette de 4 pâles centrées sur une tige, le rayon (R_i) de l'ailette est de 12,5 mm, le rayon (R_0) de la cuve est de 25 mm et sa hauteur (h) est de 60 mm. Pour cette géométrie, le matériau est placé entre l'ailette et la cuve (Cf. Figure 1-0-5). Le cisaillement est obtenu en imposant à l'ailette un mouvement de rotation uniforme de vitesse angulaire Ω , le cylindre extérieur demeurant immobile. Dans ce cas,

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

nous considérons que le matériau a une structure en lamelles adjacentes, d'épaisseurs infiniment minces. La déformation du matériau induit par le cisaillement s'effectue par un glissement relatif des couches, sans transfert de matière ou glissement (Cf. Figure 1-0-5). L'écoulement du matériau induit un couple C sur l'ailette. La contrainte de cisaillement dans la totalité de l'entrefer peut être déterminée à partir des équations d'équilibre :

$$\tau(r) = \frac{C}{2\pi h r^2}; \text{ avec } R_i < r < R_o \quad (1.20)$$

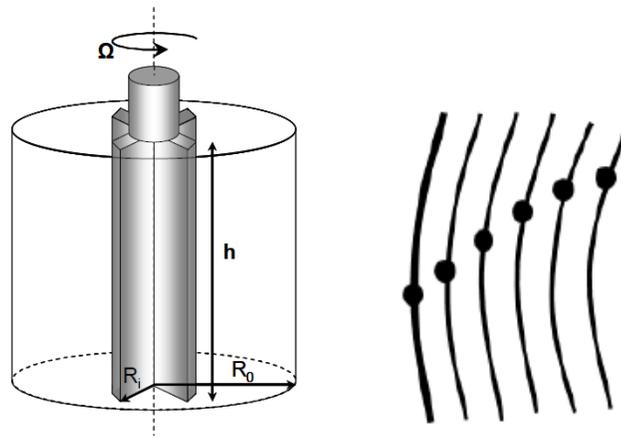


Figure 1-0-5. Mécanisme d'un rhéomètre d'une géométrie Vane [Adapté de 2]

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et la contrainte de cisaillement τ sont déterminées au milieu de l'entrefer $R_{moy} = \frac{R_i + R_o}{2}$ à partir des équations définies pour la géométrie Couette par analogie [40-42].

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega R_i^2 R_o^2}{R_{moy}(R_o - R_i)} \quad (1.21)$$

$$\tau = \frac{C}{2\pi h R_{moy}^2} \quad (1.22)$$

Pour effectuer la mesure, la suspension est placée dans la cuve du rhéomètre. L'échantillon est d'abord pré-cisaillé pendant 90 s à une vitesse de 100 s^{-1} dans le but d'obtenir un historique de cisaillement similaire pour tous les échantillons. Après 3 secondes de repos, l'échantillon est soumis à une rampe de taux de cisaillement croissants de 1 s^{-1} à 100 s^{-1} pendant 1000 s, puis à

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

une rampe de taux de cisaillement décroissants de 100 s^{-1} à 1 s^{-1} pendant 1000 s. La variation de la rampe se fait selon une acquisition logarithmique. L'enchaînement d'une rampe croissante ensuite décroissante nous permet de vérifier que l'influence de la thixotropie du système étudié sur le comportement rhéologique est négligeable avec ce protocole. Dans la suite, seule la courbe décroissante est étudiée. Les modèles de Bingham et de Bingham modifié sont utilisés par la suite afin d'estimer la viscosité plastique et le seuil d'écoulement des suspensions.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'impact des différentes forces présentes dans une suspension cimentaire sur son comportement rhéologique. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux forces hydrodynamiques, aux forces colloïdales, aux interactions de contact ainsi qu'à l'effet de la nucléation des hydrates, étant donné que ces interactions sont les plus dominantes dans une pâte cimentaire. A la lumière de ce qui a été présenté dans cette partie, nous estimons que deux paramètres principaux capturent le comportement rhéologique d'une suspension cimentaire : la viscosité plastique et le seuil d'écoulement. Il a été montré que les modèles descriptifs de la viscosité plastique dans la littérature ne sont pas adaptés au cas des suspensions cimentaires, et que les paramètres rhéologiques peuvent dépendre aussi des propriétés morphologiques de la poudre. Nous estimons sur la base de cette étude que la taille des particules, la rugosité de surface ainsi que la compacité de la poudre sont les paramètres physiques clés à déterminer pour bien évaluer la dépendance des paramètres rhéologiques de la pâte aux caractéristiques morphologiques de la poudre. En raison du caractère réactif, floculé et polyphasique des ciments, l'estimation des paramètres morphologiques n'est pas facile, particulièrement dans le cas des ciments composés. Ainsi, nous consacrons les chapitres 2 et 3 à l'étude des différentes méthodes de caractérisation de ces propriétés, et nous développons des protocoles de mesure fiables à utiliser dans le reste du manuscrit.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

Références

- [1] Taylor, H. F. W. "Hydration of the calcium silicate phases In HFW Taylor, ed., *Cement Chemistry*." (1990): 123-166.
- [2] Bessaies-Bey, Hela. *Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment: une approche physique générique*. Diss. Paris Est, 2015.
- [3] Wallevik, Jon Elvar. "Rheological properties of cement paste: thixotropic behavior and structural breakdown." *Cement and Concrete Research* 39.1 (2009): 14-29.
- [4] Flatt, R. J. "Towards a prediction of superplasticized concrete rheology." *Materials and Structures* 37.5 (2004): 289-300.
- [5] Fusier, Jennifer. *Suspensions floculées modèles: de la caractérisation à la modélisation*. Diss. Paris Est, 2016.
- [6] Flatt, Robert J. "Dispersion forces in cement suspensions." *Cement and Concrete Research* 34.3 (2004): 399-408.
- [7] Roussel, Nicolas, et al. "Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art." *Cement and Concrete Research* 40.1 (2010): 77-84.
- [8] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for non-ideal electrolytes." *Cement and Concrete Research* 33.6 (2003): 781-791.
- [9] Evans, R., and D. H. Napper. "Steric stabilization I—comparison of theories with experiment." *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 251 (1973): 409-414.
- [10] Evans, R., and D-H_ Napper. "Steric stabilization II." *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 251.5 (1973): 329-336.
- [11] Derjaguin, B. V., and L. Landau. "Acta Physicochim. URSS." *Journal of* (1941).
- [12] Verwey, Evert Johannes Willem, Jan Theodoor Gerard Overbeek, and K. Van Nes. *Theory of the stability of lyophobic colloids: the interaction of sol particles having an electric double layer*. Elsevier Publishing Company, 1948.
- [13] Nägele, E. "The zeta-potential of cement." *Cement and Concrete Research* 15.3 (1985): 453-462.
- [14] Nägele, E. "The Zeta-potential of cement: Part II: Effect of pH-value." *Cement and Concrete Research* 16.6 (1986): 853-863.
- [15] Yang, M., C. M. Neubauer, and H. M. Jennings. "Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste." *Advanced Cement Based Materials* 5.1 (1997): 1-7.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

- [16] Gelardi, G., and R. J. Flatt. "Working mechanisms of water reducers and superplasticizers." *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing, 2016. 257-278.
- [17] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL)." *Journal of the American Ceramic Society* 90.4 (2007): 1038-1044.
- [18] Ahmed Gmira. Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment. Matériaux. Université d'Orléans, 2003. Français. tel-00006001
- [19] Daimon, Masaki, and Della M. Roy. "Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies." *Cement and Concrete Research* 9.1 (1979): 103-109.
- [20] Uchikawa, Hiroshi, S. Hanehara, and D. Sawaki. "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture." *Cement and concrete research* 27.1 (1997): 37-50.
- [21] Houst, Y. F., et al. "Influence of superplasticizer adsorption on the rheology of cement paste." *Proceedings of the International RILEM Conference on "The Role of Admixtures in High Performance Concrete"*. No. CONF. RILEM Publications sarl, Cachan, France, 1999.
- [22] Flatt, R., and I. Schober. "Superplasticizers and the rheology of concrete." *Understanding the rheology of concrete*. Woodhead Publishing, 2012. 144-208.
- [23] Perrot, Arnaud, et al. "Yield stress and bleeding of fresh cement pastes." *Cement and Concrete Research* 42.7 (2012): 937-944.
- [24] De Gennes, P. G. "Polymers at an interface; a simplified view." *Advances in colloid and interface science* 27.3-4 (1987): 189-209.
- [25] Coussot, Philippe. *Rhéophysique la matière dans tous ses Etats*. EDP sciences, 2012.
- [26] Coussot, P., and Ch Ancey. "Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes." *Physical Review E* 59.4 (1999): 4445.
- [27] Einstein, Albert. *Eine neue bestimmung der moleküldimensionen*. Diss. ETH Zurich, 1905.
- [28] Yammine, Joumana, et al. "From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions." *Cement and Concrete Research* 38.7 (2008): 890-896.
- [29] Krieger, Irvin M., and Thomas J. Dougherty. "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres." *Transactions of the Society of Rheology* 3.1 (1959): 137-152.
- [30] Quemada, D. "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle." *Rheologica Acta* 16.1 (1977): 82-94.
- [31] Hot, Julie, et al. "Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes." *Cement and concrete research* 63 (2014): 12-19.
- [32] Mansoutre, S., P. Colombet, and H. Van Damme. "Water retention and granular rheological behavior of fresh C3S paste as a function of concentration." *Cement and Concrete Research* 29.9 (1999): 1441-1453.

Chapitre 1 : Etat d'art du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire et dépendances aux paramètres morphologiques de la poudre

- [33] Lemaître, A., J. N. Roux, and F. Chevoir. "What do dry granular flows tell us about rheology of dense suspensions." *Rheologica Acta* 48 (2010): 925-942.
- [34] Yang, M., C. M. Neubauer, and H. M. Jennings. "Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste." *Advanced Cement Based Materials* 5.1 (1997): 1-7.
- [35] Yoshioka, Kazuhiro, et al. "Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete." *Journal of the American Ceramic Society* 80.10 (1997): 2667-2671.
- [36] Roussel, Nicolas, et al. "The origins of thixotropy of fresh cement pastes." *Cement and Concrete Research* 42.1 (2012): 148-157.
- [37] Nachbaur, Laurent, et al. "Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration." *Journal of Colloid and Interface Science* 202.2 (1998): 261-268.
- [38] Yahia, Ammar, and K. H. Khayat. "Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout." *Cement and Concrete Research* 31.5 (2001): 731-738.
- [39] Dzuy, Nguyen Q., and David V. Boger. "Direct yield stress measurement with the vane method." *Journal of rheology* 29.3 (1985): 335-347.
- [40] Baravian, Christophe, Audrey Lalante, and Alan Parker. "Vane rheometry with a large, finite gap." *Applied Rheology* 12.2 (2002): 81-87.
- [41] Bousmina, M., A. Ait-Kadi, and J. B. Faisant. "Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data." *Journal of Rheology* 43.2 (1999): 415-433.
- [42] Estellé, Patrice, et al. "Processing the vane shear flow data from Couette analogy." *Applied Rheology* 18.3 (2008): 34037-1.

2 Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

2.1 Introduction

La caractérisation de la distribution de taille des poudres permet une meilleure application des modèles théoriques et la compréhension du comportement macroscopique des matériaux [1-9]. Les domaines d'application de cette technique sont vastes et varient de l'industrie pharmaceutique à l'industrie du ciment en passant par l'agro-alimentaire [1-9]. Dans le domaine des matériaux de construction, disposer d'une bonne méthode de caractérisation de taille des poudres est une étape d'importance majeure dans la mesure où elle permet de mieux comprendre le comportement du matériau à l'état frais et/ou durci, voire l'optimiser [5-9].

Les systèmes étudiés dans le domaine des matériaux de construction sont cependant complexes. D'une part, le caractère multiphasique et/ou polydisperse de ces poudres rend souvent la mesure plus compliquée [10-11]. D'autre part, dans de nombreuses applications industrielles, les poudres sont mélangées, ce qui complique la caractérisation de leurs tailles en raison de leur caractère hétérogène. Ceci est notamment le cas pour les liants ou ciments composés à faibles impacts environnementaux. On en cite particulièrement les CEM II, CEM III, CEM IV et CEM V constitués de mélange de clinker avec des ajouts cimentaires tels que le laitier, le calcaire, la pouzzolane, la fumée de silice ou les cendres volantes (Norme européenne NF EN 197-1). De plus, dans la plupart des cas, ces matériaux s'agglomèrent [12] et sont réactifs dans l'eau [13], ce qui complique la caractérisation de taille des particules.

Dans ce chapitre, nous caractérisons les poudres cimentaires étudiées par méthode de granulométrie laser. Cette technique est utilisée à 90% des cas aux laboratoires d'analyse [14]. Sur la base des recommandations dans la littérature, nous développons un protocole de mesure

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

de taille des poudres cimentaires simples (i.e. non composées). Par la suite, nous montrons que la méthode atteint ses limites lorsqu'il s'agit des poudres composées en raison de la difficulté de détermination des choix des indices optiques de matériau. Ainsi, nous proposons une nouvelle démarche permettant de surmonter cette problématique et d'augmenter la précision de mesure de taille des poudres composées. Finalement, nous développons un nouveau protocole permettant de séparer les poudres composées en s'appuyant sur la différence de leurs masses volumiques et de caractériser la distribution de taille de chacune des deux poudres à part.

2.2 Mesure des distributions particulières de taille dans la littérature

2.2.1 Comment définir la taille d'une particule ?

Les poudres utilisées en industrie cimentaire sont généralement constituées de particules plus ou moins rugueuses ayant des distributions de taille polydisperses (Cf. Fiches techniques Annexe 2: Caractérisation technique des poudres cimentaires utilisées). Compte tenu de leur morphologie, la difficulté de mesure de la taille de ces poudres réside dans un premier temps dans la complexité de définition de la notion de taille elle-même. Comment définir la taille d'une particule rugueuse dans un référentiel à trois dimensions ? Evidemment, les définitions se multiplient d'autant plus que les méthodes de mesure évoluent. La Figure 2-1 suggère différentes façons pour définir la notion de taille d'une particule [15]. Le Tableau 2-1 montre la signification physique de chaque taille mesurée dépendamment de la méthode de mesure [16]. Ces deux graphiques confirment que les tailles mesurées sur des particules rugueuses ne sont que des paramètres qui permettent de décrire approximativement leurs tailles dépendamment du principe physique de mesure utilisé. Les résultats obtenus sont différents en fonction du principe de mesure utilisé.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

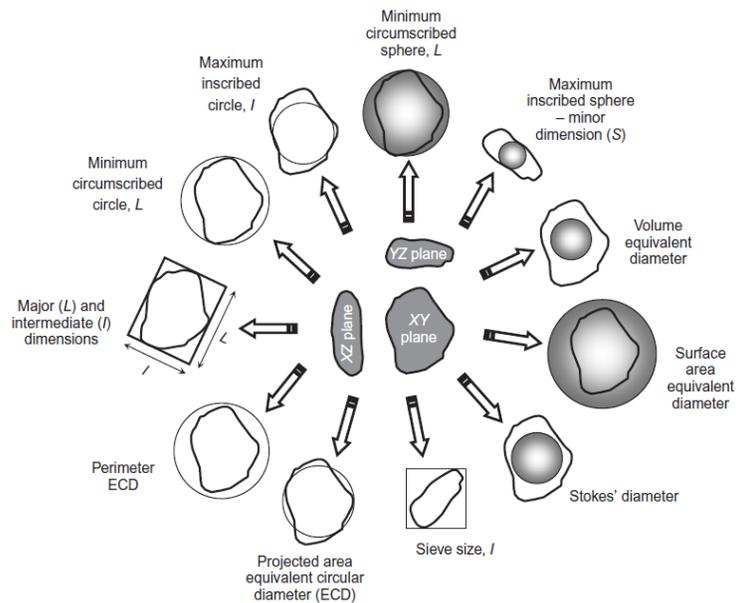


Figure 2-1 Les différentes définitions graphiques de la taille d'une particule [15]

Tableau 2-1. Différentes définitions de la taille d'une particule [16]

Symbole	Nom	Propriété équivalente de la sphère	Expression
d_v	Diamètre en volume	Volume	$V = \frac{\pi \rho d_v^3}{6}$
d_s	Diamètre en surface spécifique	Surface	$S = \pi d_s^2$
d_{sv}	Diamètre en surface	Surface/Volume	$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$
d_d	Diamètre de poussé	Résistance au déplacement dans le même fluide à la même vitesse	$F_d = 3\pi d_d \mu u$
d_f	Diamètre de chute	Vitesse de chute libre dans le même liquide et pour un grain de même masse volumique	
d_{stk}	Diamètre de stocks	Vitesse de chute libre suivant la loi de Stokes ($Re < 0,2$)	$d_{stk} = (d_v^3 / d_d)^{1/2}$
d_A	Diamètre de maille	Passage au travers de la même ouverture carrée	
Symbole	Nom	Propriété équivalente du cercle	Expression
d_A	Diamètre de surface projetée	Surface projetée, particule stable	$A = \frac{\pi d^2}{4}$
d_p	Diamètre de surface projetée	Surface projetée, position aléatoire	$S = \pi d_p^2$
d_c	Diamètre en périmètre	Périmètre extérieur	

2.2.2 Optimisation de la mesure de distribution de taille : paramètres clés

Étant donné que les poudres cimentaires représentent dans la majorité de cas une distribution de taille polydisperse (Cf. Annexe 2: Caractérisation technique des poudres cimentaires utilisées), la transition entre mesure de taille d'une particule et mesure de taille d'une poudre doit être appréhendée avec vigilance. Pour ceci trois critères cruciaux sont à considérer. D'abord, il est nécessaire de s'assurer que l'échantillonnage est bien fait, c'est-à-dire que l'échantillon prélevé est homogène et représentatif de l'ensemble de la poudre [12]. De nombreuses études ont été conduites [17-20] et les protocoles sont standardisés pour les granulats dans les bétons [21-22]. Pour les poudres, Karl Sommer définit deux critères à suivre idéalement pour garantir un bon échantillonnage [23]. Il faut prélever l'échantillon durant l'écoulement de la poudre et favoriser des multiples petits prélèvements de l'échantillon au lieu d'un seul grand prélèvement [23]. Sur ce point, la question de la bonne dispersion des particules se pose également.

Le deuxième critère concerne le résultat lui-même et sa signification. En effet, les distributions de taille obtenues sont souvent un résultat d'interprétation de grandeurs mesurées en se basant sur des modèles physiques [10,24]. Ainsi, une attention particulière doit-être accordée aux variables dans le modèle et une compréhension des différentes hypothèses mises en jeu est primordiale.

Le troisième critère concerne la prise en compte de l'effet de la morphologie de la particule sur les résultats de mesures obtenus. La majorité des méthodes de mesure de taille considèrent les particules sphériques [16], ce qui est rarement le cas [25]. Une description plus précise de la morphologie des particules sera certainement très appréciée. Ceci est dorénavant accessible à travers les nouvelles méthodes d'analyse d'image pour la caractérisation de la taille des poudres [25] [26].

2.3 Mesure de distributions de taille des poudres simples au granulomètre laser dans la littérature

Les méthodes de mesure de taille sont nombreuses. Plusieurs paramètres permettent de s'orienter vers une méthode ou une autre. On cite notamment le type du diamètre équivalent requis, la quantité de l'échantillon disponible, la forme du résultat recherché ainsi que le degré d'expérience de l'utilisateur.

Les méthodes les plus classiques de mesure sont les méthodes indirectes qui se basent sur les principes de mesure d'une grandeur physique qui dépend de la taille des particules [16,27,28,29]. On distingue les méthodes séparatives, les méthodes de comptage et les méthodes d'ensemble [30]. Les méthodes d'imagerie, présentant l'avantage d'obtenir une caractérisation morphologique détaillée de la particule par le biais de la microscopie, sont considérées comme des méthodes directes de mesure [30].

Une évaluation des différentes méthodes de mesure de taille (Diffraction laser, Compteur à zone électrique sensible, sédimentation X ray et le microscope électronique) a été effectuée par Ferraris et *al.* en 2004 [14]. L'étude a montré que sur un ensemble de plus que 41 laboratoires, la méthode la plus utilisée pour mesurer la taille des particules est la diffraction laser. Ainsi, nous optons pour l'utilisation de cette méthode de mesure de taille pour caractériser les poudres cimentaires évaluées dans cette étude. Dans cette partie, nous rappelons les recommandations de la littérature permettant d'améliorer la répétabilité et la fiabilité des mesures de la taille des particules par la méthode de granulométrie laser.

a. Principe de fonctionnement de la granulométrie laser

Lorsqu'un faisceau lumineux rencontre un obstacle dans l'espace (trou, sphère), il est partiellement adsorbé, le reste peut être réfléchi, réfracté ou diffracté selon les propriétés du milieu et les rapports entre la taille des particules et la longueur d'onde de la lumière (Cf. Figure 2-2) [10,24]. Dans un granulomètre laser, un faisceau lumineux monochromatique, généralement

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

émis par un laser à hélium-néon (longueur d'onde = 633 nm) est dirigé dans une cellule contenant les particules à analyser. Les particules sont préalablement dispersées dans un milieu liquide ou gazeux (eau, solvant organique, air, etc.). Une partie de l'énergie du faisceau incident est diffractée par les particules ayant une taille généralement supérieure à la longueur d'onde du faisceau. La lumière diffractée est ensuite reçue par une lentille de Fourier qui réfléchit et focalise l'image sur un écran composé de photodétecteurs, tandis que la lumière non diffractée est focalisée au centre de l'écran (Cf. Figure 2-3) [10]. Le spectre de la lumière diffractée forme une série d'anneaux lumineux concentriques, dont les intensités sont proportionnelles à la quantité de particules alors que les diamètres sont liés à la dimension des particules [10]. L'analyse du spectre de diffraction par un modèle optique permet de caractériser la taille des particules.

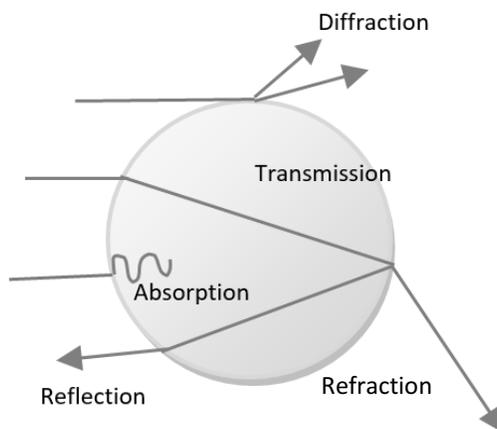


Figure 2-2. Diffraction, Adsorption, Réflexion and réfraction d'un faisceau lumineux [24]

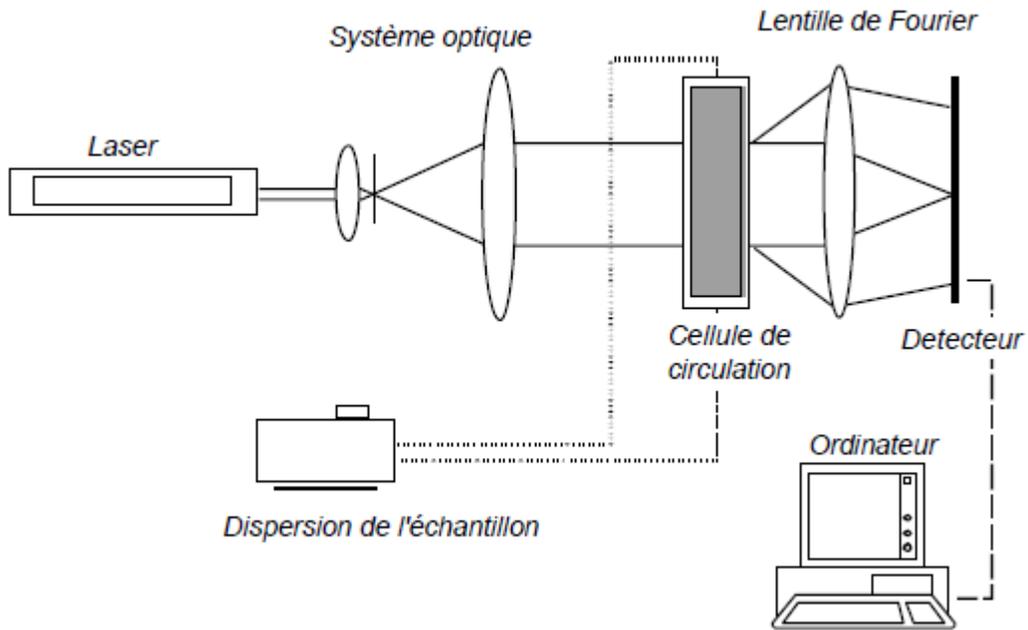


Figure 2-3. Représentation schématique d'un granulomètre laser [10]

b. Echantillonnage et dispersion

Echantillonnage

Afin de garantir un bon échantillonnage, il est primordial de pouvoir déterminer la quantité d'échantillon représentative de l'ensemble de la poudre. Dans le cas du granulomètre laser, cette quantité doit être soigneusement étudiée. Certes, un faible nombre de particules risque de ne pas être représentatif de la poudre. Toutefois, un excès en nombre peut provoquer une diffraction multiple de la lumière diffusée [31], entraînant ainsi un résultat erroné [32,33]. En effet, en milieu concentré, la lumière déviée par une particule l'est ensuite par d'autres. Ceci engendre une augmentation de l'intensité lumineuse collectée aux grands angles et fausse les distributions de tailles obtenues. Quelques grammes de poudre cimentaire (i.e. les poudres de ciment, laitier et filler calcaire) comportent des millions de particules. A titre d'exemple, dans 1 gramme d'une poudre de particules sphériques monodisperses d'une taille de $10\ \mu\text{m}$ et d'une

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

masse volumique de 3,1g/cm³, nous comptons plus de 70 millions particules. Il a été rapporté qu'une quantité de poudre entre 5 mg et 20 mg est suffisante pour représenter l'ensemble de la poudre cimentaire [12].

Le calcul du nombre des particules nécessaires pour avoir un échantillon représentatif est possible à travers la formule de Pierre Gy [20]. Cette formule permet de calculer la masse minimale de particules à considérer pour assurer un bon échantillonnage. Cette masse dépend du diamètre moyen des particules, de la masse volumique du matériau et d'un degré de tolérance choisi quantifié par le paramètre FSE. L'équation proposée est donnée par :

$$\text{Masse} = \text{FSE} * \text{Facteur granulométrique} * d^{3 * \frac{\pi}{6}} * \rho. \quad (2.1)$$

Avec :

FSE : correspond au nombre de particules permettant d'obtenir une précision choisie (FSE = 1% correspond à 10000 particules à mesurer),

Facteur granulométrique : peut-être choisi à 8, 18 ou 98 selon le degré de précision choisi par l'opérateur,

d : le diamètre moyen en volume (cm),

ρ : la masse volumique du matériau (g/cm³).

Les granulomètres laser donnent une indication sur le degré de concentration en particules dans la cellule de mesure à travers une quantification de l'obscurité, dont l'expression est donnée par l'équation (2.2) [10]. Afin d'éviter une concentration trop élevée engendrant la diffraction multiple, une valeur d'obscurité comprise entre 11 et 13 est recommandée [12], selon les spécificités de la machine et les caractéristiques de la poudre étudiée.

$$I_0 = I + I_{sca} + I_{abs} \quad Obs = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (2.2)$$

I_0 et I sont les intensités mesurées au détecteur central, respectivement lorsque l'échantillon est absent (fluide uniquement) et présent (fluide et matériau) dans la cellule. Ces mesures

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

correspondent à la fraction de la lumière qui n'a pas été déviée par les particules. I_{sca} et I_{abs} sont les intensités lumineuses diffusées et absorbées par les particules.

De plus, nous rappelons qu'il est recommandé d'échantillonner la poudre par la méthode de la pelle [12]. La poudre cimentaire est mélangée dans le bécher à l'aide d'une spatule, puis un échantillon est prélevé du milieu. Il faut éviter de sonder la région de surface, car cette région peut être affectée par la ségrégation ou les altérations, comme la carbonatation [12].

Dispersion

Les poudres cimentaires s'agglomèrent [12]. Ainsi, la désagglomération semble être une condition préalable essentielle à la mesure de la distribution de taille. La Figure 2-4 schématise l'effet de l'agglomération sur la mesure de la taille des particules.

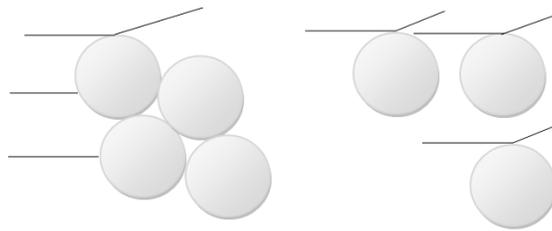


Figure 2-4. Schéma de l'effet de l'agglomération des particules sur la diffraction d'un faisceau lumineux

Afin de quantifier le niveau d'agglomération d'une poudre, Lothenbach et *al.* ont proposé un facteur d'agglomération donné par l'équation (2.3) [12] :

$$F_{AG} = \frac{d_{50}}{D_{BET}} \quad D_{BET} = \frac{6}{SSA \cdot \rho} \quad (2.3)$$

Avec : d_{50} est le diamètre volumique moyen obtenu par le granulomètre laser,

SSA est la surface spécifique en m^2/g mesurée par la technique BET.

Dans le but d'assurer une bonne dispersion des particules, les particules peuvent être dispersées à l'ultrason [12]. Il a été montré qu'une durée de traitement à l'ultrason de cinq minutes devrait être suffisante pour une bonne dispersion des particules [34]. Dans [12], les auteurs ont opté pour

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

des temps de dispersion de 15 minutes. Cette durée s'est avérée suffisante pour la majorité des poudres cimentaires, notamment la poudre de ciment, filler calcaire, cendres volantes et quartz. Cependant, pour la poudre de fumée de silice, l'utilisation des PCE couplée à l'ultrason est indispensable dans le but d'empêcher une réagglomération rapide des particules après leur dispersion [12].

Nous notons ici que le choix du solvant dans la cellule de mesure est important. Les résultats obtenus dans [12] montrent que si les protocoles de mesures sont bien optimisés, les résultats de granulométrie obtenus par mesure à sec (le solvant est l'air) ou mesure humide sont similaires. Pour la mesure humide, il est nécessaire d'utiliser des solvants organiques tels que l'isopropanol [35].

c. Effet de la forme des particules

Naito et *al.* [36] ont étudié l'effet de la forme des particules sur les distributions de taille mesurées par méthodes de diffraction laser, zone électrique sensible, sédimentation X-ray, photo sédimentation et obscuration de lumière. Ils ont montré que pour des particules *Bloc-shaped* (i.e. quadrangulaire), comme il est le cas pour les poudres cimentaires, l'effet de la forme des particules sur les résultats obtenus par granulométrie laser sont minimes. Néanmoins, quand les particules ont une forme *Rod-like* (i.e. aiguilles), l'effet de la forme s'avère être trop prononcé. De surcroît, des résultats identiques ont été reportés dans la littérature où les auteurs soulignent que c'est la racine carrée de la sphéricité des particules qui lie les diamètres mesurés par diffraction laser aux diamètres obtenus par techniques d'imagerie [29].

d. Effet des paramètres du modèle théorique

La détermination de la distribution de taille des particules est obtenue en calibrant le spectre de la lumière diffusée avec un spectre calculé en appliquant un modèle mathématique. Ces modèles sont basés sur des théories analytiques optiques telles que les théories de Mie, Rayleigh, Fraunhofer, Rayleigh-Gans... [10]

Toutes ces théories reposent sur un paramètre commun qui est l'indice optique complexe du matériau : $m=n+i*k$, où n est l'indice de réfraction du matériau et k est son indice d'adsorption.

Le spectre de la lumière diffusée peut être analysé selon différents modèles en fonction du paramètre adimensionnel [33] :

$$p = 2\pi * \frac{d}{\lambda} |n_s - n_f| \quad (2.4)$$

d est le diamètre des particules (mm) , λ est la longueur d'onde de la lumière diffusée (mm), n_s et n_f sont respectivement les indices de réfraction de la poudre et du solvant

Deux valeurs critiques de "p" peuvent être déterminées, selon lesquelles la lumière n'est plus diffusée de la même manière et ne suit plus la même théorie [33].

Pour $p < 0.3$ ($d < 0,1 \mu\text{m}$ pour un laser à hélium-néon, $l=0,6328\text{mm}$, et une poudre de ciment), l'intensité de diffusion est relativement faible et le modèle qui décrit le mieux le phénomène est le modèle de Rayleigh [37].

Pour $p > 30$ ($d > 8 \mu\text{m}$ pour un laser à hélium-néon, $l=0,6328\text{mm}$, et une poudre de ciment [10]), les lois de l'optique géométrique sont applicables et la théorie de diffraction de Fraunhofer est pleinement applicable [33,38].

Pour $0.3 < p < 30$, la théorie de Fraunhofer n'est plus applicable [33]. Il est alors nécessaire d'utiliser l'indice optique complexe du matériau en s'appuyant sur la théorie de Mie, qui prend en compte les indices de réfraction et d'adsorption des particules et du fluide dispersant [39]. En effet, la théorie de Fraunhofer est une simplification de la théorie de Mie, qui considère les

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

particules comme des disques opaques avec un diamètre nettement supérieur à celui de la longueur d'onde [10]. La théorie de Mie fournit alors la précision requise pour ce type d'application et c'est la théorie adoptée par la granulométrie laser des poudres cimentaires [10].

Cyr a comparé les distributions de particules obtenues par la théorie de Fraunhofer, la théorie de Mie et la microscopie optique sur des billes de verre transparents ayant un indice presque réel [10]. Pour les grosses particules, les résultats obtenus par les trois méthodes se chevauchent. Alors que pour les petits diamètres, la théorie de Fraunhofer semble surestimer la fraction de la gamme des petites particules. Ceci suggère que c'est la gamme des petites particules qui sera principalement influencée par le choix des indices de réfraction et d'adsorption du matériau.

Le choix des indices optiques est une étape qui affecte fortement les résultats de mesure de distribution de taille, d'où son importance. Les différences en distributions de taille deviennent énormes dans le cas de la fumée de silice quand on considère différents indices optiques [10]. Le choix d'un bon indice de réfraction est rendu encore plus délicat à cause de l'hétérogénéité des matériaux polyphasiques. En effet dans un matériau hétérogène, chaque phase possède ses propres propriétés optiques qui la caractérise et l'utilisation d'une seule valeur moyenne comme indice optique du matériau n'est pas toujours satisfaisante. De nombreuses études ont noté que cette pratique conduit à des erreurs dans le calcul de la distribution particulière de taille du matériau en raison de son incompatibilité avec la théorie de Mie, qui considère un échantillon composé de particules monophasiques [40-42].

2.4 Optimisation des protocoles de mesure des distributions de taille des poudres au granulomètre laser

2.4.1 Cas des poudres simples

a. Matériaux et protocoles

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

En s'appuyant sur les recommandations de mesure de la distribution de taille d'une poudre simple présentées dans la section 2.3, un protocole de mesure des tailles des poudres simples est fixé. Ce protocole est utilisé dans le but de caractériser toutes les poudres simples utilisées dans ce manuscrit, à savoir : 2 poudres de ciment, 4 poudres de laitier, 7 fillers calcaires, 3 poudres de quartz et 2 poudres de cendres volantes.

L'outil utilisé est le Mastersizer 3000 de Malvern. Ce dispositif permet de caractériser les tailles de particules de 100 nm à 1 mm. Il est équipé d'une source de lumière rouge de longueur d'onde de 633 nm avec un montage de lentille de type fourrier inverse ayant une distance focale de 300 mm. La cellule de mesure utilisée est Hydro SV. Elle permet de caractériser des échantillons de volume total entre 5,6 ml et 7 ml par voie liquide. La cellule est équipée d'un agitateur de vitesse allant jusqu'à 1800 tr/mn.

Nous rappelons que pour garantir une bonne mesure de taille au granulomètre laser, il faudra porter une attention à trois critères : l'échantillonnage, la dispersion et l'effet éventuel des paramètres des modèles théoriques lors de l'interprétation des résultats bruts de mesure (i.e. les indices optiques).

Dans cette étude, il s'agit des poudres cimentaires. Le diamètre moyen en volume des particules est d'environ 10 μm et la masse volumique des poudres est d'environ 3000 kg/m^3 (Cf. Annexe 2: Caractérisation technique des poudres cimentaires utilisées). En s'appuyant sur l'équation (2.1), une masse de 1 mg de poudre est largement suffisante pour représenter significativement l'ensemble de la poudre dans la cuve du granulomètre laser.

Nous dispersons 5 mg de poudre dans 10 ml d'isopropanol. La suspension est ensuite soumise à 15 minutes d'ultrason. Nous prélevons ensuite 20% de la suspension et nous l'injections dans la cellule de mesure du granulomètre. La cellule contient préalablement 5 ml d'isopropanol.

Pour choisir les indices optiques des matériaux, nous nous fions à une méthode proposée par le granulomètre laser. En effet, un calcul de la différence entre les intensités mesurées et les intensités obtenues théoriquement par le modèle permet de choisir par calibration les indices optiques d'un matériau donné. Le Tableau 2-2 indique les indices optiques déterminés pour les

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

matériaux cimentaires utilisés dans ce manuscrit. Ces valeurs sont proches des valeurs reportées dans [12] ou du manuel du granulomètre laser (Malvern).

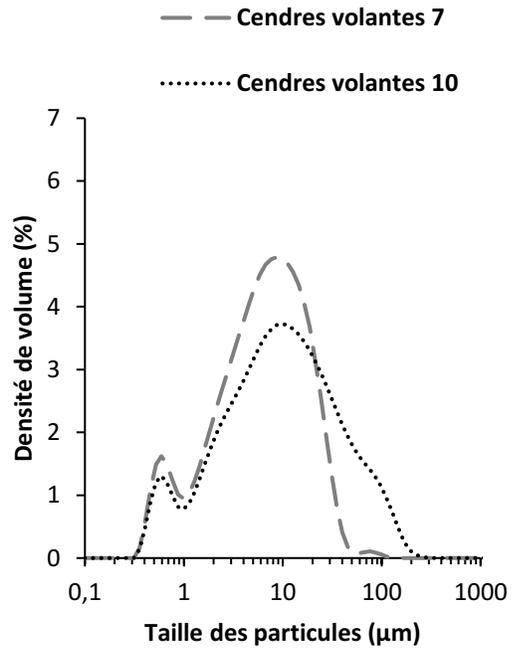
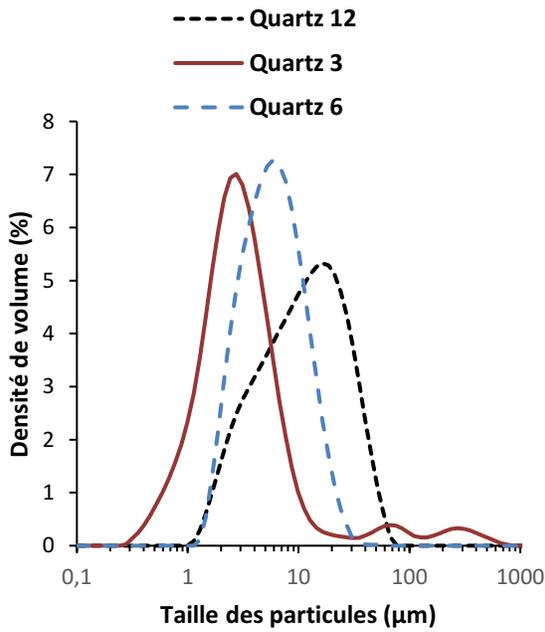
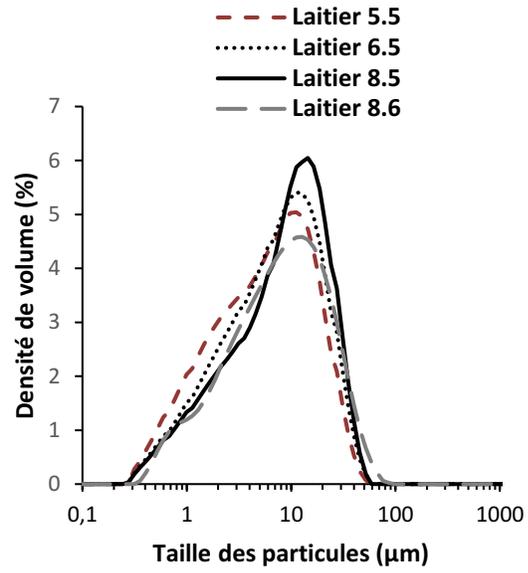
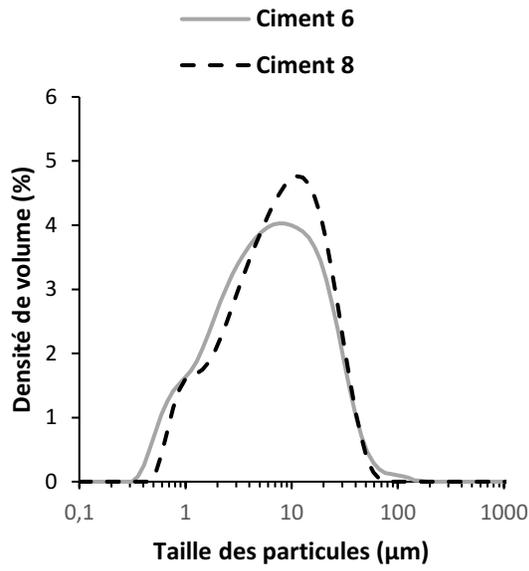
Tableau 2-2. Indices optiques du ciment, laitier, filler calcaire et Quartz

Matériau	Indice de réfraction	Indice d'adsorption	Indice de réfraction [12]	Indice d'adsorption [12]	Indice de réfraction [Malvern]	Indice d'adsorption [Malvern]
Ciment	1,7	0,1	1,7	0,1	1,68	0,1
Laitier	1,65	1	-	-	-	-
Filler calcaire	1,65	0,01	1,593	0,001	1,55	0.01
Quartz	1,543	0,01	1,5295	0,001	1.54	0.01
Cendres volantes	1,53	0,1	1,6	0,1	-	-

b. Résultats

La Figure 2-5 représente les distributions de taille mesurées sur les poudres cimentaires simples étudiées. Elle représente les variations de la densité de volume en fonction des tailles des particules. Nous étudions 2 poudres de ciment ayant des tailles moyennes en volume de 6 et 8 μm , 4 poudres de laitier de tailles moyennes variant entre 5.5 et 8.5 μm , 3 poudres de quartz ayant des tailles moyennes entre 3 et 12 μm , 2 poudres de cendres volantes de tailles moyennes entre 7 et 10 μm et finalement 7 poudres de fillers calcaires de tailles moyennes entre 4 et 50 μm . Le Tableau 2-3 présente les diamètres caractéristiques de ces poudres (d_{10} , d_{50} et d_{90}) ainsi que le facteur de polydispersité n défini par $n = \frac{d_{90}}{d_{10}}$. Les erreurs de mesures sur les diamètres caractéristiques sont de 10%.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires



Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

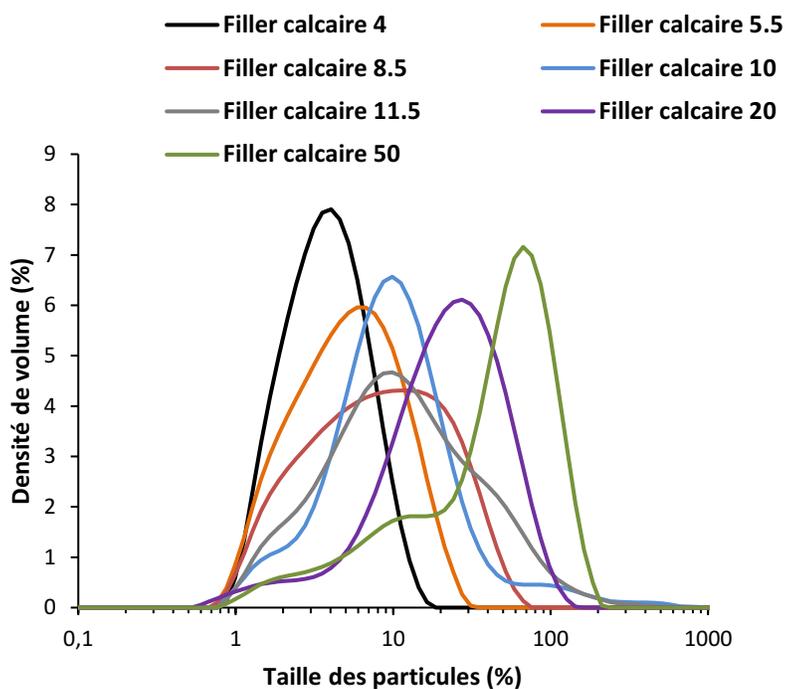


Figure 2-5. Distributions particulières de taille des poudres simples de ciment, laitier, quartz, cendres volantes et fillers calcaires

Tableau 2-3. Diamètres caractéristiques de taille et polydispersité des poudres cimentaires simples

Matériau	Diamètre à 10% des passants en volume $d_{10}(\mu\text{m})$	Diamètre à 50% des passants en volume $d_{50}(\mu\text{m})$	Diamètre à 90% des passants en volume $d_{90}(\mu\text{m})$	Polydispersité (n)
Ciment 6	1,25	6,6	26	20,8
Ciment 8	1,6	8,2	26	16,3
Laitier 5.5	1	5,6	18,7	18,7
Laitier 6.5	1,2	6,5	21,2	17,7
Laitier 8.5	1,3	8,5	18,1	13,9
Laitier 8.6	1,6	8,6	28,9	18,1
Quartz 3	1,1	3,0	5,9	5,4
Quartz 6	2,6	6,1	14,3	5,5
Quartz 12	3,1	12,1	34,1	11

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Cendres volantes 7	1,2	7	22	18,3
Cendres volantes 10	1,5	10,2	58,2	38,8
Filler calcaire 4	1,8	3,9	8,5	4,7
Filler calcaire 5.5	1,85	5,5	14,4	7,8
Filler calcaire 8.5	2,1	8,6	30,1	14,3
Filler calcaire 10	3,3	10,2	30,9	9,4
Filler calcaire 11.5	2,7	11,4	53,2	19,7
Filler calcaire 20	6,4	24	61,4	9,6
Filler calcaire 50	6,6	52,6	115,6	17,5

2.4.2 Cas des poudres composées

a. Amélioration de la mesure des tailles: Optimisation du choix des indices optiques

La mesure de la distribution particulière de taille des poudres composées pose une difficulté majeure à cause du choix des indices optiques du matériau. Les poudres cimentaires spécifiquement sont souvent mélangées. La caractérisation de leurs tailles est une étape cruciale pour pouvoir optimiser le comportement de ces ciments. Cette caractérisation est beaucoup plus compliquée par rapport aux cas des ciments simples et la question qui se pose dans ce cas est :

Quels indices optiques utiliser pour un mélange de poudres cimentaires ?

Généralement, pour surmonter cet obstacle, une solution consiste à établir une moyenne pondérée des indices optiques des matériaux présents dans le mélange [11]. Dans ce travail nous montrons que cette méthode ne fournit pas la précision requise pour ce type de mesure et nous proposons un nouveau protocole permettant d'obtenir de meilleurs résultats.

Matériaux et protocoles

Matériaux

Les matériaux utilisés dans cette partie sont les poudres de ciment 8, laitier 8.6, filler calcaire 8.5 et quartz 12. Nous rappelons les distributions de tailles de ces poudres sur La Figure 2-6.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Nous avons mesuré les masses volumiques de ces poudres en suivant le protocole ci-dessous et nous avons formulé les poudres composées en faisant des mélanges selon des proportions en volume. Les poudres du mélange ont été pesées puis mélangées à sec pendant deux minutes à l'aide d'une spatule.

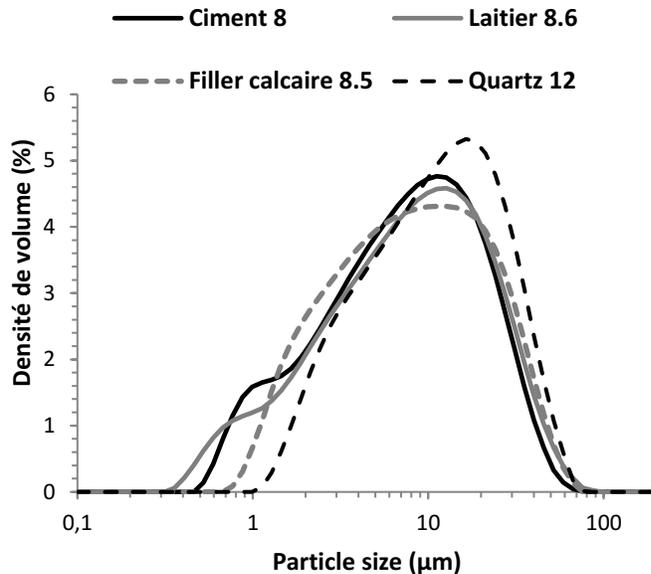


Figure 2-6. Distributions particulières de tailles des poudres ciment 8, Laitier 8.6, Filler calcaire 8.5 et Quartz 12

Protocole de mesure de la masse volumique des poudres

Les masses volumiques des poudres ont été mesurées par le pycnomètre à eau [43]. Il s'agit d'une méthode commune utilisée pour la caractérisation des échantillons de sol [44]. Cette méthode consiste à placer une quantité d'un échantillon sec et pré-pesé dans le pycnomètre et remplir le reste du pycnomètre avec un liquide de masse volumique connue (de l'eau ou de l'isopropanol). Le poids du pycnomètre rempli uniquement avec le liquide est mesuré préalablement. La masse volumique de l'échantillon peut être déterminée à partir de la masse volumique du liquide, le poids du pycnomètre rempli seulement avec le liquide, le poids du pycnomètre contenant à la fois de l'échantillon et le liquide et le poids de l'échantillon.

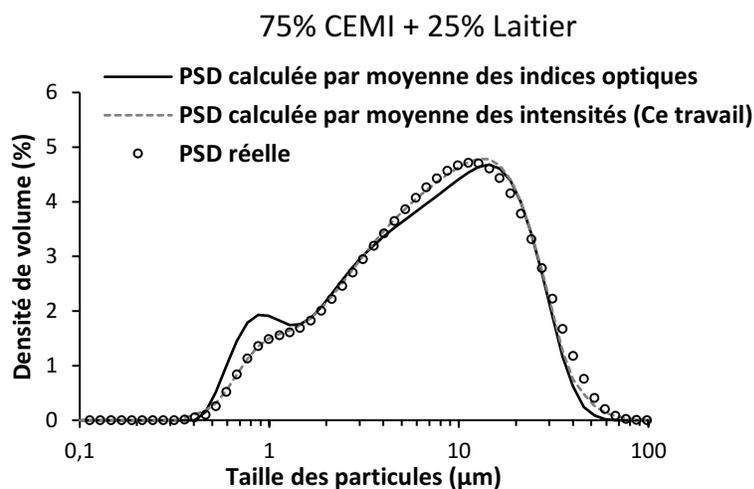
Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Démarche scientifique

Notre protocole de mesure de taille des poudres composées consiste à effectuer une moyenne sur les intensités de lumière diffractée par les particules des poudres cimentaires binaires au lieu de moyenner les indices de réfraction et d'adsorption des deux matériaux.

Sur la base du protocole de mesure de la distribution de taille d'une poudre par un granulomètre laser défini dans la section 2.4.1, les mêmes étapes sont appliquées à une poudre de ciment composé. La mesure de la distribution particulaire de la poudre binaire est réalisée d'abord en utilisant les indices optiques du ciment puis en utilisant les indices optiques de la deuxième poudre (laitier, calcaire, quartz). Ensuite, une moyenne en volume est établie sur les courbes de distribution obtenues. Afin de valider l'exactitude des résultats de ce protocole et de montrer qu'il est capable de corriger les erreurs de la méthode de calcul de la moyenne des indices optiques, les deux résultats ont été comparés à la distribution réelle des particules du ciment composé. La distribution considérée réelle dans ce cas est obtenue en mesurant les distributions de particules de ciment et de la deuxième poudre chacune seule et en calculant les courbes de distribution de taille en fonction des proportions volumiques du mélange.

Résultats et discussions



Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

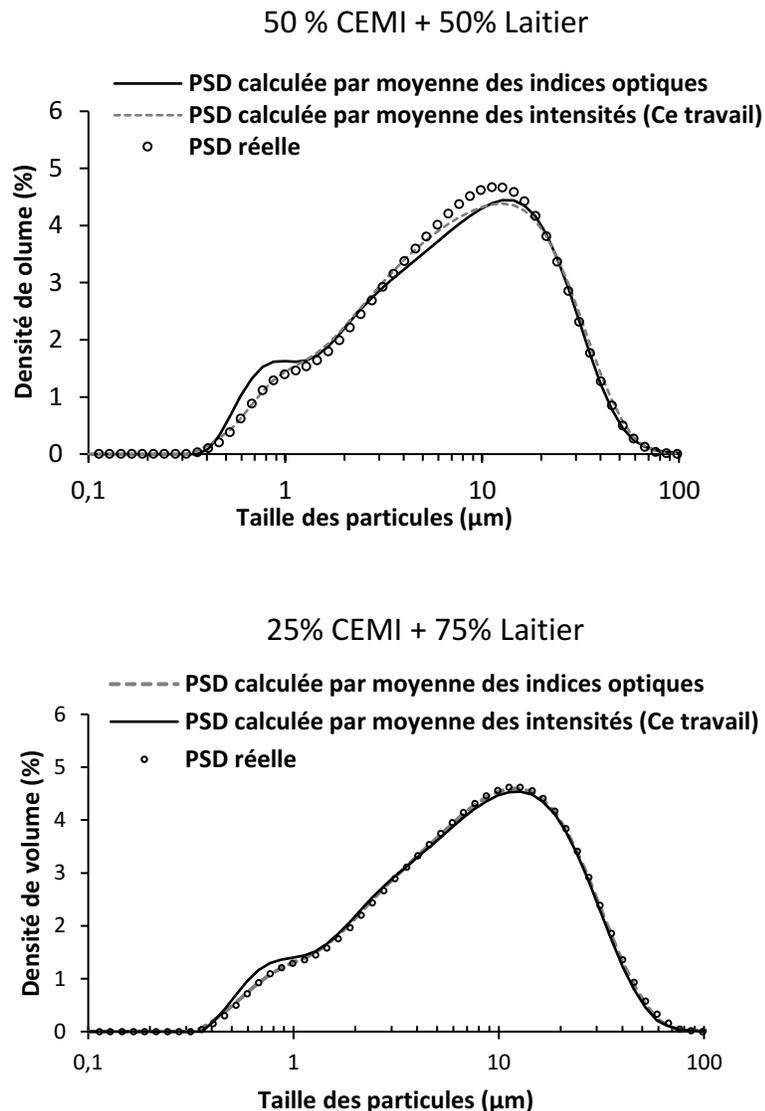
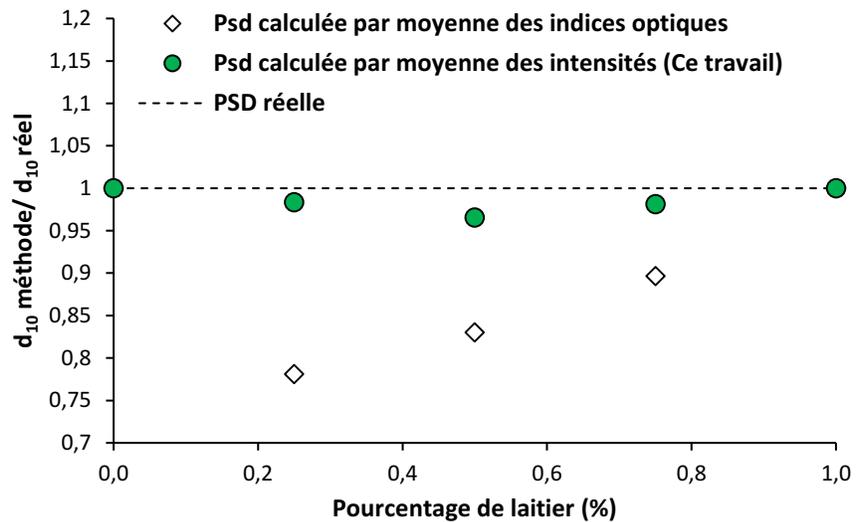
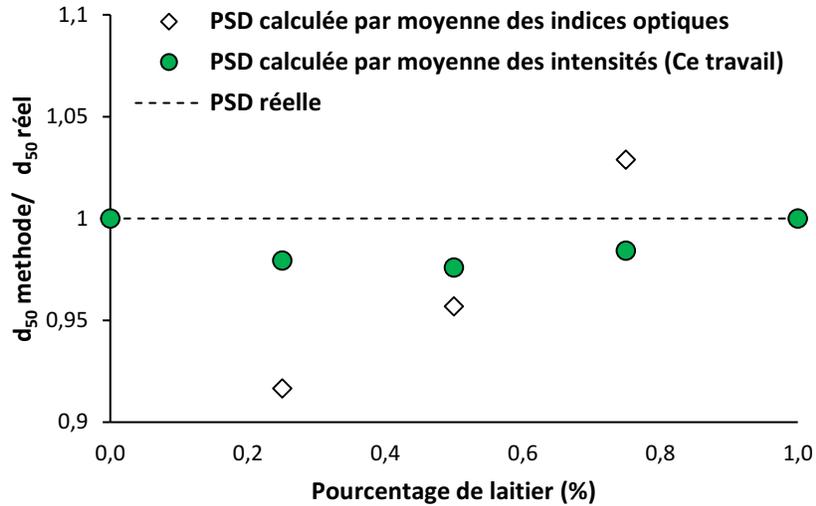


Figure 2-7. Distributions particulières de taille des poudres de ciment-laitier mélangées à différentes proportions, comparaison entre trois méthodes de mesures au granulomètre laser.

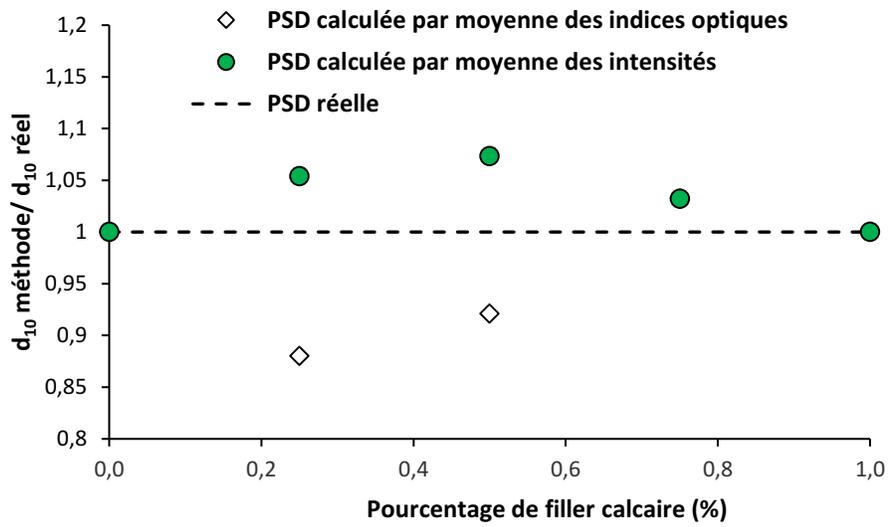
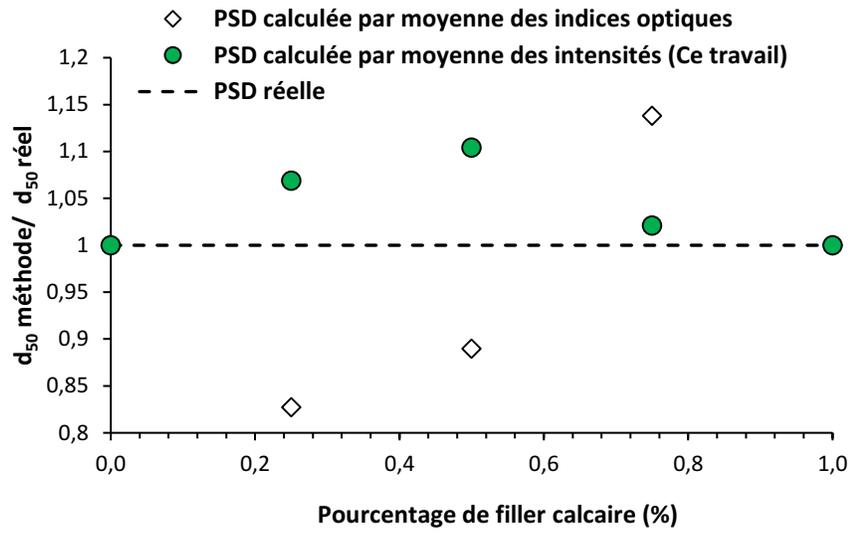
La Figure 2-7 représente les distributions de taille d'un mélange ciment-laitier obtenues par les trois différentes méthodes. On note que les courbes obtenues en moyennant les intensités lumineuses diffractées sont plus proches de la "vraie" distribution particulière de taille des poudres binaires, en particulier pour les particules fines ($d < 5\mu\text{m}$). Le protocole de moyenne des indices optiques conduit à une surestimation de la fraction des fines dans la poudre. Nous

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

rappelons que cette fraction est la plus sensible au choix des indices optiques. Nos résultats suggèrent que la méthode de moyenne des intensités optiques développée est plus adaptée à la mesure de taille des poudres composées.



Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires



Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

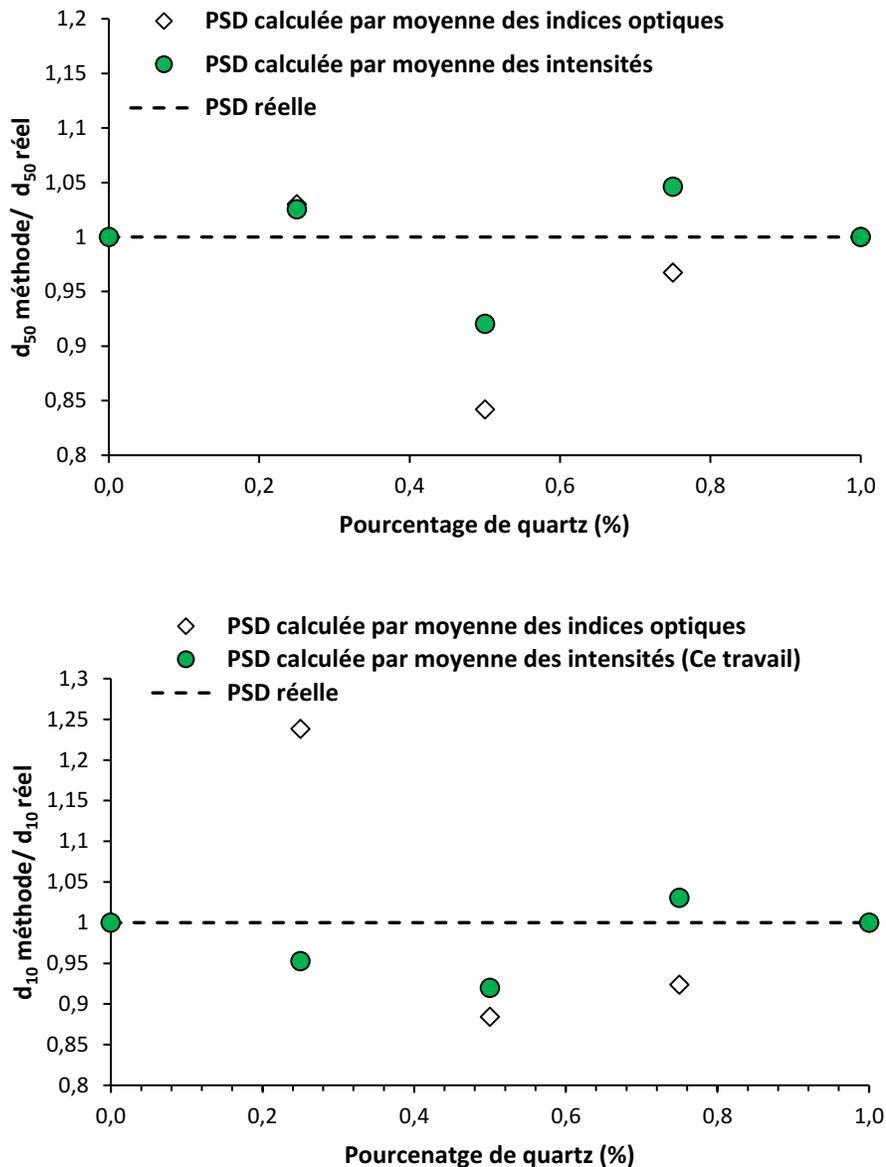


Figure 2-8. Rapports de variation de d_{50} et d_{10} obtenus par les deux méthodes de mesure de granulométrie (Moyenne des indices optiques ou moyenne sur les intensités diffractées) par rapport aux valeurs réelles, sur mélanges ciment-laitier, ciment- calcaire

La Figure 2-8 représente les rapports de variation de d_{50} et d_{10} obtenus par les deux méthodes de mesure de taille par rapport aux valeurs réelles pour les poudres de ciment-laitier, ciment-filler calcaire et ciment-quartz.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Nous constatons que pour les trois poudres mélangées avec du ciment, le protocole proposé permet d'avoir les rapports $d_{50_méthode} / d_{50_réel}$ et $d_{10_méthode} / d_{10_réel}$ les plus proches de 1. Nos résultats suggèrent que la méthode de moyenne des intensités optiques développée est plus adaptée à la mesure de taille des poudres composées que la méthode de la moyenne pondérée des indices optiques.

Néanmoins, il est important de mentionner que ce protocole de mesure des poudres composées ne peut être appliqué que si les poudres dans le mélange ont des distributions de taille relativement proches. Ceci est le cas des majorités des poudres composées, particulièrement celle obtenue par cobroyage.

Application : estimation de la composition d'un ciment composé

En pratique, lorsque nous étudions des poudres composées, nous ne connaissons pas toujours les proportions de chacune des poudres dans le mélange. En améliorant la précision de la mesure de taille des poudres composées, nous montrons dans ce paragraphe qu'il devient possible de déterminer les proportions du mélange si les distributions granulométriques de chacune des deux poudres sont connues. Dans un premier temps, nous mesurons les distributions de taille des poudres simples. Puis, nous calculons les distributions de taille de la poudre composée en fonction des différentes proportions possibles et des distributions de taille mesurées des poudres simples. Dans un deuxième temps, nous mesurons la distribution de taille de la poudre composée en utilisant notre méthode développée. Puis, nous calculons les différentes distributions de taille possible pour différentes proportions par moyenne des intensités optiques. Finalement, nous choisissons comme valeur de proportion des poudres celle qui permet d'avoir le diamètre caractéristique d_{10} le plus proche par les deux méthodes de mesure. Nous choisissons de se baser sur le diamètre caractéristique d_{10} étant donné que notre méthode de caractérisation des poudres binaires développée permet particulièrement d'améliorer la précision de caractérisation de taille des fines particules.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Dans le but de valider cette méthode, nous essayons d'estimer des proportions des poudres dans des ciments binaires que nous composons nous-même au laboratoire. Nous composons des poudres binaires de ciment avec laitier, calcaire et quartz.

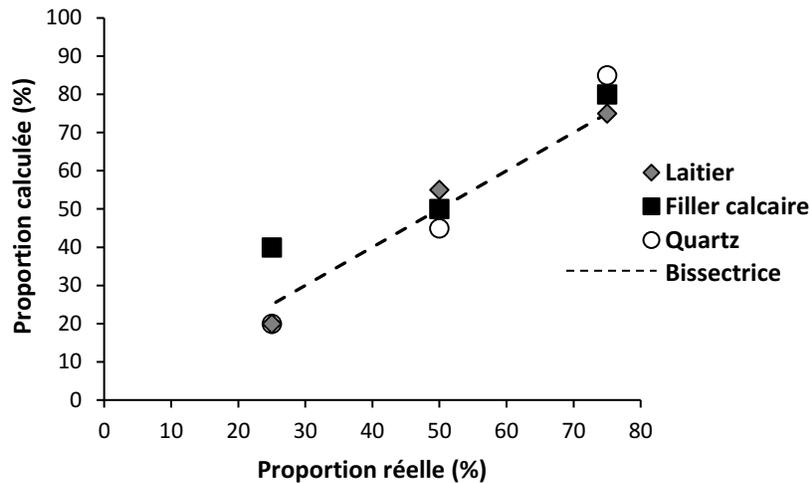


Figure 2-9. Estimation du pourcentage de mélange pour différents types de ciment mélangé

La Figure 2-9 représente les valeurs des pourcentages estimés par cette méthode par rapport aux pourcentages réels des mélanges. Ces résultats montrent des valeurs des proportions calculées qui sont très proches des proportions réelles dans les poudres composées. La méthode proposée permet effectivement d'estimer les proportions de chaque poudre dans un ciment composé. Comme pour notre protocole développé pour la mesure des poudres composées, ici aussi, nous suggérons de n'employer cette méthode que pour des poudres avec des distributions de taille assez proches.

b. Amélioration de la mesure des tailles: Protocole de séparation des poudres composées

Pour de nombreuses applications industrielles, il peut être intéressant de caractériser les propriétés physiques de chaque poudre composant un mélange. Dans cette partie, nous suggérons en s'appuyant sur les travaux dans [45] un protocole permettant de mesurer les distributions de taille de chaque poudre dans un ciment composé après leur séparation. Le

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

protocole consiste à séparer les poudres d'un mélange en utilisant un fluide dense. Des protocoles de séparation des minéraux en se basant sur ce principe ont été développés dans la littérature [46], néanmoins ces méthodes ne sont pas adaptées aux poudres cimentaires caractérisées par leurs finesse et floculation. Ce type d'application peut être intéressant notamment dans le domaine des poudres cimentaires notamment pour l'étude de l'évolution de la variation de la taille des particules dans le temps lors d'un cobroyage de ciment et laitier ou autre poudre minérale.

Matériaux et protocoles

Un mélange de poudre de 50% ciment+ 50% laitier est étudié dans cette partie. Les distributions de taille des poudres de ciment et de laitier étudiés sont représentées dans le Figure 2-6. Les masses volumiques des poudres mesurées au pycnomètre à eau sont respectivement de 3.1 g/cm³ pour le ciment et 2.9 g/cm³ pour le laitier. Le superplastifiant industriel « Tempo 12 » a été utilisé. Nous rappelons qu'il s'agit d'un superplastifiant de type PCE.

Le protocole de séparation mis en place se base sur le principe d'utilisation d'un fluide d'une masse volumique intermédiaire entre celle des deux matériaux. Il s'agit d'un fluide à base des sels de Sodium polytungstate (SPT). Le fluide contenant la poudre binaire est centrifugé par la suite afin d'accélérer le processus de séparation (Cf. Figure 2-10). Chacune des deux poudres est récupérée par la suite moyennant un procédé de filtration. Finalement la distribution de taille de chaque poudre est évaluée au granulomètre laser.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

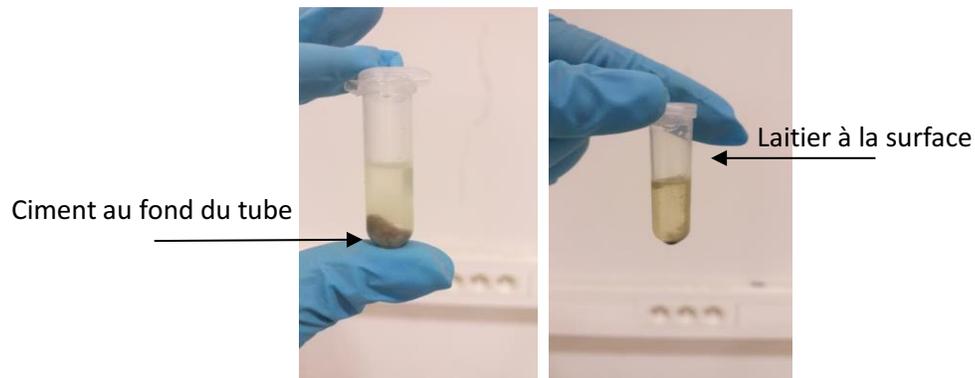
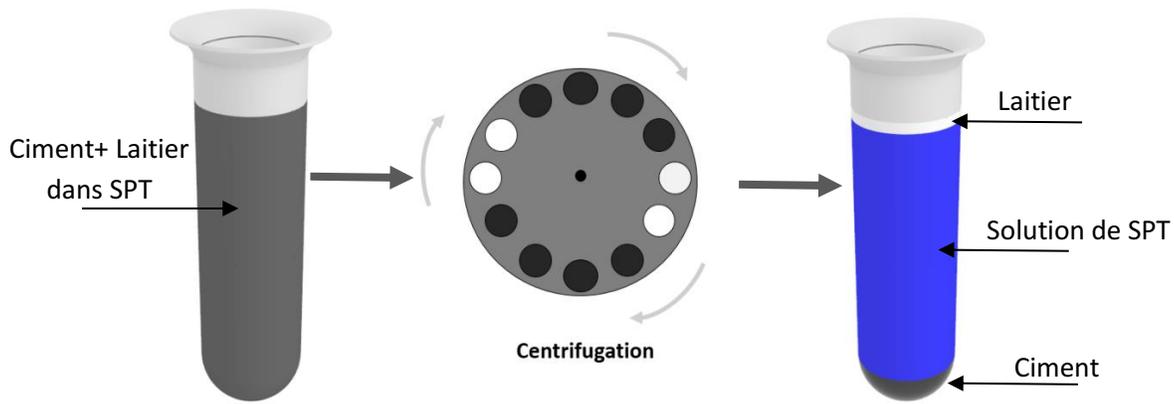


Figure 2-10. Représentation schématique du protocole de séparation d'une poudre composée dans une solution du sodium polytungstate

Le protocole de séparation est le suivant :

- 1) Incorporation de 0,05 g de poudre composée (laitier et ciment) dans 2ml de solution de SPT préparée à une masse volumique de $3\text{g}/\text{cm}^3$,
- 2) Centrifugation de la solution à 0°C pour retarder l'hydratation du ciment et accélérer la séparation des particules,
- 3) Rinçage de la poudre récupérée à l'eau moyennant une pompe et un filtre de $2\ \mu\text{m}$ pour enlever les résidus de solution de sodium polytungstate,
- 4) Mesure de la distribution particulaire des poudres récupérées au granulomètre laser.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Préparation de la solution de sodium polytungstate

Le sodium polytungstate est un sel qui a la particularité de pouvoir former des fluides denses à masse volumique variable de 1g/cm^3 jusqu'à $3,1\text{ g/cm}^3$ en fonction de la concentration de la poudre du SPT dans l'eau. La Figure 2-11 représente la variation de la masse volumique du fluide en fonction de la concentration en sel SPT à 25°C . Pour le cas particulier de séparation des poudres de ciment et de laitier, une solution de SPT d'une masse volumique entre $2,95\text{ g/cm}^3$ et 3 g/cm^3 a été préparée. Pour ceci, l'eau est d'abord chauffée à une température avoisinant les 70°C . Une température supérieure à 70°C entraîne la cristallisation du sel dans le fluide. Puis la poudre est rajoutée graduellement tout en agitant la solution, jusqu'à sa dissolution complète. Finalement, la masse volumique de la solution est vérifiée au pycnomètre à eau. La centrifugation de la solution à 0°C est susceptible de modifier la masse volumique de la solution. Néanmoins, nous supposons, comme il est le cas pour l'eau, que ce changement de température n'aura que peu d'effet sur la densité de la solution.

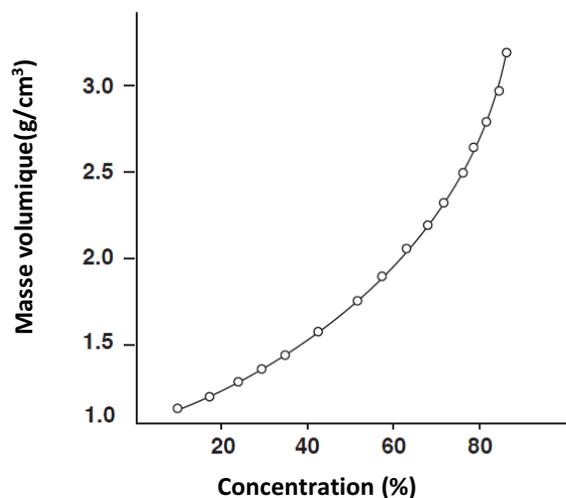


Figure 2-11. Variations de la masse volumique d'une solution de SPT par rapport à sa concentration à 25°C [47]

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

Protocole de centrifugation

La centrifugation est réalisée avec une centrifugeuse Sigma 3-16PK équipée d'un rotor avec une vitesse maximale de 15300 tr/min. Un tube centrifuge transparent conique d'un diamètre de 5 mm et d'un volume de 3 ml est utilisé. La distance entre le centre de rotation et le centre des tubes est de 85 mm. Ainsi, l'accélération maximale est de l'ordre de 21000 g.

Conditions de centrifugation

Le calcul du temps nécessaire pour la centrifugation a été fait en s'appuyant sur la loi de Stokes donnée par :

$$v = \frac{2 r^2 g \Delta(\rho)}{9\mu} \quad (2.5)$$

Avec :

v : vitesse de chute (m/s),

r : rayon de la particule (m),

g : accélération de la pesanteur (m/s^2),

$\Delta(\rho)$: différence de masse volumique entre la poudre et le fluide (kg/m^3),

μ : viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Deux diamètres caractéristiques de la poudre ont été considérés, le diamètre moyen en volume d_{50} et le diamètre des particules les plus fines qui est généralement de 1 μm pour les poudres cimentaires que nous étudions. Les temps de sédimentation pour ces deux diamètres ont été calculés.

Dans le but d'accélérer le processus de centrifugation, la pesanteur maximale qui peut être atteinte par la centrifugeuse a été choisie (21000 g.) La Figure 2-12 représente les variations de la viscosité de la solution de SPT par rapport à sa masse volumique. Pour une masse volumique de 3 g/cm^3 la viscosité de la solution est presque 70 fois plus importante que celle de l'eau.

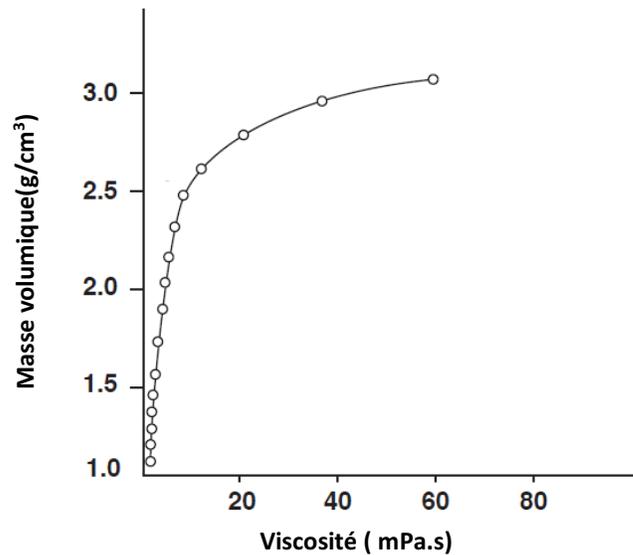


Figure 2-12. Variations de la viscosité d'une solution de SPT par rapport à sa masse volumique à 25°C [47]

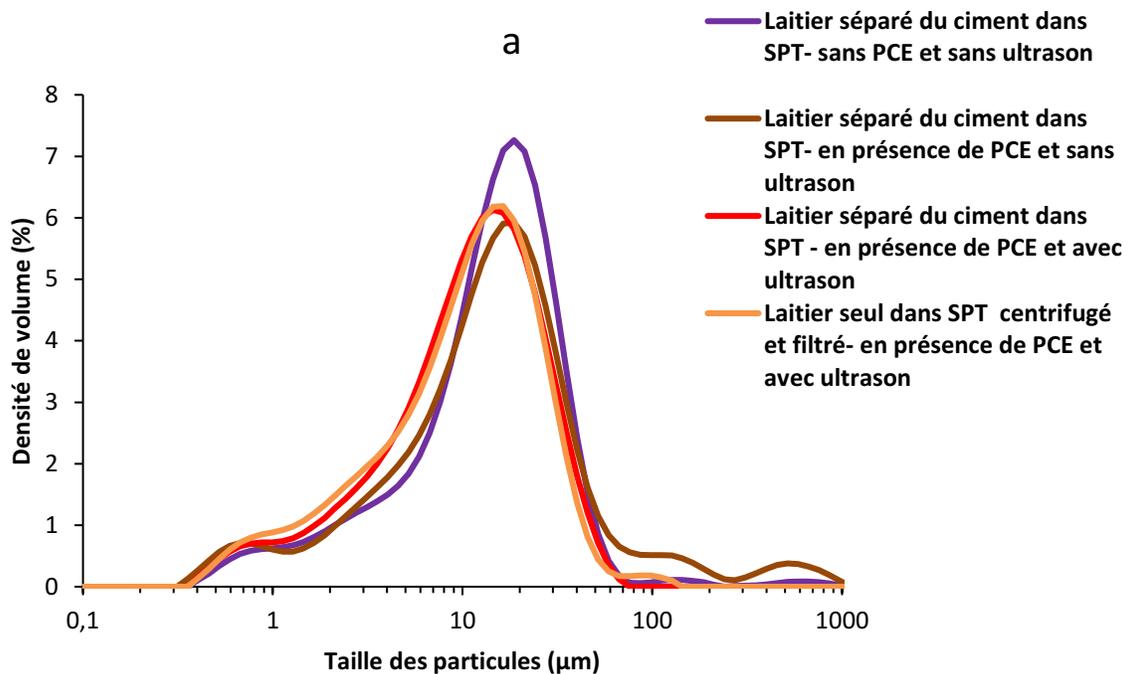
Le calcul du temps nécessaire pour la centrifugation pour parcourir une distance de 2 cm dans le tube de centrifugation indique une durée minimale de 1 minute pour les particules d'une taille de 10 μm et de 1 heure 30 minutes pour les particules d'une taille de 1 μm . Pour limiter l'effet de l'hydratation des particules de ciment dans la solution de SPT, la solution a été centrifugée pendant une heure. Pendant cette durée, toutes les particules d'une taille supérieures à 2 μm seront séparées. Cette taille correspond à la taille du filtre utilisé ultérieurement durant l'étape de rinçage. Ainsi, nous négligeons par la suite les résultats de séparation des poudres les plus fines dans la poudre composée ($d < 2 \mu\text{m}$).

Résultats et discussions

Étant donné que les poudres de ciment et laitier flocculent dans la solution de SPT, la poudre binaire formera des floccs composés des deux matériaux, et les particules seront difficiles à séparer par centrifugation par la suite. Ainsi, dans cette partie, nous étudions l'effet de la défloculation de la poudre sur les distributions particulières des poudres séparées. Pour ceci, trois distributions de taille de laitier obtenues par 3 méthodes de séparation ont été comparées à la distribution de

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

taille du laitier seul auquel nous avons appliqué le protocole de séparation. Pour la première méthode, le tube contenant la solution de SPT et la poudre binaire a été centrifugé sans aucune étape de défloculation au préalable. Pour la deuxième méthode, des superplastifiants de type PCE ont été rajoutés à la solution SPT+ poudre à un dosage de saturation avant d'appliquer le protocole de séparation. La troisième méthode de séparation consiste à appliquer une étape de défloculation préalable à l'ultrason pendant 15 minutes en présence de PCE avant l'application du protocole de séparation.



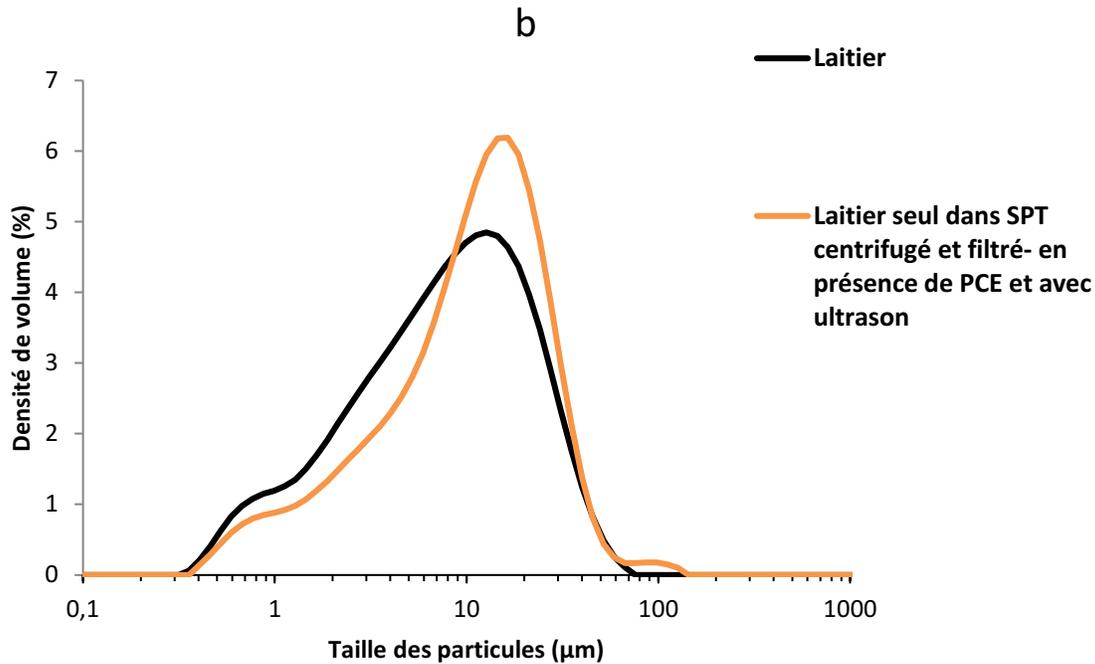


Figure 2-13. Comparaison entre les distributions particulières de taille obtenues pour la poudre de laitier séparée par différents protocoles.

La Figure 2-13 montre les résultats obtenus pour les distributions de taille du laitier récupéré à la surface du tube après centrifugation et rinçage. Les mesures ont été réalisées en suivant le même protocole défini précédemment pour la mesure de taille des poudres simples au granulomètre laser.

La Figure 2-13-a montre les résultats obtenus par les 3 différents protocoles de séparation comparés dans cette partie. Nous nous intéressons particulièrement à la poudre du laitier que nous pouvons récupérer plus facilement à la surface du tube après centrifugation. Nous comparons les distributions de taille du laitier séparé à la distribution de taille du laitier seul sur lequel nous avons appliqué le protocole de séparation. Nous notons que plus la poudre est défloculée (par ajout de superplastifiants et/ou par ultrason), plus la distribution de taille du laitier séparé s'approche de celle du laitier. Ceci indique qu'une floculation de particule a lieu à cause de l'eau de la solution du sodium polytungstate. Pour se débarrasser des effets de

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

floculation, il est nécessaire de défloculer les poudres par utilisation combinée des PCE et de l'ultrason. Ce protocole permet effectivement d'obtenir la même distribution de taille du laitier seul sur lequel nous avons appliqué le protocole de séparation. Nos résultats montrent que le protocole de séparation développé est performant en matière de séparation des poudres sur la base de leurs masses volumiques.

Sur la Figure 2-13-b, la distribution de taille du laitier est comparée à celle d'un laitier seul sur lequel nous avons appliqué le protocole de séparation. Nous remarquons que la distribution de taille du laitier obtenue après le protocole de séparation est différente ($d_{50_Laitier}=8.9 \mu\text{m}$ vs $d_{50_Laitier \text{ traité}}=11.9 \mu\text{m}$) de celle du Laitier seul de référence. La figure montre que le diamètre moyen des particules devient plus important après application du protocole sur la poudre simple. Ceci indique qu'une perte de fines particules a eu lieu lors de l'application du protocole. Ceci est dû au choix du temps de centrifugation effectué ainsi qu'à la densité du filtre utilisé durant le rinçage.

Nous concluons finalement que le protocole développé pour la séparation de taille des particules permet de décrire qualitativement les distributions de taille de chacune des deux poudres dans le mélange binaire. Cette étude ne constitue qu'une étape préliminaire dans le développement d'un protocole de séparation performant permettant une caractérisation quantitative de la distribution de taille de chacune des deux poudres dans la poudre composée. Des paramètres tels que la concentration en PCE, la durée de l'ultrason, la concentration de la poudre dans la solution du sodium polytungstate, le nombre de filtres utilisés et la vitesse de pompage lors du rinçage doivent être optimisés de façon à minimiser la perte de fines particules. Le protocole développé à cette échelle peut être très utile pour des applications où nous voulons comparer l'influence d'un procédé donné sur la distribution de taille de chacune des deux poudres dans le mélange.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif principal était de caractériser la taille des poudres cimentaires utilisées dans cette étude. Nous avons choisi de caractériser la taille de ces poudres par granulométrie laser. D'abord, nous avons exposé les recommandations de la littérature pour

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

obtenir une mesure fiable de la taille d'une poudre simple par cette méthode. Dans le but de garantir une bonne mesure, trois critères sont à considérer : l'échantillonnage, la dispersion et l'effet éventuel des paramètres des modèles théoriques lors de l'interprétation des résultats bruts de mesure (i.e. les indices optiques). En se basant sur les recommandations dans la littérature, nous avons fixé le protocole de mesure et caractérisé la taille de nos poudres simples.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la mesure des tailles des poudres composées. En raison de leur nature hétérogène, la détermination des indices optiques de la poudre est plus compliquée. L'approche adoptée dans la littérature consiste à effectuer une moyenne sur les indices optiques des poudres. Nous avons montré que cette approche induit en erreur à cause de la nature non linéaire du terme de corrélation aux indices optiques dans le modèle mathématique. Ainsi, nous avons proposé la méthode de moyenne des intensités permettant de surmonter cette problématique.

Finalement, nous avons présenté un nouveau protocole permettant de séparer des poudres binaires en s'appuyant sur la différence de leurs masses volumiques et de caractériser qualitativement la distribution de taille de chacune des deux poudres à part. Le protocole proposé ne constitue qu'une étude préliminaire qui mérite d'être investiguée davantage. En effet, bien que le principe de séparation lui-même permet effectivement de séparer les poudres, une perte des particules fines est notée. Les paramètres de l'essai doivent être optimisés dans l'espoir d'éliminer cet effet.

Références

- [1] Peng, Tingting, et al. "Influence of physical properties of carrier on the performance of dry powder inhalers." *Acta pharmaceutica sinica B* 6.4 (2016): 308-318.
- [2] Kudo, Yozo, Masatoshi Yasuda, and Shuji Matsusaka. "Effect of particle size distribution on flowability of granulated lactose." *Advanced Powder Technology* 31.1 (2020): 121-127.
- [3] Ziegler, Gregory R., Gagan Mongia, and Ruth Hollender. "The role of particle size distribution of suspended solids in defining the sensory properties of milk chocolate." *International Journal of Food Properties* 4.2 (2001): 353-370.
- [4] Afoakwa, Emmanuel Ohene, Alistair Paterson, and Mark Fowler. "Effects of particle size distribution and composition on rheological properties of dark chocolate." *European Food Research and Technology* 226.6 (2008): 1259-1268.
- [5] Van Leeuwen, Ryno. "The effects of limestone powder particle size on the mechanical properties and the life cycle assessment of concrete." (2016).
- [6] Kim, Seong Kyum, et al. "Effects of particle size and cement replacement of LCD glass powder in concrete." *Advances in Materials Science and Engineering 2017* (2017).
- [7] Bentz, Dale P., et al. "Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes." *Cement and Concrete Research* 42.2 (2012): 404-409.
- [8] Bentz, Dale P., et al. "Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials." *Cement and concrete research* 29.10 (1999): 1663-1671.
- [9] Behim, Mourad, Martin Cyr, and Pierre Clastres. "Physical and chemical effects of El Hadjar slag used as an additive in cement-based materials." *European journal of environmental and civil engineering* 15.10 (2011): 1413-1432.
- [10] Cyr, Martin. *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*. Diss. 1999.
- [11] Cyr, M., and A. Tagnit-Hamou. "Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials." *Materials and Structures* 34.6 (2001): 342-350.
- [12] Scrivener, Karen, Ruben Snellings, and Barbara Lothenbach, eds. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Crc Press, 2018.
- [13] Gauffinet-Garrault, S. "The rheology of cement during setting." *Understanding the Rheology of Concrete*. Woodhead Publishing, 2012. 96-113.
- [14] Ferraris, Chiara F., et al. "Analysis of the ASTM Round-Robin test on particle size distribution of portland cement: phase I." *National Institute of Standards and Technology Report 6883* (2002).

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

- [15] Abbireddy, Chandra OR, and Chris RI Clayton. "A review of modern particle sizing methods." *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Geotechnical Engineering* 162.4 (2009): 193-201.
- [16] Dodds, John, and Gérard Baluais. "Caractérisation de la taille des particules. Particle size characterization." *Sciences Géologiques, bulletins et mémoires* 46.1 (1993): 79-104.
- [17] Higashitani, Ko, Hisao Makino, and Shuji Matsusaka, eds. *Powder technology handbook*. CRC Press, 2019.
- [18] Petersen, Lars, Pentti Minkkinen, and Kim H. Esbensen. "Representative sampling for reliable data analysis: theory of sampling." *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 77.1-2 (2005): 261-277.
- [19] Hart, J. R., Y. Zhu and E. Pirard, *Advances in the characterisation of industrial minerals – Particle size and shape characterisation: Current technology and practice*, EMU Notes in Mineralogy, 2010, Volume 9.
- [20] Gy, Pierre M. "The sampling of particulate materials—A general theory." *International Journal of Mineral Processing* 3.4 (1976): 289-312.
- [21] EN 932-1 (1996). Tests for general properties of aggregates – Part 1: Methods for sampling.
- [22] EN 932-2 (1996). Tests for general properties of aggregates – Part 2: Methods for reducing laboratory samples.
- [23] Sommer, Karl. *Sampling of powders and bulk materials*. Technology & Engineering - 291 pages, 19
- [24] Alain, B. O. U. T. I. E. R. *Vélocimétrie laser pour la mécanique des fluides (Traité MIM, série Géomécanique)*. Lavoisier, 2012.
- [25] Garboczi, Edward J., and Jeffrey W. Bullard. "Shape analysis of a reference cement." *Cement and Concrete Research* 34.10 (2004): 1933-1937.
- [26] Erdoğan, S. T., et al. "Micrometer-scale 3-D shape characterization of eight cements: Particle shape and cement chemistry, and the effect of particle shape on laser diffraction particle size measurement." *Cement and Concrete Research* 40.5 (2010): 731-739.
- [27] Coulter, Wallace H. "Means for counting particles suspended in a fluid." U.S. Patent No. 2,656,508. 20 Oct. 1953.
- [28] BAUDET, Gérard. "Mesures de la granularité dans les suspensions concentrées." *Spectra 2000 analyse* 31.226 (2002): 31-40.
- [29] Li, M., D. Wilkinson, and Kumar Patchigolla. "Comparison of particle size distributions measured using Different techniques." *Particulate Science and Technology* 23.3 (2005): 265-284.
- [30] Boualem, Abdelbassit. *Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne*. Diss. 2016.
- [31] Frock, Harold N. "Particle size determination using angular light scattering." 1987. 146-160.

Chapitre 2 : Mesure des distributions de taille des poudres cimentaires

- [32] Roy, G., and P. Tessier. "Particle size distributions obtained from diffraction patterns: contribution of refraction and reflection." *Journal of aerosol science* 21.4 (1990): 515-526.
- [33] Hitchen, Christopher J. "The effect of suspension medium refractive index on the particle size analysis of quartz by laser diffraction." *Particle & particle systems characterization* 9.1-4 (1992): 171-175.
- [34] Ferraris, Chiara F., Vincent A. Hackley, and Ana Ivelisse Avilés. "Measurement of particle size distribution in Portland cement powder: analysis of ASTM round robin studies." *Cement, concrete and aggregates* 26.2 (2004): 1-11.
- [35] Zhang, Huili, Jan Baeyens, and S. Kang. "Measuring Suspended Particle Size with High Accuracy." *International Journal of Petrochemical Science and Engineering* 2.6 (2017): 201-206.
- [36] Naito, Makio, et al. "Effect of particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment." *Powder Technology* 100.1 (1998): 52-60.
- [37] Horvath, Helmuth. "Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110.11 (2009): 787-799.
- [38] Fraunhofer J. (1817) *Gilberts Ann. Phys.*, 56, p.193.
- [39] Van de Hulst, H. C. "Light Scattering by Small Particles John Wiley & Sons." Inc., New York 470 (1957).
- [40] Lindberg, James D., and James B. Gillespie. "Relationship between particle size and imaginary refractive index in atmospheric dust." *Applied optics* 16.10 (1977): 2628-2630.
- [41] Gillespie, James B., S. G. Jennings, and James D. Lindberg. "Use of an average complex refractive index in atmospheric propagation calculations." *Applied optics* 17.7 (1978): 989-991.
- [42] De Leeuw, G., and C. W. Lamberts. "Influence of refractive index and particle size interval on Mie calculated backscatter and extinction." *Journal of aerosol science* 18.2 (1987): 131-138.
- [43] Paul A. Webb, Volume and Density Determinations for Particle Technologists Micrometrics Instrument (2001) Corp. 2/16/01
- [44] D854-92e1 Standard Test Method for Specific Gravity of Soils, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1997)
- [45] Tsvilis, S., S. Tsimas, and A. Moutsatsou. "Contribution to the problems arising from the grinding of multicomponent cements." *Cement and concrete research* 22.1 (1992): 95-102.
- [46] *Bulletin de Minéralogie* 1969 92-4 pp. 395-396.
- [47] Geoliquids, Inc. 1-800-827-2411

3 Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

3.1 Introduction

La compacité d'une poudre cimentaire est un paramètre primordial dans la mesure où elle influence le comportement rhéologique, les résistances mécaniques et la durabilité du matériau [1-3]. Selon l'étude bibliographique établie au premier chapitre, il a été montré que la viscosité hydrodynamique de suspension de particules sphériques monodisperses dépend de la compacité, ainsi que le seuil d'écoulement des suspensions de particules colloïdales. Afin de pouvoir mieux comprendre l'effet de la compacité d'une poudre sur la rhéologie des pâtes cimentaires, nous sommes amenés à étudier d'abord en détail la compacité d'une poudre cimentaire.

La mesure de la compacité d'une poudre cimentaire représente un réel défi. D'abord, la nature colloïdale des particules entraîne une floculation de la suspension en présence d'eau. La création des floccs n'influe pas seulement sur l'organisation des particules dans le système, mais crée également une résistance à la compressibilité du matériau [4], diminuant ainsi sa compacité mesurée [4]. De plus, la nature réactive du ciment engendre la création des hydrates au contact avec l'eau [5]. Des ponts de C-S-H peuvent être créés et des cristaux d'ettringites précipitent à la surface des particules et/ou en solution [5]. Ceci conduit à des modifications du réseau interparticulaire [6] et éventuellement de la morphologie des particules, qui peuvent affecter la compacité mesurée du système.

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, la notion de compacité dans la littérature et sa dépendance aux propriétés physiques des particules, de leurs interactions et des méthodes de mesure. Nous suggérons, dans un deuxième temps, des corrections sur les protocoles de mesure de la compacité des poudres cimentaires permettant de surmonter la nature réactive des particules et leurs interactions en présence d'eau. Dans un troisième axe,

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

nous caractérisons la forme des particules des poudres étudiées par imagerie. Finalement, nous validons le modèle des empilements compressibles pour la prédiction des compacités des mélanges granulaires sur les poudres de ciments ternaires étudiées. Ceci nous permet de corrélérer la compacité d'une poudre à sa forme et à sa polydispersité. De plus, ceci nous fournit un moyen pour reformuler des ciments composés avec des compacités cibles.

3.2 Dépendances physiques et modèles de prédiction dans la littérature

3.2.1 Définition de la notion de compacité d'une poudre

La compacité ou compacité d'empilement maximal d'un système, notée ϕ_{max} , est une propriété qui caractérise l'aptitude de particules à occuper un volume donné. Il s'agit du ratio entre le volume solide maximal qu'on peut mettre dans un récipient et le volume de ce récipient. Elle est liée à l'indice des vides (e) du système (i.e. ratio entre volume du vide et volume du solide) et à sa porosité (n) par la relation suivante :

$$\phi_{max} = 1 - n = \frac{1}{1+e} \quad (3.1)$$

Afin de déterminer la compacité d'une poudre, on définit trois cas de figures. Le premier cas concerne des particules remplissant le volume de façon désordonnée et qui n'ont subi aucune force pour les tasser. Cette compacité est appelée compacité d'arrangement aléatoire sans tassement «*Random Loose Packing*» (Cf. Figure 3-1-a) [7-8]. Dans le deuxième cas, le désordre naturel des particules est gardé mais, cette fois-ci, une force pour rapprocher les particules est appliquée. La compacité obtenue est plus importante, elle est appelée compacité d'arrangement aléatoire avec tassement «*Random Close Packing*» ou «*Random dense packing*» (Cf. Figure 3-1.b) [7-8]. Elle dépend de la force appliquée. Finalement, la compacité d'arrangement ordonné avec tassement «*Ordered Dense Packing*» est une compacité estimée pour un cas théorique parfait, où les particules sont placées une par une de façon à occuper le moins d'espace possible

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

[7-8]. Dans ce cas, la compacité obtenue est la plus importante que le système peut atteindre (Cf. Figure 3-1.c). Elle est une propriété intrinsèque de la poudre.

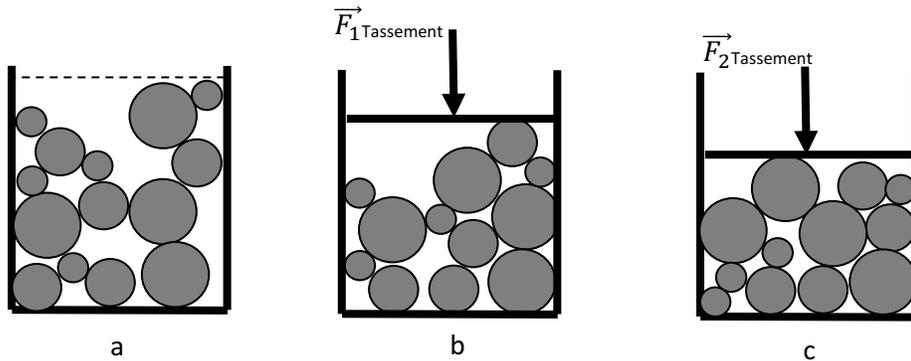


Figure 3-1. Schéma représentant la compacité d'une poudre. a) Arrangement aléatoire sans tassement. b) Arrangement aléatoire avec tassement. c) Arrangement ordonné avec tassement

Dans la plupart des expériences, on mesure des compacités d'arrangement aléatoire avec tassement. Plus l'énergie de tassement est importante, plus la compacité d'arrangement aléatoire se rapproche de la compacité d'arrangement ordonné [9]. Par conséquent, les mesures de compacité dépendent de la quantité d'énergie apportée au système et donc de l'expérience elle-même.

Plusieurs méthodes d'évaluation de la compacité d'une poudre existent [10]. Pour comparer la compacité de différents systèmes, il est nécessaire de suivre la même méthode expérimentale, notamment l'application de la même énergie de tassement. Il convient en outre de garder à l'esprit que les forces interparticulaires peuvent affecter la mesure de la compacité des suspensions colloïdales [11]. Il est nécessaire d'éliminer ces forces afin de mesurer une compacité qui ne dépend que des propriétés morphologiques des particules et qui est indépendante des forces interparticulaires. La compacité mesurée sera alors intrinsèque au système de particules

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

et ne dépendra que de deux paramètres morphologiques, à savoir la distribution de taille et la forme des particules [8].

3.2.2 Dépendance de la compacité à la distribution particulière de taille

L'effet de la distribution de taille sur la compacité de la poudre a été largement étudié dans la littérature. En raison de leurs aptitudes plus élevées à remplir l'espace, les poudres polydisperses ont généralement des compacités plus importantes en comparaison avec les poudres monodisperses (Cf. Figure 3-2) [12]. Une étude a été effectuée par Taiebat et *al.* [13] sur un système modèle de particules sphériques polydisperses. L'étude montre que le ratio entre la plus grande taille des particules et la plus petite taille permet de décrire l'effet de la polydispersité sur la compacité. Pour des polydispersités supérieures à 5, la relation entre la compacité et la polydispersité est linéaire. Brouwers [14] note pour un système modèle de particules sphériques que non seulement la polydispersité des particules a un effet sur la compacité, mais également l'asymétrie de la distribution de taille. Néanmoins, il faut garder à l'esprit qu'il ne faut pas seulement se fier à la polydispersité, mais il est nécessaire de considérer l'ensemble des interactions entre les différentes particules. En effet, la compacité d'une poudre dépend de la façon avec laquelle l'ensemble des particules de la poudre interagissent tout en tenant compte de leurs proportions dans le système. Il existe divers effets structurels qui décrivent comment les particules d'une poudre interagissent et comment ces interactions peuvent influencer positivement ou négativement la compacité. Il est donc important de comprendre ces effets structurels pour interpréter la compacité des systèmes de particules. Fondamentalement, une théorie de compacité basée sur quatre types d'interactions a été établie [15] :

Effet comblant (Filling effect) : On parle d'effet comblant quand les fines particules comblent le vide entre les grosses particules.

Effet occupant (Occupying effect) : Cet effet est lié à l'existence des particules grosses qui viennent occuper l'espace dans un système de fines particules.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Effet de desserrage (Loosening effect) : Quand il n'y a pas suffisamment de particules fines dans le système, ce sont les grosses particules qui s'intercalent dans les vides entre les grosses particules, ce qui diminue la compacité du système (Cf. Figure 3-3.a).

Effet de paroi (Wall effect) : Cet effet existe quand les particules fines sont dominantes dans le système. Ainsi, une grande particule peut s'intercaler entre les fines particules et désordonner leur empilement par effet de paroi (Cf. Figure 3-3.b).

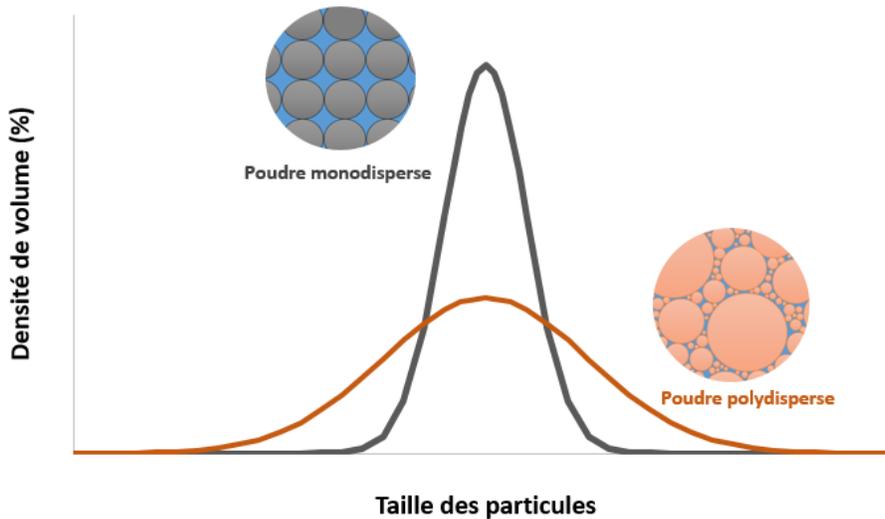


Figure 3-2. Effet de la polydispersité de la poudre sur sa compacité à forme fixe de particules

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

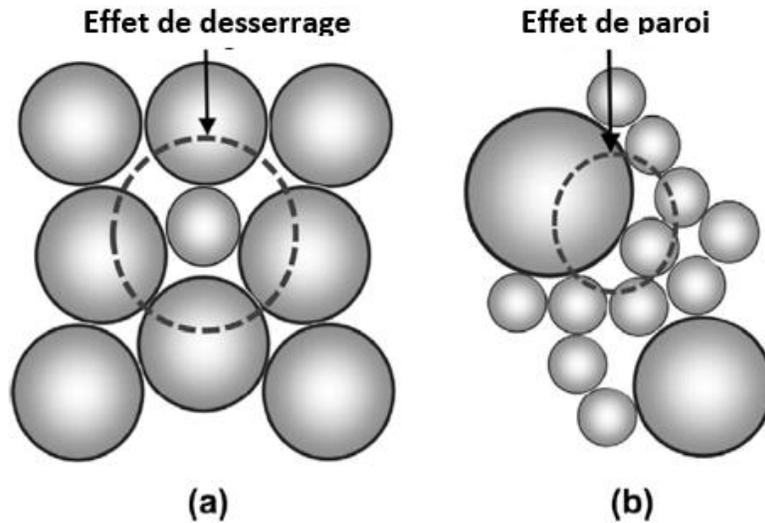


Figure 3-3. Représentation schématique des interactions physiques entre les particules affectant l'empilement. (a) Effet de desserrage, (b) Effet de paroi [Adapté de 15]

Finalement, dans le cas des poudres cimentaires, Ye et *al.* [16] ont noté que la compacité d'un système cimentaire augmente de manière significative par l'ajout du filler calcaire. Ils expliquent ceci par une distribution granulométrique plus large de cette poudre. Pour une forme de poudre constante, les auteurs concluent que plus la distribution granulométrique est proche de la distribution de Fuller, plus la compacité sera élevée [16]. La distribution de Fuller [17] représente une forme de distribution pour laquelle les proportions entre les fines et grosses particules sont idéales pour maximiser la compacité du système. Elle est donnée par l'équation suivante [17] :

$$P(d) = \left(\frac{d}{d_{max}}\right)^{0.5} \quad (3.2)$$

Où d_{max} est la plus grosse taille de particule, d est la taille de particule considérée et $P(d)$ est la fraction des solides de tailles inférieures à d .

3.2.3 Dépendance de la compacité à la forme des particules

Comme mentionné auparavant, la compacité d'une poudre dépend non seulement de sa distribution de taille, mais également de sa forme [8]. En effet, quelques formes ont plus d'aptitude à remplir l'espace que d'autres (Cf. Figure 3-3).

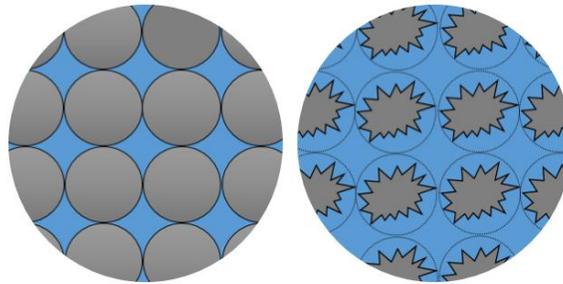


Figure 3-3. Effet de la forme des particules sur la compacité d'une poudre

Le Tableau 3-1 représente les valeurs de compacité d'un arrangement aléatoire avec tassement pour des formes modèles de particules.

Tableau 3-1. Compacité d'un arrangement l'aléatoire avec tassement pour des particules de différentes formes [8]

Forme de particule	Compacité
Sphères	0,6 - 0,64
Cubes	0,76
<i>Parallélépipède</i>	0,51 - 0,67
Disques	0,63
Agrégats roulés	0,59 - 0,63
Agrégats concassés	0,50 - 0,57
Fibres (L/D = 10)	0,48
Fibres (L/D = 167)	0,03

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Grâce à leur forme relativement plus facile à étudier, la compacité des particules sphériques a été largement étudiée dans la littérature. Weitz [18] a noté que la compacité d'arrangement aléatoire sans tassement d'un système de particules sphériques monodisperses est d'environ 56%, sa compacité d'arrangement aléatoire avec tassement est d'environ 64% et sa compacité d'arrangement ordonné avec tassement est d'environ 74%. En outre, les compacités des particules sphériques binaires [19-20] et polydisperses [21-22] ont également suscité beaucoup d'intérêt. D'autres études se sont intéressées aux géométries ellipsoïdes [23], sphéro-cylindriques [24] ou cylindriques [25].

De façon générale, pour des particules non sphériques, des paramètres de forme tels que l'élongation (i.e. ratio entre la longueur et la largeur) et la sphéricité ou l'angularité ont été choisis afin de décrire l'effet de la morphologie des particules sur la compacité [26-27].

Ces indices peuvent être donnés par les formules suivantes et la Figure 3-4 [28] :

$$\text{Elongation} = \frac{D_{max}}{D_{min}} \geq 1 \quad (3.3)$$

$$\text{Indice de circularité} = \frac{\frac{1}{x} \sum_{i=1}^x D_i}{D_{inc}} \leq 1 \quad (3.4)$$

$$\text{Indice de sphéricité} = \frac{\text{Surface de particule} \approx \frac{\pi D_{max} D_{min}}{4} \text{ (Forme elliptique)}}{\text{Surface du cercle circonscrit} = \frac{\pi D_{cc}^2}{4}} \leq 1 \quad (3.5)$$

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

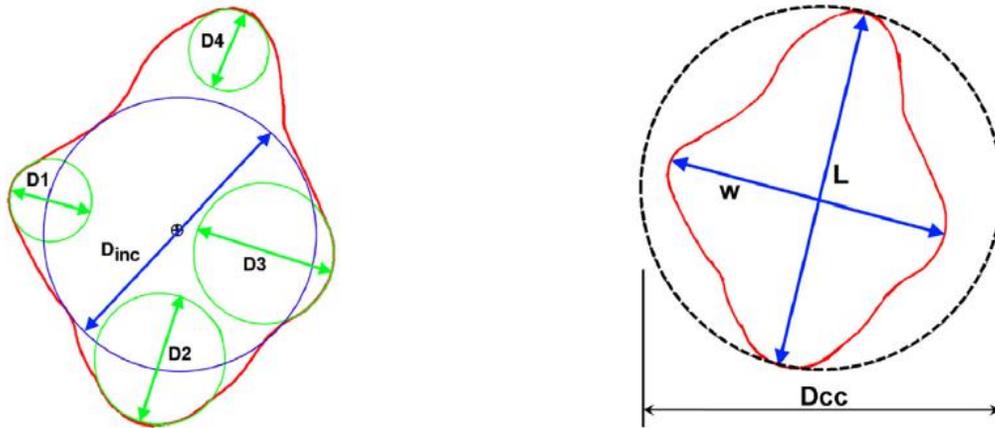


Figure 3-4. Schéma représentatif d'une particule [28]

Une étude s'est intéressée à des mélanges binaires de particules à taille et élongation variables [29]. Elle a montré que l'élongation et les proportions de chaque poudre ont un effet sur la compacité du système. Par ailleurs, il a été prouvé sur des fibres que la compacité est une fonction décroissante de l'élongation jusqu'à un facteur 10 de cette dernière [8]. Hafid et *al.* [30] ont montré sur des particules de sables que, pour les matériaux de construction aussi, le meilleur paramètre de corrélation de forme à la compacité est l'élongation. La compacité dans ce cas représente également une fonction décroissante de l'élongation.

A notre connaissance, il n'existe pas d'études dans la littérature permettant de corréler expérimentalement la compacité des poudres cimentaires aux paramètres de forme des particules. Les difficultés de la caractérisation des formes des poudres cimentaires peuvent expliquer cette constatation. En plus, dans la plupart des cas, l'effet de la forme des particules cimentaires sur la compacité n'est pas décorrélé de l'effet de la modification de la distribution de taille.

Une détérioration de la compacité de la poudre peut être observée quand le ciment est substitué partiellement par des laitiers [16]. Une augmentation de la compacité est notée quand le ciment est mélangé avec des ajouts minéraux tels que les fillers calcaires [16,31]. Ceci est expliqué généralement, aussi, par une forme plus ou moins sphérique des particules [16,31].

3.2.4 Effet des forces interparticulaires sur la compacité

Nous rappelons que la mesure de la compacité des poudres peut être fortement influencée par les forces interparticulaires, telles que les forces d'adhésion et les forces de van der Waals [32-37]. Pour des poudres cimentaires, les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques affectent la compacité des particules fines d'une taille en dessous de 100 μm [38]. Ces forces conduisent à la formation d'agglomérats et résultent en un tassement moins efficace [39]. Parteli et *al.* [11] montrent sur des poudres de verre fines que pour une bonne description de la compacité du système, il est impératif de considérer l'effet des interactions colloïdales qui deviennent de plus en plus fortes pour les fines particules. Ainsi, il devient nécessaire d'utiliser des superplastifiants pour diminuer l'amplitude de ces forces lors de la mesure des compacités des poudres cimentaires par voie humide. Ceci nous permettra de mesurer une compacité qui ne dépend que des propriétés morphologiques des particules et qui est indépendante des forces interparticulaires.

A cause de leur manque de fiabilité, les méthodes de mesure de compacité à sec ne sont pas recommandées pour la mesure de compacité des particules fines en raison de présence d'agglomérats et des forces électrostatiques [40].

3.2.5 Modèles de prédiction de la compacité des poudres

La méthode traditionnelle de formulation d'un béton consiste à proportionner les différents agrégats pour obtenir une courbe de distribution proche d'une courbe de classement "idéale", censée maximiser la compacité du système (courbe de Fuller [17], modèle de Rosin Rameler [41]) [42]. Ces modèles ne prennent généralement pas en considération la forme des particules et ne décrivent pas avec précision tous les effets d'interaction énumérés ci-dessus [43]. Des modèles empiriques existent également pour décrire les variations de la compacité d'un mélange binaire ou ternaire. Ils tiennent plus ou moins compte de quelques effets structuraux (effet de desserrage

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

ou de paroi). On cite notamment les modèles proposés par Furnas [44], Aim et Goff [45], Powers [46]. Les rapports de Johansen [49] et de Dewar [50] ont conclu que les modèles de Furnas et de Aim ne sont pas convenables pour des applications sur béton, parce qu'ils négligent les interactions entre les particules. Cependant, les autres modèles de cette catégorie présentent l'inconvénient de ne pouvoir les appliquer que sur un nombre limité de classes granulaires et qu'ils ne tiennent pas compte de l'ensemble des interactions entre particules [42].

Une nouvelle génération de modèles développés principalement par De Larrard a vu le jour. Ces modèles prennent en compte les effets de desserrage et de paroi, et présentent l'avantage de pouvoir être appliqués sur des compositions présentant un nombre illimité de classes granulaires. Le modèle linéaire (LPDM) constitue le premier modèle de cette série [51] et a montré de bonnes performances dans la prédiction de la compacité des matériaux cimentaires superplastifiés (pâtes de ciment [52], mortiers et bétons [53]). Cependant, il souffre d'un défaut original, dû à sa nature linéaire : les courbes donnant la relation entre la compacité et les proportions de chacun des constituants présentent des points angulaires lorsqu'on s'approche des proportions optimales. Une telle caractéristique n'apparaît pas dans la pratique. En effet, les compacités mesurées expérimentalement s'avèrent être sensiblement inférieures aux valeurs correspondantes prévues théoriquement [54]. Les écarts sont généralement plus importants lorsque les fractions volumétriques des particules fines et grossières s'approchent de la compacité maximale.

Par la suite, le modèle de la suspension solide a été proposé [54]. Cependant, il a été noté dans [9] que les fonctions mathématiques décrivant les interactions des différentes classes ne sont pas satisfaisantes en termes de description de la réalité des interactions particulières.

Ainsi, le modèle des empilements compressibles noté CPM a été développé [9,42]. Ce modèle présente l'avantage de prendre en compte les effets de desserrage et de paroi, mais, en plus, de corriger le problème de la linéarité du LPDM. A travers l'utilisation d'un indice de compaction, il permet d'expliquer la différence entre la compacité théorique d'un système (arrangement parfait des particules avec tassement maximal) et les compacités mesurées expérimentalement selon l'énergie de tassement mise en jeu par la méthode de mesure. Avec deux paramètres tenant

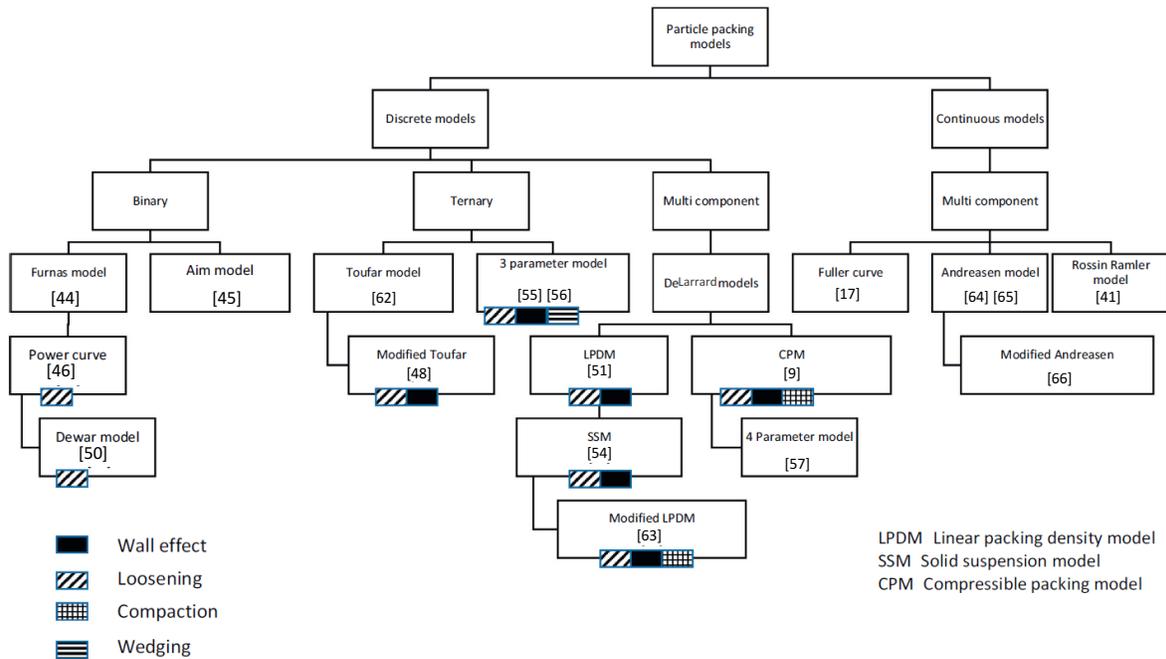
Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

compte des interactions entre les particules, ces modèles peuvent être appelés modèles à 2 paramètres.

En incorporant l'effet du coincement par le biais d'un paramètre supplémentaire, un modèle de compacité à 3 paramètres a été développé par Kwan [55,56]. Tenir compte de l'effet de coincement s'avère comme une alternative à l'utilisation de l'indice de compaction proposé par le CPM. Roquier [57] propose un modèle appelé à 4 paramètres, il s'agit d'un modèle qui suggère une amélioration mathématique aux formules du CPM avec 4 paramètres. Fennis [58] a proposé une amélioration du CPM qui tient compte des forces électrostatiques présentes pour les particules d'une taille inférieure à 125 μm . Ce modèle noté CPIM a été utilisé avec succès pour formuler des bétons à faibles teneurs en clinker [59-60]. Dans ce travail, nous considérons que même pour des particules de ciment (taille $<125 \mu\text{m}$), la compacité théorique d'un système est une propriété physique intrinsèque qui ne dépend que de sa polydispersité et de sa forme des particules. Cette compacité sera indépendante des interactions colloïdales dans le système si les protocoles de mesures expérimentaux sont bien optimisés et adaptés. Ceci sera montré ultérieurement dans ce chapitre.

La Figure 3-5 représente une synthèse de l'ensemble des modèles d'optimisation ou de prédiction de la compacité cités dans la littérature.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire



LPDM Linear packing density model
SSM Solid suspension model
CPM Compressible packing model

Figure 3-5. Modèles de prédiction ou d'optimisation de la compacité [43]

Finalement, Jones et *al.* [61] ont comparé le modèle de Toufar modifié, le modèle de Dewar, Le modèle linéaire, le CPM avec un indice de compaction défini au préalable et le CPM avec un indice de compaction corrigé selon la méthode expérimentale de mesure de compacité utilisée. Ils notent que sur des mélanges binaires de particules, lorsque la taille moyenne des deux groupes de particules est similaire, tous les modèles donnent des résultats similaires. Cependant, quand la taille des particules des deux groupes est différente, c'est le CPM avec un indice de compaction adapté qui permet d'obtenir les meilleurs résultats.

Sur la base de l'étude comparative présentée ci-dessus, nous choisissons dans la suite de cette étude le modèle du CPM pour estimer les compacités des poudres cimentaires composées. En s'appuyant sur la mesure des distributions de taille et compacités de chacune des poudres dans le mélange, le modèle permet de prédire les compacités des ciments composés. Il permet d'optimiser la composition particulaire de façon à améliorer la compacité du système.

Le modèle des empilements compressibles peut être appliqué en s'appuyant sur les équations données brièvement par :

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

$$y = \min(y_i, i = 1, \dots, n)$$

Tel que :

$$y_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} [1 - \beta_i + b_{ij}\beta_i \left(1 - \frac{1}{\beta_j}\right)] x_{vj} - \sum_{i+1}^n [1 - a_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_j}] x_{vj}} \quad (3.6)$$

$$a_{ij} = \sqrt{1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1,02}} \quad b_{ij} = 1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1,5}$$

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{y_i}{\beta_i}}{\frac{1}{C} - \frac{1}{y_i}}$$

Avec : y est la compacité de la poudre composée, β_i est la compacité théorique de la poudre de classe i , d_i est le diamètre moyen en volume de la poudre de classe i , x_{vi} est la proportion volumique de la poudre de classe i , a_{ij} et b_{ij} sont les fonctions décrivant les interactions entre particules et C la compacité mesurée expérimentalement, K est l'indice de compaction de la méthode expérimentale de mesure.

3.3 Développement de protocole de mesure de compacité des poudres cimentaires

3.3.1 Démarche

Il est important de rappeler que la compacité est une propriété géométrique intrinsèque du système de particules et ne doit dépendre que de deux paramètres morphologiques, à savoir la distribution de taille et la forme des particules. Le développement d'un protocole de mesure de compacité des poudres cimentaires nécessite donc un contrôle des interactions colloïdales et de la réactivité des poudres.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Deux manières de mesurer les compacités des poudres expérimentalement existent : les méthodes de mesure à sec et les méthodes de mesure humide. Les méthodes de mesure à sec consistent à mesurer directement la compacité du matériau à travers la mesure de la teneur en vide (sans remplir les pores d'eau). Nous rappelons que ces méthodes ne peuvent pas être appliquées aux matériaux de taille inférieure à 100 μm à cause des forces électrostatiques qui entraînent une agglomération des particules [40,67].

Dans la suite, nous ne nous intéressons qu'aux méthodes de mesures humides. Plusieurs méthodes existent [9] [67-69]. Nous nous intéressons particulièrement aux méthodes de demande en eau française, de filtration et de consolidation par centrifugation. Nous visons à adapter ces méthodes aux poudres cimentaires tout en identifiant les limites de chaque méthode.

Nous contrôlons, dans un premier temps, les interactions colloïdales par l'optimisation du dosage de superplastifiant. Dans un deuxième temps, nous évaluons l'impact de la réactivité de la poudre sur la mesure de compacité et nous proposons des pistes pour la contrôler. Finalement, nous présentons le protocole final retenu, nous comparons les différentes méthodes et nous présentons nos résultats de compacité des poudres étudiées dans ce manuscrit.

3.3.2 Matériaux et méthodes

a. Matériaux

Le ciment 8, le filler calcaire 5.5 et le filler calcaire 8.5 ont été utilisés (Cf. Chapitre 2, section 2.4.1). Les distributions particulières de taille de ces poudres sont rappelées sur la Figure 3-6. Le superplastifiant utilisé est un Tempo 12 de Sika. C'est un superplastifiant commercial de type PCE. Le retardateur de prise utilisé dans ce travail est un sucrose de sigma Aldrich.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

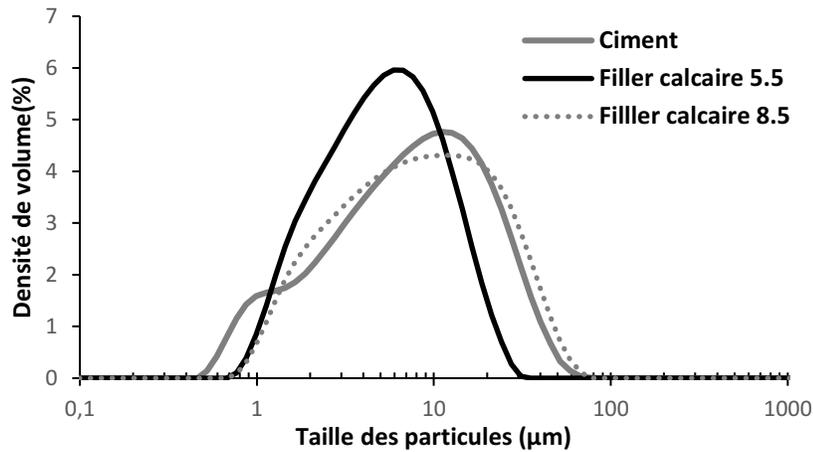


Figure 3-6. Distributions particulaires de taille des poudres utilisées pour l'optimisation des méthodes expérimentales de mesure de compacité

b. Protocole de préparation des pâtes

Sauf mention contraire, les échantillons de pâte de ciment ont été préparés à des fractions volumiques solides initiales constantes (i.e. fractions volumique solide de contact eau-ciment). Les pâtes ont été d'abord homogénéisées à la main, puis mélangées pendant 1 minute à l'aide d'un mélangeur Turbo test Rayneri VMI à 840 tr/min. Après 15 minutes, la quantité d'eau dans la pâte est ajustée selon la fraction volumique solide finale choisie et les échantillons sont à nouveau mélangés pendant 1 minute avec le malaxeur. Pour les pâtes adjuvantées, le PCE a été rajouté à la pâte 15 minutes après le premier contact eau-ciment.

Les pâtes inertes de filler calcaire ont été préparées en mélangeant la poudre de calcaire avec l'eau selon la fraction solide finale cible. Pour les pâtes adjuvantées, le PCE a été rajouté directement à la pâte au premier contact eau-poudre. Les pâtes ont été d'abord homogénéisées à la main, puis mélangées pendant 1 minute à l'aide d'un mélangeur Turbo test Rayneri VMI à 840 tr/min.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

c. Protocole de mesure de l'adsorption de PCE au TOC

Les pâtes de ciments avec PCE ont été préparées selon le protocole décrit précédemment. Le fluide interstitiel est extrait par la suite par centrifugation et analysé en utilisant un analyseur de Carbone organique total (TOC). Le protocole suivi est le même décrit dans [72]. Cette technique permet à la fois de mesurer la quantité du carbone inorganique (IC) et la quantité de carbone totale (TC). Le carbone organique total est obtenu par soustraction de la quantité du carbone inorganique à la quantité du carbone totale.

d. Méthode française de demande en eau

Cette méthode consiste à déterminer la quantité d'eau à mélanger avec la poudre cimentaire pour obtenir une consistance de pâte juste humide. À l'aide d'un malaxeur à mortier, décrit dans la norme NF EN 196-1, on mélange une masse M_p de poudre avec de l'eau et le cas échéant un superplastifiant. Par essais successifs, nous déterminons la quantité M_e d'eau pour laquelle le mélange obtenu a un aspect de « boulettes » de terre humide et l'addition d'un incrément d'eau fait passer ce mélange à l'état de pâte homogène [9,68]. La compacité ϕ_{max} de la poudre est donnée par la formule suivante :

$$\phi_{max} = \frac{m_p}{m_p + \rho_p m_E} \quad (3.7)$$

Où ρ_p est la densité de la poudre, alors que m_E et m_p sont les masses respectives d'eau et de poudre. L'indice de compaction de la méthode tel que défini par le modèle des empilements compressibles est de 6,7 [9]. Chaque mesure a été répétée trois fois. Ceci a permis de diminuer le temps de l'essai en s'approchant à la compacité du système au premier contact eau-poudre, et de diminuer ainsi le volume d'air entraîné durant la mesure. L'erreur de mesure déterminée ainsi est inférieure à 1%. Pourtant, il est nécessaire de souligner que le résultat dépend fortement de l'opérateur, puisque la détermination du seuil de transition à l'aspect de pâte homogène se fait à l'œil. Une approche alternative proposée par Kwan et Wong permet de quantifier cette transition par le suivi de l'énergie nécessaire au mélange. [67, 73]

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

e. Méthode de filtration

Cette méthode consiste à filtrer l'eau en excès dans une pâte en appliquant une pression au moyen d'un filtre-presse. Le dispositif est un cylindre d'une hauteur de 30 cm et d'un diamètre intérieur de 8 cm, fabriqué en acier inoxydable, auquel une pression est appliquée (Cf. Figure 3-7). Le filtre utilisé a des tailles de pores de $2\ \mu\text{m}$. Compte tenu de la taille des particules de ciment, et de leurs floculations dans la pâte, nous considérons que ce filtre permet effectivement de retenir les particules de ciment. La pâte du matériau est préparée à un rapport $M_{\text{Eau}}/M_{\text{Poudre}}$ donné, puis mise en place dans le cylindre du filtre-presse à une épaisseur d'environ 4 cm. Une pression constante P est appliquée. L'eau expulsée de la pâte sous pression est filtrée et récupérée. Dès que l'infiltration d'air dans le cake de la pâte commence, l'essai est arrêté, et nous considérons que la pâte est à sa fraction solide maximale pour cette pression. Nous notons que pour des raisons de sécurité, la pression appliquée dans le filtre presse ne peut dépasser 5 bars.

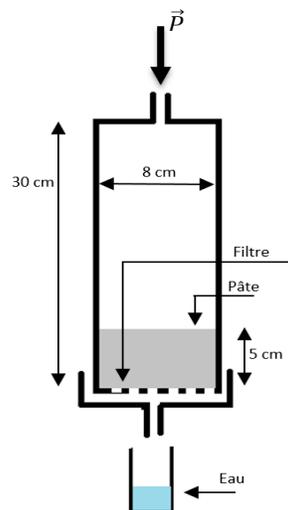


Figure 3-7. Représentation schématique de la méthode de filtration pour mesurer la compacité d'une poudre cimentaire

Dans le but d'évaluer la fraction solide de la pâte filtrée, la pâte consolidée est coupée en fines lamelles, puis chaque tranche est séchée à l'étuve à $105\ ^\circ\text{C}$ pendant 12 heures. Connaissant le

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

pois initial d'une tranche et son poids final, il est possible de déterminer la proportion d'eau dans le cake avant le séchage.

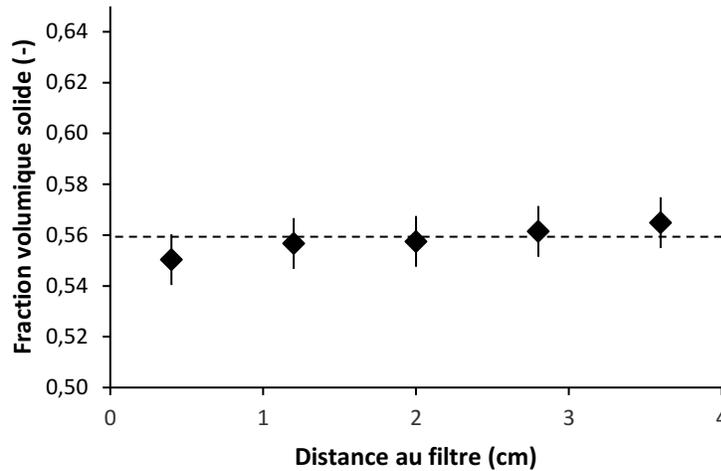


Figure 3-8. Compacité d'une pâte de ciment mesurée par essai de filtration, Homogénéité du Cake de la pâte compactée. La pression appliquée est 3 Bar.

La contrainte appliquée par le filtre presse est une contrainte uni-axiale. La pâte consolidée obtenue doit être nécessairement homogène et la fraction solide doit être forcément uniforme sur l'ensemble de sa hauteur. La Figure 3-8 représente une vérification de l'homogénéité de la compacité obtenue par filtration sur une poudre de ciment. Comme prévu, la fraction volumique solide est effectivement uniforme sur toute la hauteur de la pâte consolidée au vu de l'incertitude sur la mesure locale de la fraction volumique.

f. Méthode de centrifugation

Cette méthode consiste à consolider la pâte par centrifugation pour pouvoir se débarrasser de l'excès d'eau dans la pâte. La contrainte centrifuge est appliquée en utilisant une centrifugeuse Sigma 3-16PK équipée d'un rotor avec une vitesse maximale de 4500 tr/min pour le ciment et vitesses variables entre 700 tr/min et 4500 tr/min pour les poudres inertes. Des tubes centrifuges transparents coniques de diamètre de 28 mm et de volume de 50 ml sont utilisés. Tous les tubes ont été remplis avec la même quantité de résine époxy afin d'assurer un fond plat pour l'analyse

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

des données. La distance entre le centre de rotation et le fond plat des tubes est de 153 mm. Le système de centrifugation est illustré à la Figure 3-9. La pâte est préparée à un ratio $M_{\text{Eau}}/M_{\text{Poudre}}$ au choix, puis mise dans des tubes de centrifugation. Elle est centrifugée par la suite à l'accélération maximale atteinte par la machine. L'essai est arrêté toutes les heures et l'eau remontée à la surface est récupérée. Quand il n'est plus possible de récupérer de l'eau, nous considérons que l'équilibre est atteint, et nous arrêtons l'essai. Pour les mesures de compacité en présence du PCE, nous homogénéisons la pâte après chaque prise d'eau dans le but d'éliminer les effets de séparation de taille par centrifugation [74]. Cet effet de séparation est plus marqué en présence de superplastifiants en raison de leur pouvoir dispersant [75]. Par la suite, la pâte consolidée dans le tube est coupée en plusieurs lamelles et séchée à 105°C pendant 12 heures dans l'étuve afin de déterminer les fractions volumiques solides selon les tranches. Nous rappelons que, selon la position de la tranche dans le tube, sa distance au centre de la centrifugeuse n'est pas la même. Nous rappelons aussi que la pression de centrifugation dépend de la vitesse angulaire appliquée mais également de la distance du matériau au centre de la centrifugeuse. En effet, la pression appliquée sur une particule dans le système est égale au poids cumulé de l'ensemble des particules au-dessus de cette particule, elle est donnée par [76] :

$$P(z) = \sum_{i=z}^{i=H_{eq}} \Delta\rho * \phi_i * g(z_i) * z_i \quad (3.8)$$

Avec z_i est la hauteur de la tranche i des particules dans le tube, H_{eq} est la hauteur du matériau dans le tube à l'équilibre, $\Delta\rho$ est la différence entre la densité du liquide et du solide dans la pâte, ϕ_i est la fraction volumique solide dans la tranche i et $g(z)$ est l'accélération de centrifugation. L'accélération de centrifugation est donnée par l'équation suivante :

$$g(z) = \omega^2 R \left(1 - \frac{z}{R}\right) \quad (3.9)$$

Avec $g(z)$ la pesanteur de centrifugation à une hauteur z , ω la vitesse de rotation angulaire, z la distance au centre, et R la distance entre le fond du tube et le centre de la centrifugeuse.

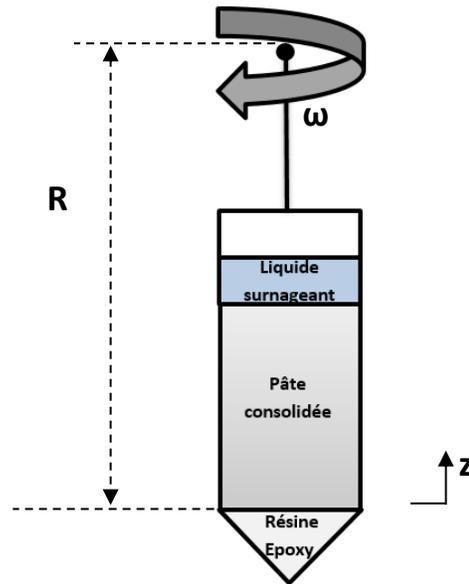


Figure 3-9. Représentation schématique du système de centrifugation

3.3.3 Résultats et discussion

a. Contrôle des interactions colloïdales

Nous rappelons que dans une suspension cimentaire, les interactions interparticulaires attractives de Van der Waals entraînent une floculation du système. Dans [9], les mesures de compacités sur les poudres cimentaires ont été réalisées en présence de superplastifiants. Afin d'évaluer l'effet de la floculation sur les mesures de compacité, nous étudions ici l'effet de l'ajout de superplastifiant sur les compacités mesurées.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

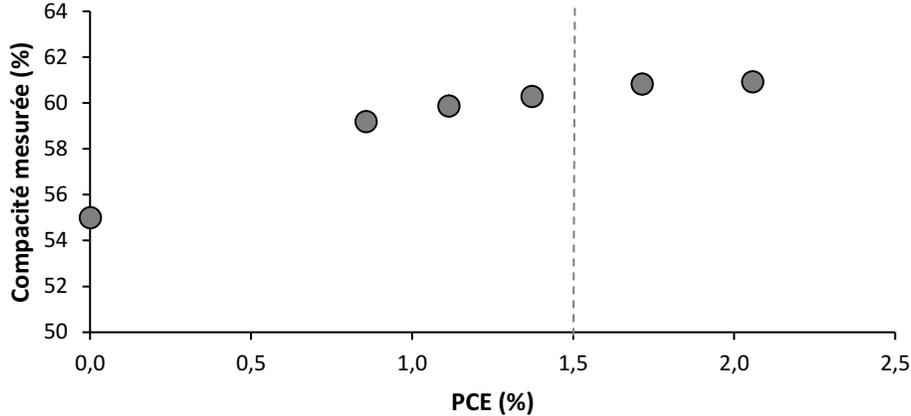


Figure 3-10. Effet de la concentration du Polycarboxylate ether sur la compacité mesurée d'une poudre de ciment. La ligne en pointillés désigne la limite de saturation en PCE pour la mesure de compacité.

La Figure 3-10 présente les résultats de la variation de la compacité mesurée de la poudre de ciment par la méthode de demande en eau en fonction du dosage en superplastifiant. Nous notons que la compacité mesurée augmente en fonction du dosage en PCE. Au-delà d'un dosage critique, l'ajout du PCE n'affecte plus la compacité mesurée. Ainsi, nous déterminons une concentration de PCE entre 1% et 2% par rapport à la masse du ciment permettant d'obtenir la valeur de compacité la plus élevée. Cette concentration est plus importante que la concentration de saturation à couverture totale de la surface en PCE mesurée par le TOC (Total organique carbone) qui est de l'ordre de 0,3% par rapport à la masse du ciment (Cf. Figure 3-11). En effet, contrairement à l'essai de mesure d'adsorption du PCE au TOC où le superplastifiant est rajouté en séquence différée (15 minutes après la nucléation des hydrates), le PCE dans l'essai de mesure de compacité est rajouté en séquence directe. Une partie du PCE peut être consommée par les hydrates. De la même façon, la concentration en superplastifiant nécessaire pour mesurer une compacité optimale pour les poudres de calcaire a été également déterminée, elle est de l'ordre de 1% par rapport à la masse de poudre. Nous mesurons ainsi des compacités de l'ordre de 60.9%, 65% et 65.5% respectivement pour les poudres de ciment 8, filler calcaire 5 et filler calcaire 8.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

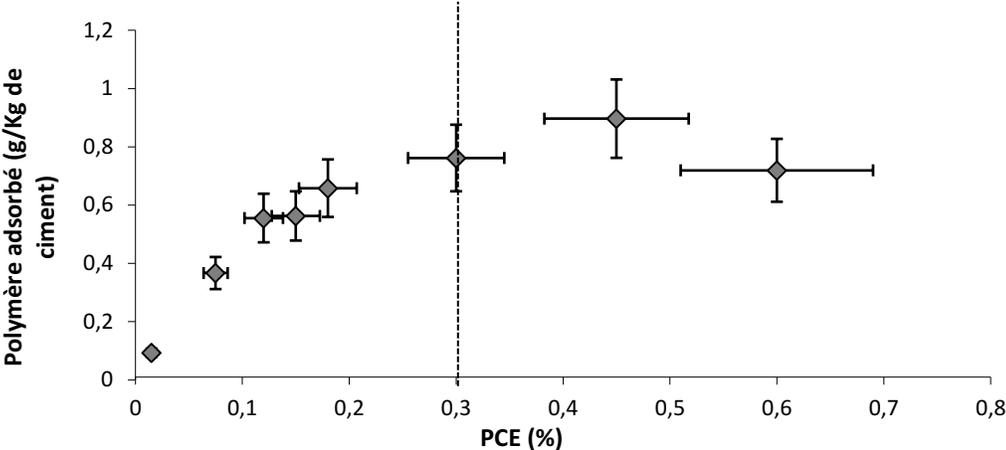
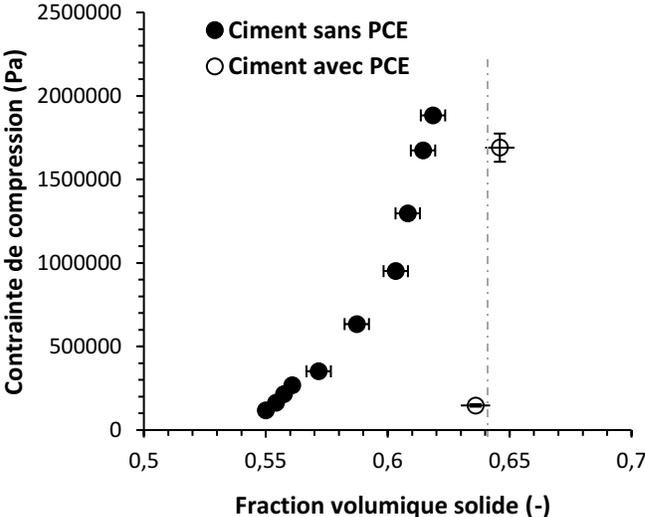


Figure 3-11. Isotherme d'adsorption du PCE utilisé sur la poudre de ciment 8, la ligne en pointillés désigne la limite de saturation en PCE mesurée au TOC. E/C=0,35. Pourcentage de PCE par rapport à la masse du ciment



Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

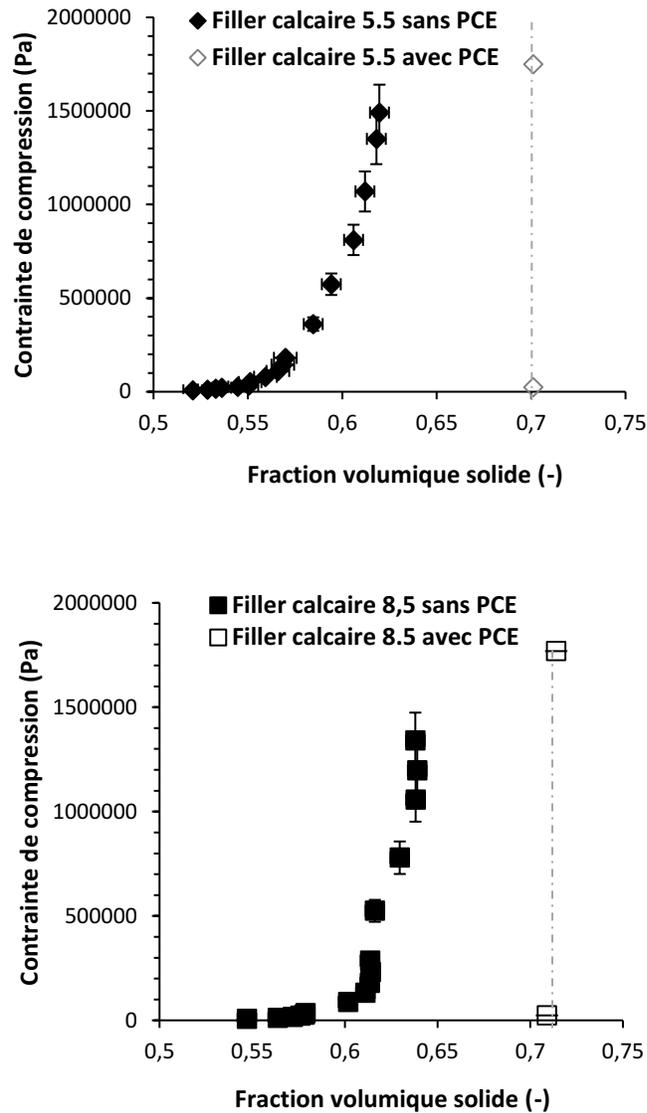


Figure 3-12. Effet de l'ajout de superplastifiants sur la compacité mesurée des poudres de ciment, filler calcaire 5.5 et filler calcaire 8.5 par méthode de centrifugation

La Figure 3-12 représente les résultats de mesure des fractions volumiques solides des pâtes consolidées par centrifugation pour les poudres de ciment, calcaire 5.5 et calcaire 8.5 en présence et en absence du PCE. Les mesures en présence de superplastifiants ont été faites aux mêmes concentrations de saturation déterminées par l'essai de demande en eau.

Pour les mesures sans superplastifiants, nous notons que les compacités mesurées dépendent de la contrainte de compression appliquée. Nous notons que plus la contrainte de compression

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

augmente, plus la pâte est consolidée. Nous notons également que les fractions solides obtenues à la même contrainte de compression pour les deux poudres de fillers calcaires sont remarquablement différentes (61,9% pour le calcaire 5.5 et 63.9% pour le calcaire 8.5), alors que la différence entre les compacités des deux poudres est seulement de 0,5% selon la méthode de demande en eau avec superplastifiants. Nous rappelons qu'en présence de superplastifiant, les interactions colloïdales sont faibles, et nous ne mesurons qu'une compacité qui dépend de la forme de distribution de taille, de la forme des particules et de l'énergie mise en jeu. Pour la méthode de centrifugation sans superplastifiants, les effets colloïdaux sont présents, et ils sont de plus en plus forts pour les poudres fines. Ceci suggère que les compacités mesurées pour les pâtes floculées par centrifugation dépendent de la taille des particules à cause des interactions colloïdales dans le système.

Pour les mesures de compacité en présence du PCE, nous remarquons que les compacités mesurées sur les pâtes en présence de superplastifiants sont supérieures à celles mesurées sur les pâtes floculées. Ceci peut être expliqué par deux effets. D'abord, l'effet défloculant des superplastifiants permet de diminuer le seuil d'écoulement de la pâte, ce qui rend sa consolidation plus facile [4]. Puis, contrairement à l'organisation des particules imposée par les floccs dans les pâtes floculées, les particules dans les pâtes défloculées sont plus libres de se déplacer et de s'organiser selon un ordre permettant de maximiser la compacité du système.

Finalement, nous notons que dans le cas d'une pâte défloculée, la compacité mesurée est indépendante de la contrainte de compression appliquée (sur la gamme des contraintes de compression étudiée ici). Nous estimons que, fondamentalement, introduire les superplastifiants dans un système induit une modification du réseau microstructural et déclenche un régime où la pâte atteint toujours sa compacité maximale de façon similaire à l'équilibre même à des faibles contraintes de compression (quelques bars). Ainsi, le protocole de mesure avec superplastifiants est le protocole le plus adapté pour la mesure de la compacité d'une poudre cimentaire consolidée par centrifugation. Nous mesurons ainsi des compacités de l'ordre de 64.5%, 70% et 71.4% respectivement pour les poudres de ciment 8, filler calcaire 5 et filler calcaire 8.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Nous notons que pour la méthode de filtration, il était impossible d'effectuer une mesure de compacité en présence de superplastifiants. En effet, en présence de superplastifiants, lorsqu'une pression est appliquée sur la pâte, une couche de pâte compacte bloque les pores du filtre. Ceci empêche le passage d'eau et rend impossible la réalisation de l'essai.

b. Contrôle de la réactivité

Effet des retardateurs de prise

Dans la section 3.2, la distribution de taille des particules ainsi que leurs formes ont été identifiées à partir de la littérature comme les paramètres qui dictent la compacité d'un système de poudre. La poudre de ciment, quant à elle, rajoute un degré de complexité au problème en raison de sa réactivité. La pâte cimentaire étant réactive, des C-S-H peuvent précipiter à la surface des particules au contact avec l'eau en créant ainsi un réseau de particules liées par des ponts solides [6]. De façon similaire à l'effet du réseau de floculation [4], nous estimons que le réseau de nucléation peut résister à la consolidation de la pâte. Nous rappelons que la formation de ce réseau dépend du temps (Cf. Chapitre 1). Ainsi, plus la méthode de mesure de compacité prend du temps plus l'impact de la nucléation des ponts C-S-H risque d'être élevé.

Dans la suite, nous évaluons l'effet de l'hydratation d'une pâte de ciment sur la compacité de la poudre mesurée expérimentalement par centrifugation.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

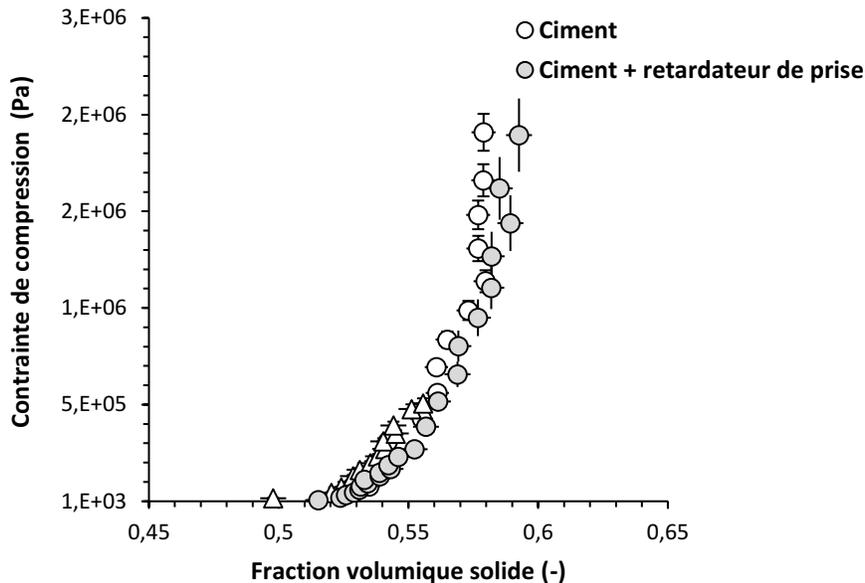


Figure 3-13. Effet de l'hydratation du ciment sur la compacité mesurée par méthode de centrifugation. Courbe de compressibilité de ciment par centrifugation en absence et en présence d'un retardateur de prise (4% de sucre par masse de poudre)

La Figure 3-13 représente une comparaison entre les compacités mesurées sur une poudre de ciment sans superplastifiant en présence et en absence d'un retardateur de prise (4% de sucre par rapport à la masse de poudre). D'après la littérature, le sucre retarde l'hydratation du système et la formation du réseau de structuration par ponts C-S-H [77-79]. Nous remarquons que nous obtenons des valeurs de compacité assez proches pour les pâtes de ciment en présence et en absence de retardateur de prise. Ceci suggère que la nucléation des ponts de C-S-H a un effet négligeable sur les compacités des poudres réactives mesurées sur la durée typique de cet essai.

Effet de la fraction solide de contact entre eau et ciment

Au contact du ciment avec l'eau, des hydrates précipitent et peuvent engendrer une modification de la forme des particules. Nous soulignons en particulier la formation d'ettringite pendant les premières minutes. Le taux de formation ainsi que la forme de l'ettringite sont affectés, entre autres, par la chimie de la poudre de ciment [80] et par la présence de superplastifiants dans le

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

système [81-83]. Les travaux de Sara Mantellato [84] ont montré que la variation de la fraction solide au contact entre ciment et eau influence la formation de l'ettringite.

Nous visons à illustrer à partir de nos mesures de compacités sur des pâtes de ciment standard les conséquences de la variation de la quantité initiale d'eau de mise en contact avec une poudre de ciment sur la compacité de la poudre dans la pâte. Ainsi, plusieurs échantillons de pâte de ciment ont été préparés à différentes fractions volumiques solides finales. La totalité de la quantité d'eau dans la pâte a été rajoutée au premier contact eau-ciment.

Nous visons à comparer les résultats obtenus sur les pâtes de ciment réactif avec les résultats obtenus sur des pâtes inertes. Deux pâtes de filler calcaire 8,5 ont été préparées à différentes fractions volumiques solides finales.

Par la suite, les compacités des différentes pâtes ont été évaluées. Les méthodes adoptées pour cette mesure sont la centrifugation et la filtration puisque que ce sont ces méthodes-ci qui permettent de contrôler le protocole de la préparation de la pâte. Les pâtes de ciment étudiées ne sont pas adjuvantées.

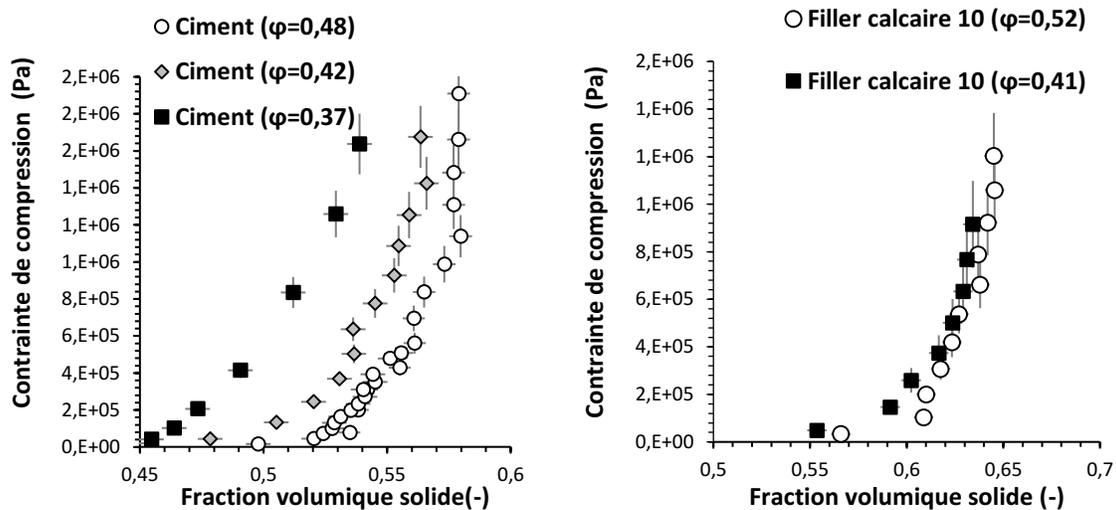


Figure 3-14. Courbe de compressibilité des (a) suspensions de ciment et des (a) suspensions des fillers calcaires préparées à différentes fractions volumiques solides.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

La Figure 3-14-a représente les courbes de compressibilité des pâtes de ciment préparées à différentes fractions volumiques solides initiales. Nous remarquons que la compressibilité de la pâte cimentaire est très dépendante de la fraction volumique solide durant la préparation. Plus la fraction volumique solide augmente, plus la suspension est compressible (Ici, fraction volumique solide initiale=fraction volumique solide finale). Nous soulignons par ailleurs que le temps de centrifugation pour toutes les pâtes a été adapté selon leurs fractions volumiques solides pour atteindre l'équilibre. Des constatations similaires ont été reportées dans [85]. Les auteurs ont expliqué le résultat obtenu par des changements de la microstructure du système causés par la dépendance de la forme des floccs à la fraction solide dans la pâte. La Figure 3-14-b montre les courbes de compressibilité obtenues sur des pâtes de filler calcaire préparées à différentes fractions volumiques solides. Sur la poudre inerte de filler calcaire, la variation de la fraction solide n'a clairement pas d'effet sur la compressibilité du matériau. Ceci suggère que la modification de la fraction volumique n'induit pas un changement de la microstructure du système. La variation du comportement à la compressibilité notée sur les pâtes de ciment est donc liée à un changement de la réactivité du matériau. Bien que la quantité d'hydrates soit faible dans les premières dizaines de minutes après le contact eau-ciment, la précipitation des étringites dépend particulièrement de la quantité d'eau disponible dans la pâte durant cette période. Leur taille et /ou forme peuvent changer en affectant ainsi la morphologie des particules.

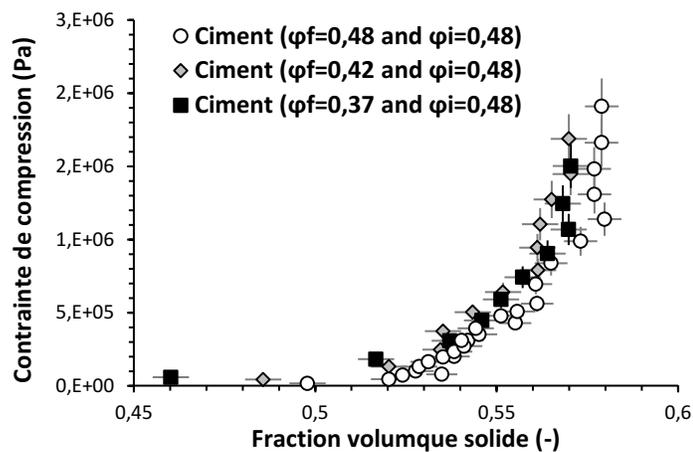


Figure 3-15. Courbe de compressibilité des suspensions de ciment préparées à une fraction solide initiale constante et différentes fractions volumiques solides finales

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Pour vérifier cette hypothèse nous déterminons les courbes de compressibilité pour des pâtes de ciments préparées à une fraction volumique solide initiale constante et à une fraction volumique solide finale variable. Les résultats sont représentés sur la Figure 3-15. Ici, nous obtenons des courbes de compressibilité mesurées similaires pour toutes les pâtes de ciment quel que soit leur fraction volumique solide finale. Ceci suggère que la modification de la forme des particules par la réaction d'hydratation est pilotée par la fraction solide initiale.

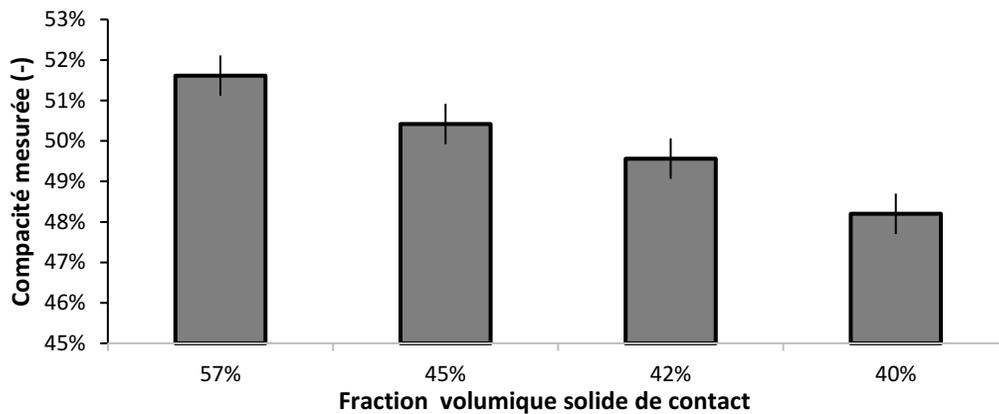


Figure 3-16. Compacités mesurées par méthode de filtration sur des pâtes de ciments préparées à des fractions volumiques solides initiales variables et à la même fraction volumique solide finale

Les variations des compacités des pâtes de ciment mesurées par méthode de filtration, tout en modifiant la fraction solide initiale dans la pâte et en gardant la fraction volumique finale constante, sont présentées sur la Figure 3-16. De façon similaire aux essais de compressibilité par centrifugation, nous notons que plus la fraction volumique solide initiale augmente plus les compacités mesurées sont importantes.

Ces résultats permettent de soutenir l'hypothèse de l'effet de la précipitation des cristaux d'ettringites sur la compacité mesurée de ciment. La fraction volumique solide de la pâte est un facteur principal qui capture cette dépendance.

3.3.4 Protocole retenu et caractérisation de la compacité des poudres étudiées

Nous avons utilisé trois méthodes de mesure de compacité pour étudier l'impact des interactions interparticulaires et la réactivité de la poudre sur les compacités expérimentales mesurées.

Nous avons montré qu'il est indispensable de défloculer la poudre par ajout de superplastifiants afin d'éliminer l'effet des interactions colloïdales dans l'eau. Une série de mesures successives avec différents dosages de PCE a permis de déterminer le dosage de saturation en PCE à utiliser. Par ailleurs, nos résultats ont montré que la nucléation des ponts C-S-H influence faiblement la compacité de la poudre dans la pâte fraîche. Finalement, nous avons suggéré que la précipitation des premiers hydrates tels que les cristaux d'ettringites affectent la forme des particules et cause une modification de la compacité du système. Cette modification dépend de la fraction volumique solide initiale. Il devient nécessaire alors de contrôler le protocole de préparation de la pâte pour imposer cette fraction.

La méthode de demande en eau est une méthode facile à appliquer, rapide et répétable. Cependant, le protocole de préparation de la pâte est imposé par la méthode elle-même. En outre, nous rappelons que cette méthode dépend de l'opérateur.

La méthode de centrifugation permet de contrôler le protocole de préparation de la pâte. Elle est indépendante de l'opérateur et permet d'atteindre des contraintes de tassement assez élevées. Cependant, c'est une méthode longue à appliquer et il est nécessaire d'homogénéiser la pâte dans le tube afin d'éviter la séparation des particules selon leurs tailles et densités en présence des PCE.

Bien qu'elle soit rapide et permet de contrôler le protocole de préparation de la pâte, la méthode de filtration est une méthode que nous ne recommandons pas. Les contraintes atteintes pour le tassement sont faibles. Elles ne permettent pas d'atteindre des indices de compaction élevés. De plus, la méthode ne permet pas d'effectuer la mesure sur une pâte en présence de PCE, ce qui est indispensable pour éliminer les effets colloïdaux.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Dans la suite, nous montrons qu'il est suffisant de se baser sur les indices de compaction des méthodes pour pouvoir convertir les valeurs de compacités expérimentales d'une méthode à l'autre. A partir du modèle des empilements compressibles, et de l'indice de compaction de la méthode de demande en eau qui est connu de la littérature [9], nous avons estimé l'indice de compaction pour la méthode de centrifugation. La compacité de la poudre de ciment mesurée par centrifugation a été évaluée sur une pâte avec un ratio de contact eau/ciment de 0,25. Les indices de compaction sont de 6,7 et 17 respectivement pour les méthodes de demande en eau et de centrifugation

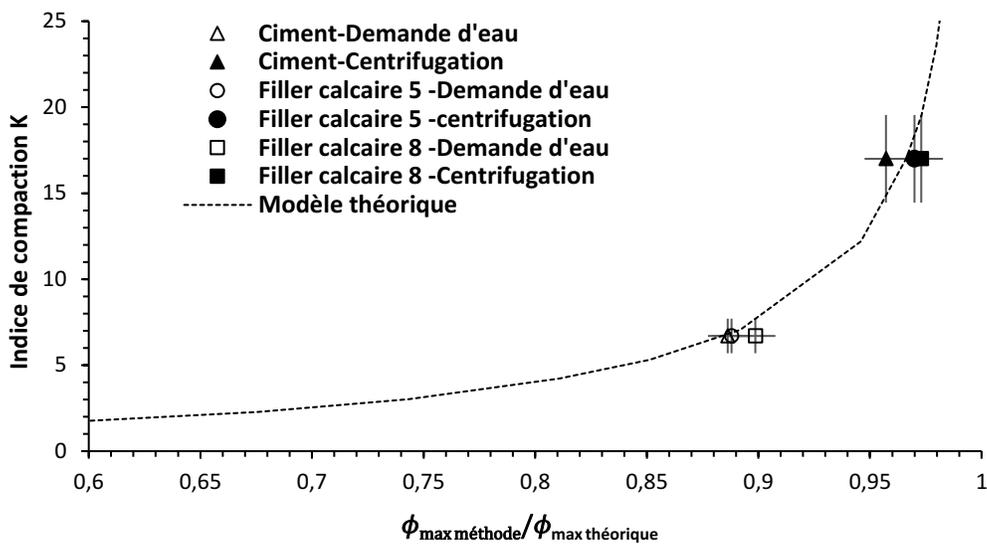


Figure 3-17. Correspondance entre les compacités mesurées par essai de demande en eau française en présence de PCE et l'essai de centrifugation avec PCE pour 3 différentes poudres cimentaires

La Figure 3-17 représente les variations de l'indice de compaction selon les méthodes de mesure en fonction du rapport entre la compacité du matériau obtenue par chaque méthode et sa compacité théorique. Elle montre que les rapports obtenus correspondent effectivement aux ratios calculés en utilisant l'indice de compaction déterminé.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Dans la suite de ce travail, la méthode de demande en eau française (optimisée- PCE à saturation) est choisie pour évaluer les compacités des poudres cimentaires.

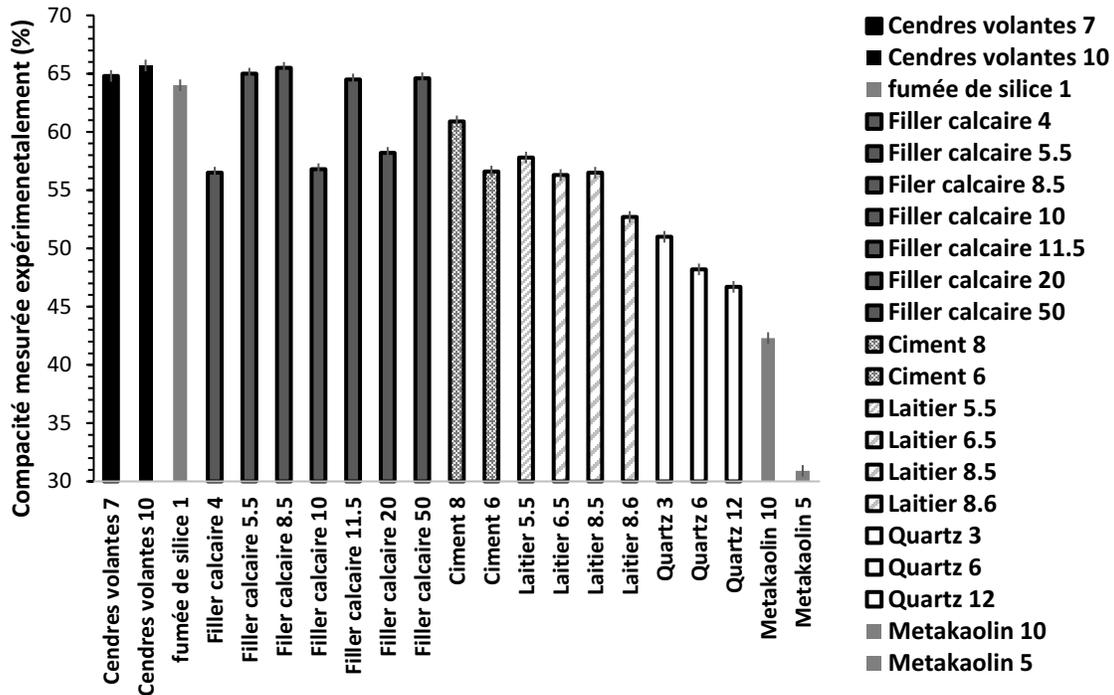


Figure 3-18. Compacités des poudres simples mesurées à la méthode de demande en eau française (PCE à saturation)

La Figure 3-18 représente les compacités mesurées pour les poudres simples par la méthode de demande en eau. Pour les matériaux étudiés, nous mesurons des compacités des poudres variant entre 30% et 66%.

Les cendres volantes ont les compacités les plus élevées de l'ordre de 65%, suivies par la fumée de silice qui a une compacité avoisinante 64%. Les fillers calcaires viennent en troisième position. Ils ont des compacités variables entre 56% et 66%. Nous notons que les cendres volantes, la fumée de silice et les fillers calcaires ont des compacités plus élevées que les poudres de ciment qui ont des compacités entre 56% et 60%. Ceci permet d'expliquer l'impact positif de la substitution partielle du ciment par ces poudres sur la rhéologie noté dans la littérature [31,86]. Les poudres

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

de métakaolin, de laitier et de quartz ont des compacités plus faibles que celle du ciment variant entre 44% et 57%. Ceci peut expliquer l'impact négatif de la substitution partielle de la poudre de ciment par ces poudres sur la rhéologie qu'on note généralement dans la littérature [16]. Cependant, il convient de garder à l'esprit que, comme précisé à la section 3.2, la substitution partielle du ciment par une poudre minérale d'une compacité inférieure n'implique pas forcément la détérioration de la compacité de la poudre composée.

Dans le but d'interpréter les valeurs des compacités obtenues pour les poudres étudiées. Il est nécessaire de corréliser ces résultats aux paramètres de forme et de polydispersité des poudres. Pour ceci, nous caractérisons dans la suite les formes de nos particules.

3.4 Caractérisation de la forme des poudres par imagerie

3.4.1 Matériaux et protocoles

Des poudres de ciment, laitier, filler calcaire, fumée de silice, cendres volantes, quartz et métakaolin ont été utilisées dans cette partie. Les images des particules obtenues par microscopie à balayage électronique (MEB) ont été acquises après une étape préalable de dispersion à sec des particules sur une plaque en carbone en utilisant l'appareil Clemex powder disperser. Les images MEB ont été analysées par la suite en utilisant le logiciel de traitement d'image ImageJ. Il est essentiel de vérifier que toutes les particules sont bien dispersées et de supprimer les floccs résistants à la dispersion avant de mesurer les paramètres de formes sur les images MEB.

3.4.2 Résultats et analyses

La Figure 3-19 représente des exemples d'images MEB obtenues pour les poudres cimentaires étudiées. A première vue, nous constatons que la fumée de silice a une forme de particule

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

sphérique. Les cendres volantes et les fillers calcaires ont des formes qui s'approchent de la sphéricité. Tandis que les autres poudres ont des formes plus quadrangulaires avec des élongations variables.

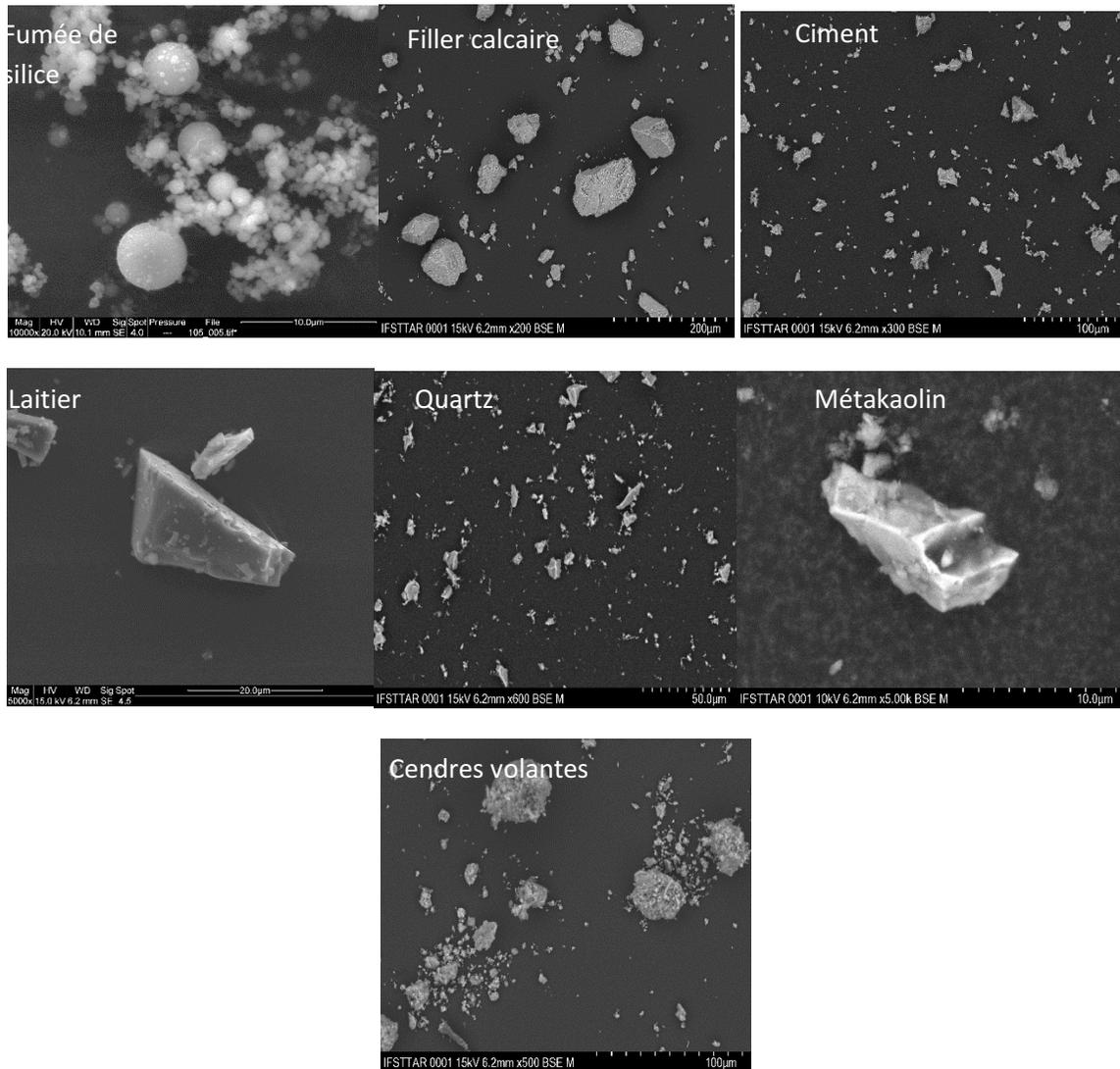


Figure 3-19. Images MEB des particules : a) fumée de silice, b) filler calcaire 8.5, c) Ciment 8 d) Laitier 8.6, e) quartz 12 et f) Métakaolin g) Cendre volantes non sphériques

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'estimation du paramètre de forme « l'élongation » des particules. Pour rappel, L'élongation est définie comme étant le ratio entre la dimension la plus grande et la dimension la plus petite de la particule.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Le calcul de l'élongation sur un nombre croissant de particules choisies de façon arbitraire montre que l'analyse de forme sur quelques dizaines de particules est suffisante pour représenter l'ensemble de la poudre. Ces résultats ont été obtenus sur les poudres de ciment 8 et de calcaire 5 comme le montre la Figure 3-20.

La Figure 3-21 représente les variations de l'élongation en fonction de la taille des particules pour les poudres de ciment 8 et de calcaire 20. Quinze à cinquante particules ont été analysées pour chaque classe. La figure montre que l'élongation ne dépend pas de la taille des particules, ce qui justifie qu'un nombre faible des particules peut être effectivement représentatif de la forme des particules dans la poudre. En outre, ce résultat confirme *a posteriori* l'hypothèse que la compacité de chacune des classes granulaires des poudres cimentaires comme définies dans le CPM [9] est indépendante de la taille de la classe elle-même.

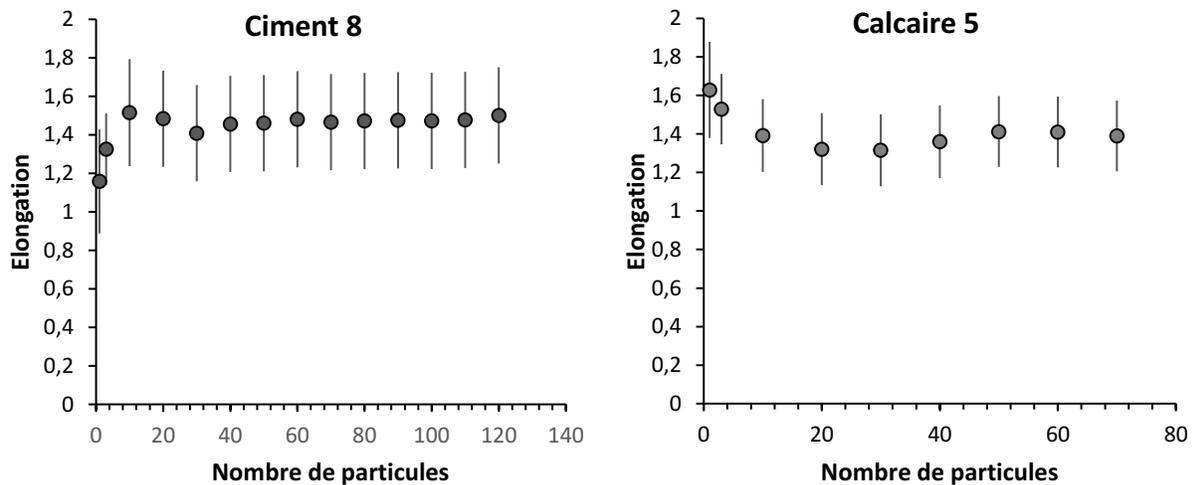


Figure 3-20. Elongation mesurée en fonction du nombre des particules prises en compte dans la mesure

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

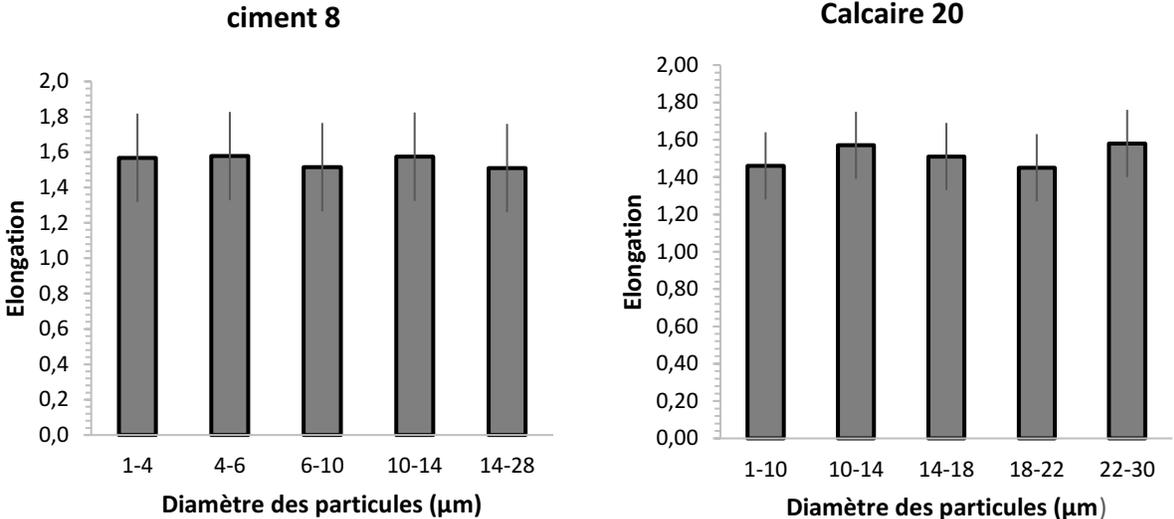


Figure 3-21. Dépendance de l'élongation des particules à la taille des poudres

La Figure 3-22 représente les valeurs de l'élongation mesurées pour les poudres étudiées ici. Nous mesurons des valeurs d'élongation variant entre 1 pour les particules sphériques et 2 pour le métakaolin.

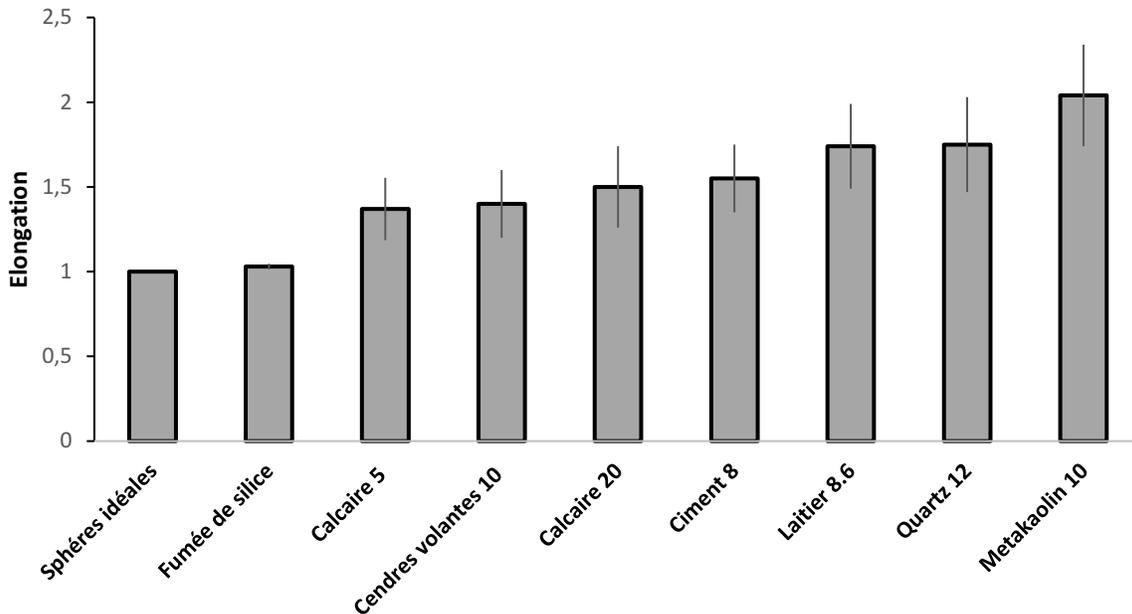


Figure 3-22. Elongations des poudres cimentaires étudiées

3.5 Confrontation du modèle théorique pour la compacité aux méthodes expérimentales et estimation de la forme des particules

3.5.1 Comparaison des résultats de compacité expérimentaux aux résultats prédits par le CPM

Nous avons présenté dans les sections 3.2 et 3.3 les différentes méthodes d'évaluation des compacités qu'elles soient estimées par méthodes expérimentales ou par des modèles théoriques. Dans cette partie, notre objectif est de valider les résultats de modélisation théorique en les confrontant aux résultats expérimentaux. Nous nous focalisons particulièrement sur le modèle des empilements compressibles. Dans [9], il a été prouvé que ce modèle permet d'estimer les compacités expérimentales des poudres cimentaires binaires. Ici, nous validons ce modèle sur les poudres de ciments binaires et ternaires étudiées. Nous comparons les résultats obtenus sur

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

différents mélanges de poudres cimentaires aux résultats obtenus expérimentalement par la méthode de demande en eau française.

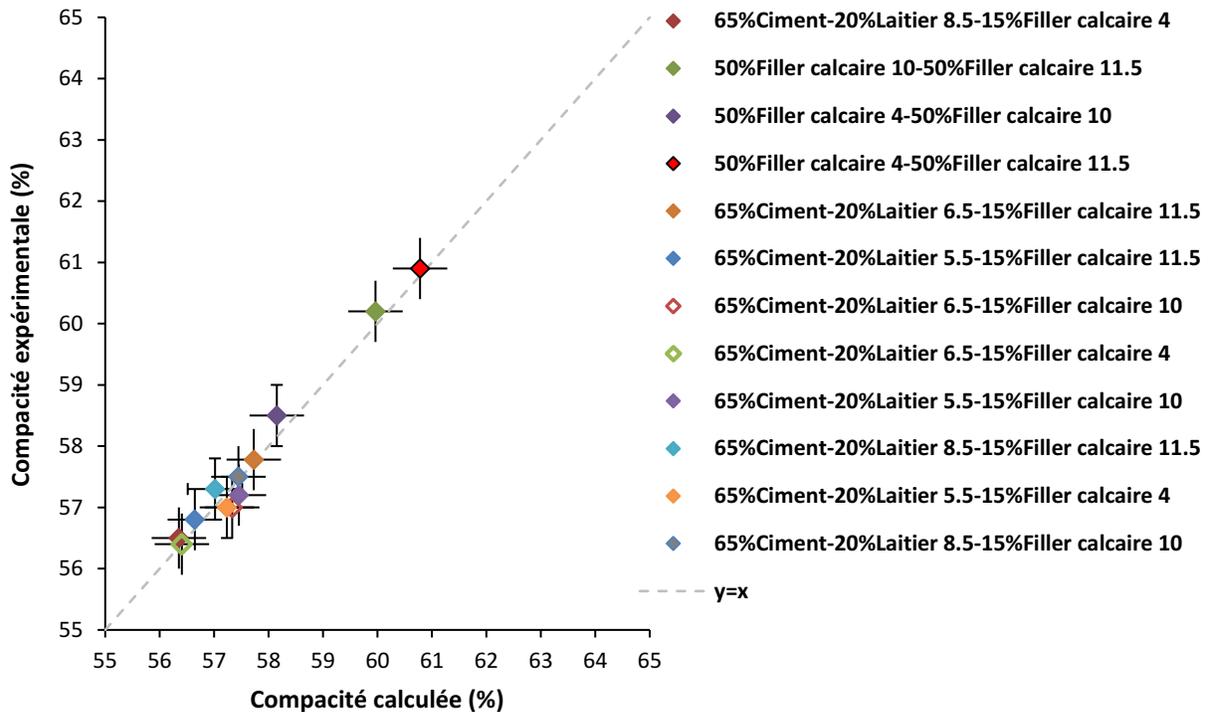


Figure 3-23. Comparaison entre les compacités mesurées par la méthode de demande en eau et les compacités calculées sur des poudres cimentaires composées (indice de compaction 6,7). Le ciment utilisé est le ciment 6

La Figure 3-23 représente les résultats obtenus par application du modèle des empilements compressibles sur les poudres utilisées. Elle montre qu'en appliquant le modèle des empilements compressibles sur des poudres cimentaires ternaires, nous arrivons à estimer correctement leurs compacités expérimentales. Ceci permet de prédire et d'optimiser les compacités de ces systèmes. Le résultat de la Figure 3-23 permet de conclure que le modèle des empilements compressibles est bien adapté aux poudres cimentaires évaluées dans cette étude.

3.5.2 Corrélation de la compacité d'une poudre à la forme des particules

Dans cette partie, nous visons à corréler les compacités mesurées expérimentalement des poudres à leurs paramètres de forme et de polydispersité.

Pour des systèmes monodisperses, la compacité de la poudre ne dépend que de la forme des particules. Elle constitue un indicateur direct de leur forme. Ainsi, l'estimation des compacités des classes granulaires d'une poudre polydisperse telles que décrites par Sedran dans [9] offre effectivement un moyen de décorrélérer l'influence de la polydispersité et la forme des particules sur la compacité. Nous notons que la compacité d'une classe granulaire est la compacité des particules de la poudre sur une tranche de taille qui permet de la considérer comme monodisperse. Dans [9], il a été considéré que la compacité d'une classe granulaire pour une poudre est la même indépendamment de la tranche de taille choisie. Ceci revient à dire que la compacité de classe granulaire d'une poudre est sa compacité pour le cas fictif où elle est monodisperse. C'est un paramètre qui ne doit dépendre que de la forme des particules. En s'appuyant sur les caractérisations expérimentales de la taille et de la compacité des poudres simples, le modèle des empilements compressibles (Eq.3.6) a été utilisé dans le but d'estimer les compacités virtuelles des classes granulaires des poudres simples (β).

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

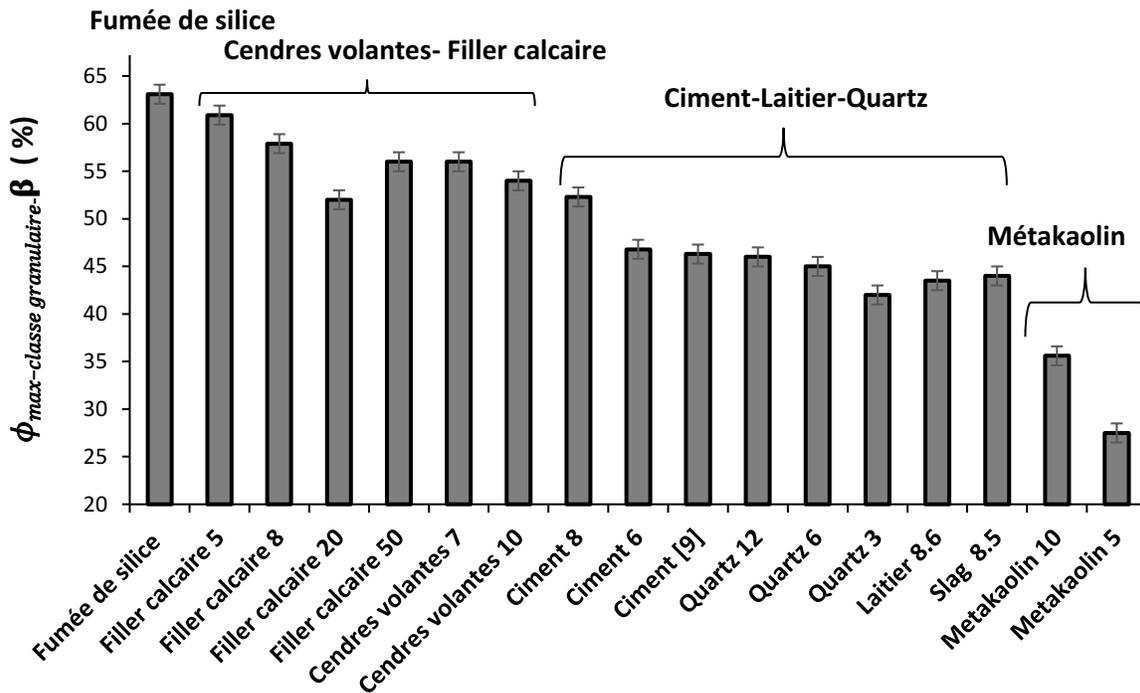


Figure 3-24. Compacités granulaires calculées pour les poudres cimentaires simples

La Figure 3-24 représente les valeurs du paramètre β pour les différentes poudres simples qui peuvent être présentes dans des matériaux cimentaires. Nous obtenons des valeurs de compacité de classe granulaire (β) variant entre 25% et 64%.

Nous analysons les résultats obtenus à la lumière des résultats de l'imagerie représentés sur la Figure 3-19. Quatre familles de poudres ont été identifiées. La poudre de fumée de silice quasi-monodisperse avec la valeur de compacité la plus élevée de l'ordre de 63%. Cette valeur s'approche de la compacité des systèmes monodisperses sphériques. La deuxième famille englobe les poudres de filler calcaire et de cendres volantes. Leurs compacités varient entre 54% et 61%. Ces particules ont une forme globale qui s'approche de la sphéricité. Pour les fillers calcaires, nous distinguons deux familles de poudres. Des poudres avec des compacités faibles (filler calcaire 20) et d'autres avec des compacités plus élevées. Ceci peut être lié au processus de production de la poudre causant ainsi une modification de leurs formes et de leurs compacités.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

La troisième famille englobe les ciments, les laitiers et les quartz ayant des compacités de classes granulaires entre 42% et 52%. Finalement, nous distinguons une dernière famille, celle des métakaolins, qui représentent les compacités les plus basses en raison de leurs formes allongées et aplaties. Leur compacité de classe granulaire ne dépasse pas les 36%.

La Figure 3-25 représente les variations de la compacité granulaire en fonction de l'élongation des particules déterminées par imagerie pour des poudres de ciment, laitier, filler calcaire, cendres volantes, fumée de silice, quartz et métakaolin. Elle montre que la compacité de classe granulaire (i.e. Compacité de la poudre indépendamment de sa polydispersité) de ces poudres est effectivement un résultat direct de leur forme de particules. Elle est corrélée à l'élongation des particules. Moins les particules sont allongées, plus leur compacité de classe granulaire est importante. Ce résultat est cohérent avec les résultats notés dans [87] sur des fibres monodisperses, où il a été déclaré que la compacité est proportionnelle à l'inverse de l'élongation. Ici, nous retrouvons le même résultat avec un ratio de proportionnalité $C_f=70$ contre 5,4 pour les fibres [87].

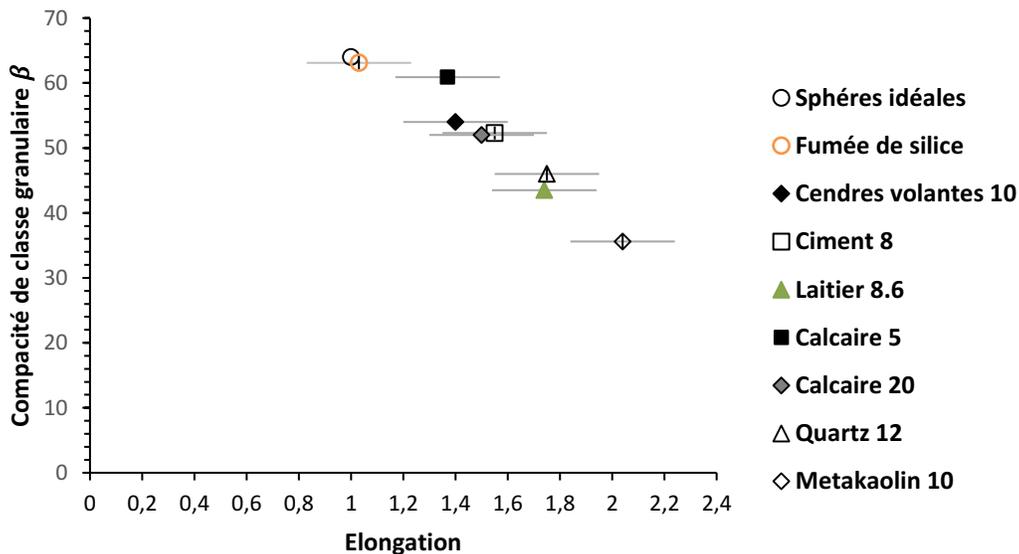


Figure 3-25. Dépendance de la compacité de classes granulaire β à l'élongation des particules

3.5.3 Estimation de la forme des particules à partir d'une mesure de compacité et de distribution de taille

Nous avons montré dans la partie 3.5.2 que la compacité de classe granulaire d'une poudre permet de décrire sa forme des particules.

Dans cette partie, nous proposons un moyen pour estimer plus facilement la forme des particules d'une poudre en estimant sa compacité de la classe granulaire β tout en se basant sur une mesure simple de sa compacité et sa polydispersité notée n . Nous suggérons une loi empirique qui permettra d'estimer ce paramètre sans autant passer par le modèle des empilements compressibles qui est plus compliqué à appliquer.

Nous faisons l'hypothèse que la compacité d'une poudre peut être écrite sous la forme du produit de 2 fonctions indépendantes. :

$$\phi_{max-poudre} = f(\beta) * g(n) \quad (3.10)$$

β est la compacité de la classe granulaire du matériau et $n = \frac{d_{90}}{d_{10}}$ est la polydispersité de la poudre.

Pour des systèmes monodisperses, $n = \frac{d_{90}}{d_{10}} = 1$, et $\phi_{max-poudre} = \beta = \phi_{max-classe\ granulaire}$,

d'où f est la fonction identité : $y = x$, et $g(1) = 1$. Ainsi, on note:

$$\phi_{max-poudre} = \beta * g(n), \text{ Avec } g(x) = x^\alpha$$

Par méthode de moindre carré, α est identifié à partir de nos résultats expérimentaux comme égal à 0,053.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

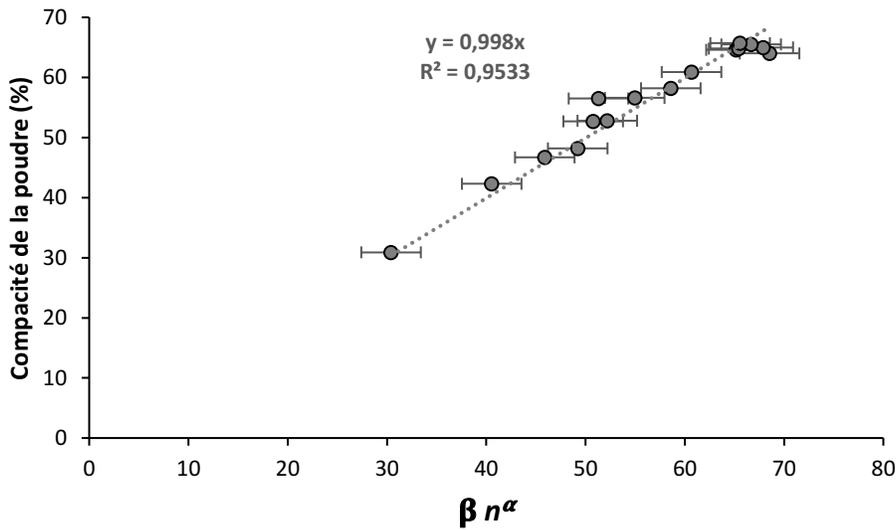


Figure 3-26. Corrélation des compacités mesurées par la méthode de demande en eau pour les poudres simples aux paramètres de forme β et polydispersité n de la poudre. $\alpha = 0,053$. Les points représentent les poudres de fumée de silice, fillers calcaires, cendres volantes, ciment, laitier, quartz et métakaolins étudiées.

La Figure 3-26 représente les variations des compacités mesurées expérimentalement des poudres simples des ciments 6 et 8, des laitiers 8,5 et 8,6, des fillers calcaires 5, 8, 20 et 50, des quartz 3,6 et 12, des métakaolins 5 et 10, des cendres volantes 7 et 10 et de la fumée de silice 1, en fonction de la forme et polydispersité des poudres. Nous obtenons une courbe maîtresse englobant toutes les poudres qui confirme que nos paramètres β et n décrivent correctement la forme et la polydispersité des poudres. Cette courbe fournit un moyen d'estimer la forme d'une poudre à partir de mesures simples de sa compacité et sa distribution de taille

3.5.4 Application : production de poudres à compacité constante et tailles variables

Cette section constitue une application du modèle des empilements compressibles aux poudres cimentaires. Notre objectif spécifique est de produire des poudres de quartz ayant les mêmes compacités et des tailles différentes.

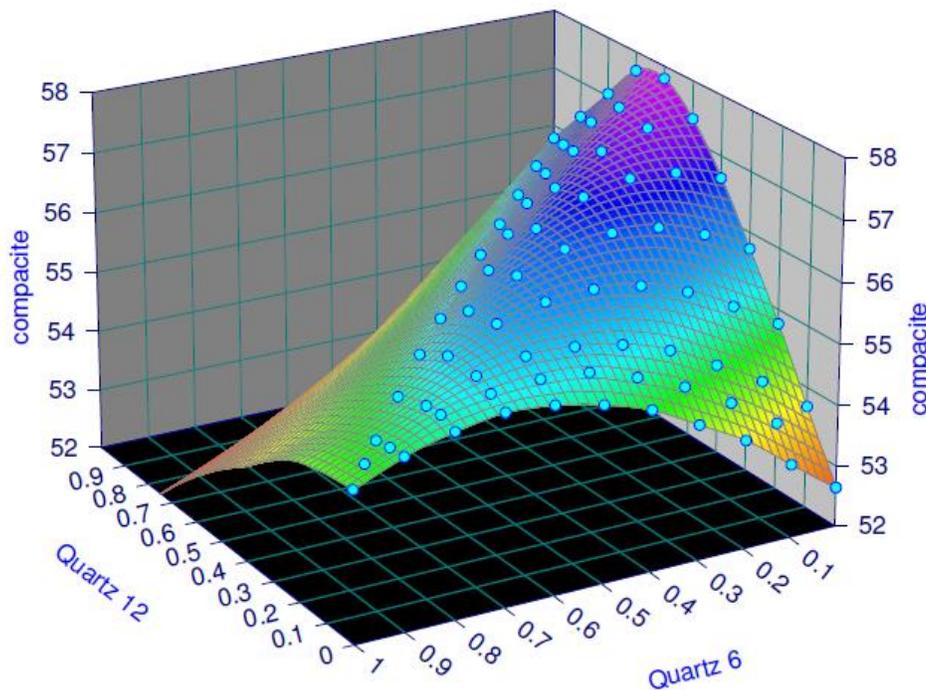


Figure 3-27. Compacités théoriques des mélanges ternaires de poudres de quartz 3,6 et 12 selon différentes proportions en volume.

La Figure 3-27 présente les compacités théoriques calculées par le modèle des empilements compressibles des différents mélanges de quartz avec les différentes proportions possibles pour les 3 poudres. Selon les pourcentages de chaque poudre de quartz, les compacités théoriques de la poudre composée varient entre 52% et 58%.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

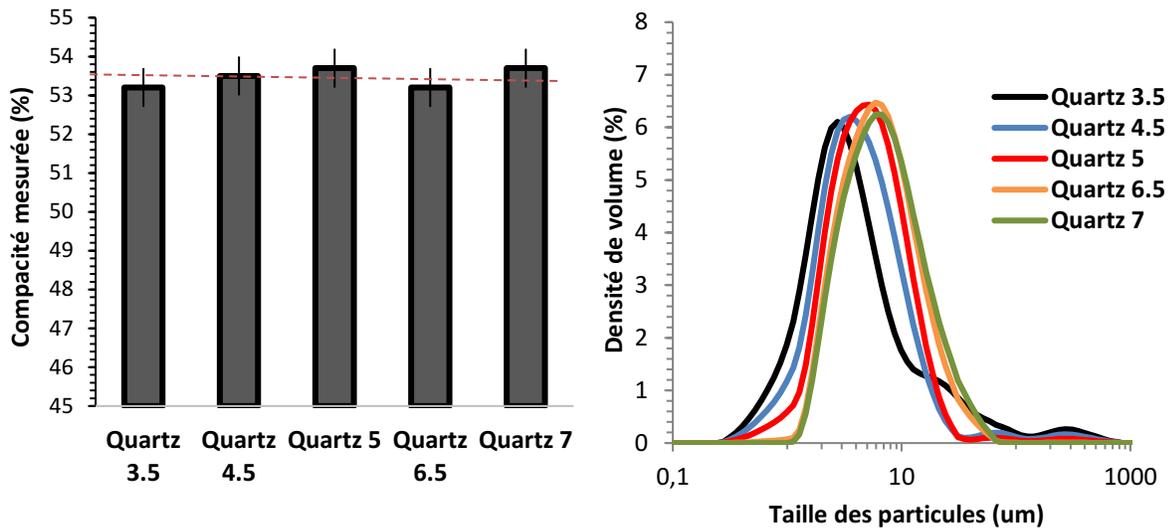


Figure 3-28. Compacités expérimentales et distributions particulières de tailles des Poudres de quartz recomposées par le CPM

Tableau 3-2. Paramètres physiques des poudres de quartz recomposées

Matériau	Diamètre moyen en volume (μm)	Compacité (%)	Masse volumique (kg/m^3)	Proportion de Quartz 3 (%)	Proportion de Quartz 6 (%)	Proportion de Quartz 12 (%)
Quartz 3.5	3,5	53,2	2600	80	0	20
Quartz 4.5	4,3	53,2	2600	50	50	0
Quartz 5	5,2	53,2	2600	25	75	0
Quartz 6.5	6,6	53,2	2600	3	77	20
Quartz 7	7,1	53,2	2600	0	70	30
Quartz 3	3,0	51,9	2600	100	0	0
Quartz 6	6,1	48,2	2600	0	100	0
Quartz 12	12,1	46,7	2600	0	0	100

Les compacités des poudres de quartz recomposées ont été mesurées expérimentalement par la méthode de demande en eau française. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 3-28. Ils montrent que les poudres de quartz recomposées ont des compacités expérimentales égales et de l'ordre de 53,2%. Les distributions de taille des poudres de quartz recomposées montrent

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

que la taille de leurs diamètres moyens en volume varie entre 3,5 μm et 7 μm . Les paramètres physiques de l'ensemble des poudres de quartz sont représentés sur le Tableau 3-2.

3.6 Conclusion

La compacité d'une poudre est un paramètre crucial contrôlant la rhéologie de la pâte. La mesure de la compacité d'une poudre cimentaire représente un réel déficit en raison de la nature colloïdale et réactive de la poudre. Dans ce chapitre, nous avons identifié dans un premier temps la forme des particules ainsi que la distribution de taille comme les paramètres physiques intrinsèques de la poudre influençant sa compacité.

Dans un deuxième temps, nous avons suggéré des corrections sur les protocoles de mesure de compacité des poudres cimentaires permettant de surmonter la nature réactive des particules et leurs interactions dans l'eau. En se basant sur des mesures de compacité sur des poudres cimentaires réactives et inertes et en utilisant les méthodes de demande en eau, de filtration et de centrifugation, nous avons étudié l'effet de la floculation des particules, la formation des ponts C-S-H au jeune âge ainsi que la fraction de contact initiale sur les compacités mesurées. Nos résultats ont montré que l'ajout du superplastifiant est nécessaire pour limiter l'effet des forces colloïdales sur la mesure. Ils ont montré que la nucléation des ponts C-S-H dans une pâte de ciment n'a pratiquement pas d'effet sur les compacités mesurées à jeune âge. Ceci indique qu'il est possible de négliger l'effet de la nucléation des pont C-S-H pour les poudres majoritairement inertes également (i.e. Laitier). Finalement, ils ont montré que la modification du ratio de contact initiale eau-ciment infère la modification de la compacité du système. Nous supposons que cet effet est lié à la précipitation des cristaux d'ettringite qui dépend de la fraction initiale d'eau disponible, ce qui modifie la morphologie des particules de ciment et résulte en une modification de sa compacité.

Dans un troisième axe, nous avons caractérisé la forme des particules des poudres étudiées par imagerie.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Dans le dernier axe, nous avons validé le modèle des empilements compressibles pour l'estimation des compacités expérimentales des ciments composés sur les poudres de ciments ternaires étudiées. Ceci a permis de conclure que le modèle décrit bien la compacité des poudres cimentaires simples, et nous a permis de déduire la compacité de la classe granulaire de la poudre. Nous avons proposé une loi empirique qui relie la compacité de la classe granulaire à la compacité et la polydispersité de la poudre. Cette loi est un moyen d'estimer la forme d'une poudre à partir de mesures simples de sa compacité et sa distribution de taille. Nos résultats d'analyse d'image des particules des poudres cimentaires ont montré que la compacité de classe granulaire d'une poudre cimentaire dépend essentiellement de l'élongation des particules. Moins la forme des particules est allongée, plus leur compacité de classe granulaire est importante. Ils ont montré aussi que la forme des particules pour une poudre est une propriété indépendante de la taille de particule, ceci met en évidence *à posteriori* l'hypothèse simplificatrice dans le CPM qui indique que la compacité de classe granulaire est la même pour l'ensemble des classes granulaires d'une poudre. Finalement, nous avons montré qu'il est possible de se servir du modèle des empilements compressibles afin de recomposer une poudre cimentaire avec des propriétés morphologiques cibles.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

Références

- [1] Su, Nan, and Buquan Miao. "A new method for the mix design of medium strength flowing concrete with low cement content." *Cement and Concrete Composites* 25.2 (2003): 215-222.
- [2] Nanthagopalan, Prakash, et al. "Investigation on the influence of granular packing on the flow properties of cementitious suspensions." *Cement and Concrete Composites* 30.9 (2008): 763-768.
- [3] Peng, Yanzhou, Shuguang Hu, and Qingjun Ding. "Dense packing properties of mineral admixtures in cementitious material." *Particuology* 7.5 (2009): 399-402.
- [4] Bergström, Lennart, Christopher H. Schilling, and Ilhan A. Aksay. "Consolidation behavior of flocculated alumina suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* 75.12 (1992): 3305-3314.
- [5] Gauffinet-Garrault, S. "The rheology of cement during setting." *Understanding the Rheology of Concrete*. Woodhead Publishing, 2012. 96-113.
- [6] Roussel, Nicolas, et al. "The origins of thixotropy of fresh cement pastes." *Cement and Concrete Research* 42.1 (2012): 148-157.
- [7] Weitz, David A. "Packing in the spheres." *Science* 303.5660 (2004): 968-969.
- [8] Chateau, Xavier. "Particle packing and the rheology of concrete." *Understanding the rheology of concrete*. Woodhead Publishing, 2012. 117-143.
- [9] Sedran, Thierry. *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants*. Diss. École nationale des ponts et chaussées (France), 1999.
- [10] Fennis, S. A. A. M. "Measuring water demand or packing density of micro powders: comparison of methods." (2008).
- [11] Parteli, Eric JR, et al. "Attractive particle interaction forces and packing density of fine glass powders." *Scientific reports* 4 (2014): 6227.
- [12] Farr, Robert S., and Robert D. Groot. "Close packing density of polydisperse hard spheres." *The Journal of chemical physics* 131.24 (2009): 244104.
- [13] Taiebat, Mahdi, et al. "Effect of particle size distribution on 3D packings of spherical particles." *EPJ Web of Conferences*. Vol. 140. EDP Sciences, 2017.
- [14] H. J. H. Brouwers , "Particle-size distribution and packing fraction of geometric random packings", PHYSICAL REVIEW E74, 2006

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

- [15] Mehdipour, Iman, and Kamal H. Khayat. "Understanding the role of particle packing characteristics in rheo-physical properties of cementitious suspensions: A literature review." *Construction and Building Materials* 161 (2018): 340-353.
- [16] Ye, Huan, et al. "Relationship among particle characteristic, water film thickness and flowability of fresh paste containing different mineral admixtures." *Construction and Building Materials* 153 (2017): 193-201.
- [17] Fuller, William B., and Sanford E. Thompson. "The laws of proportioning concrete." (1907): 67-143.
- [18] Weitz, David A. "Packing in the spheres." *Science* 303.5660 (2004): 968-969.
- [19] Bezrukov, Alexander, Monika Bargieł, and Dietrich Stoyan. "Statistical analysis of simulated random packings of spheres." *Particle & Particle Systems Characterization: Measurement and Description of Particle Properties and Behavior in Powders and Other Disperse Systems* 19.2 (2002): 111-118.
- [20] Hopkins, Adam B., et al. "Phase diagram and structural diversity of the densest binary sphere packings." *Physical review letters* 107.12 (2011): 125501.
- [21] Kansal, Anuraag R., Salvatore Torquato, and Frank H. Stillinger. "Computer generation of dense polydisperse sphere packings." *The Journal of chemical physics* 117.18 (2002): 8212-8218.
- [22] Santiso, Erik, and Erich A. Müller. "Dense packing of binary and polydisperse hard spheres." *Molecular Physics* 100.15 (2002): 2461-2469.
- [23] Donev, Aleksandar, et al. "Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids." *Science* 303.5660 (2004): 990-993.
- [24] Williams, S. R., and A. P. Philipse. "Random packings of spheres and spherocylinders simulated by mechanical contraction." *Physical Review E* 67.5 (2003): 051301.
- [25] Caulkin, Richard, et al. "Digital predictions of complex cylinder packed columns." *Computers & Chemical Engineering* 33.1 (2009): 10-21.
- [26] A.K. Kwan, C.F. Mora, H.C. Chan, Particle shape analysis of coarse aggregate using digital image processing, *Cem. Concr. Res.* 29, 1999, 1403–1410.
- [27] Blott, Simon J., and Kenneth Pye. "Particle shape: a review and new methods of characterization and classification." *Sedimentology* 55.1 (2008): 31-63.
- [28] Zheng, Junxing, and Roman D. Hryciw. "Roundness and sphericity of soil particles in assemblies by computational geometry." *Journal of Computing in Civil Engineering* 30.6 (2016): 04016021.
- [29] Kyrylyuk, Andriy V., and Albert P. Philipse. "Effect of particle shape on the random packing density of amorphous solids." *physica status solidi (a)* 208.10 (2011): 2299-2302.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

- [30] Hafid, H., et al. "Effect of particle morphological parameters on sand grains packing properties and rheology of model mortars." *Cement and Concrete Research* 80 (2016): 44-51.
- [31] Chen, J. J., et al. "Packing density improvement through addition of limestone fines, superfine cement and condensed silica fume." *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 4.7 (2016): 29-36.
- [32] Meng, Lingyi, et al. "Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders." *Powder technology* 228 (2012): 284-294.
- [33] Yu, Ai-Bing, John Bridgwater, and A. Burbidge. "On the modelling of the packing of fine particles." *Powder technology* 92.3 (1997): 185-194.
- [34] Götzing, Martin, and Wolfgang Peukert. "Dispersive forces of particle–surface interactions: direct AFM measurements and modelling." *Powder Technology* 130.1-3 (2003): 102-109.
- [35] Götzing, Martin, and Wolfgang Peukert. "Particle adhesion force distributions on rough surfaces." *Langmuir* 20.13 (2004): 5298-5303.
- [36] Castellanos, Antonio. "The relationship between attractive interparticle forces and bulk behaviour in dry and uncharged fine powders." *Advances in physics* 54.4 (2005): 263-376.
- [37] Li, Q., V. Rudolph, and W. Peukert. "London-van der Waals adhesiveness of rough particles." *Powder Technology* 161.3 (2006): 248-255.
- [38] Merks, J. W. "Powder Testing Guide: Methods of Measuring the Physical Properties of Bulk Powders." *Journal of Testing and Evaluation* 19.5 (1991): 418-418.
- [39] Yu, Ai-Bing, John Bridgwater, and A. Burbidge. "On the modelling of the packing of fine particles." *Powder technology* 92.3 (1997): 185-194.
- [40] Fung, W. W. S., A. K. H. Kwan, and H. H. C. Wong. "Wet packing of crushed rock fine aggregate." *Materials and structures* 42.5 (2009): 631-643.
- [41] Vesilind, P. Aarne. "The Rosin-Rammler particle size distribution." *Resource Recovery and Conservation* 5.3 (1980): 275-277.
- [42] De Larrard, Francois. *Concrete mixture proportioning: a scientific approach*. CRC Press, 1999.
- [43] Hettiarachchi, H. A. C. K., and W. K. Mampearachchi. "Effect of vibration frequency, size ratio and large particle volume fraction on packing density of binary spherical mixtures." *Powder technology* 336 (2018): 150-160.
- [44] Furnas, Clifford Cook. *Flow of gases through beds of broken solids*. Vol. 307. US Government Printing Office, 1929.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

- [45] Aim, R. Ben, and P. Le Goff. "Effet de paroi dans les empilements désordonnés de sphères et application à la porosité de mélanges binaires." *Powder technology* 1.5 (1968): 281-290.
- [46] Powers, T. C. "Properties of Fresh Concrete, John Wiley and Sons." *Inc., New York* (1968): 301.
- [48] Goltermann, Per, Vagn Johansen, and Lars Palbøl. "Packing of aggregates: an alternative tool to determine the optimal aggregate mix." *Materials Journal* 94.5 (1997): 435-443.
- [49] Johansen, V. and Andersen, P. J., "Particle packing and concrete properties", *Materials Science of Concrete 2* (American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1996) 111-147
- [50] Dewar, Joe. *Computer modelling of concrete mixtures*. CRC Press, 1999.
- [51] Stovall, T., Francois De Larrard, and M. Buil. "Linear packing density model of grain mixtures." *Powder technology* 48.1 (1986): 1-12.
- [52] De Larrard, Francois. "A General model for the prediction of voids content in high performance concrete mix design. CANMET." *ACI Conference on Advances in Concrete Technology Athens*. 1992.
- [53] de Larrard, Francois. "Ultrafine particles for the making of very high strength concretes." *Cement and concrete research* 19.2 (1989): 161-172.
- [54] de Larrard, François, and Thierry Sedran. "Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model." *Cement and concrete research* 24.6 (1994): 997-1009.
- [55] Kwan, Albert Kwok Hung, Kwok Wah Chan, and V. Wong. "A 3-parameter particle packing model incorporating the wedging effect." *Powder technology* 237 (2013): 172-179.
- [56] Kwan, A. K. H., V. Wong, and W. W. S. Fung. "A 3-parameter packing density model for angular rock aggregate particles." *Powder technology* 274 (2015): 154-162.
- [57] Roquier, G. "The 4-parameter compressible packing model (CPM) for sustainable concrete." 2015.
- [58] Fennis, S. A. A. M. "Design of ecological concrete by particle packing optimization." (2011).
- [59] Haist, Michael, et al. "Entwicklungsprinzipien und technische Grenzen der Herstellung zementarmer Betone." *Beton-und Stahlbetonbau* 109.3 (2014): 202-215.
- [60] Juhart, Joachim, et al. "Functional and environmental performance optimization of Portland cement-based materials by combined mineral fillers." *Cement and Concrete Research* 122 (2019): 157-178.
- [61] Jones, M. R., Li Zheng, and M. D. Newlands. "Comparison of particle packing models for proportioning concrete constituents for minimum voids ratio." *Materials and structures* 35.5 (2002): 301-309.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

[62] Toufar, W., Born, M. and Klose, E., "Contribution of optimisation of components of different density in polydispersed particles systems", Freiburger Booklet A 558, (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976) 29-44 (in German).

[63] Yu, Ai-Bing, R. P. Zou, and Nick Standish. "Modifying the linear packing model for predicting the porosity of nonspherical particle mixtures." *Industrial & engineering chemistry research* 35.10 (1996): 3730-3741.

[64] Andreasen, A. H. M., and J. Andersen. "About the relationship between density and particle spacing in products made of loose particles." *Kolloid* 50 (1930): 217-218.

[65] Andreasen, AH Mn, and J. Andersen. "Relation between grain size and interstitial space in products of unconsolidated granules." *Kolloid-Zeitschrift* 50.3 (1930): 217-228.

[66] Funk, James E., and Dennis R. Dinger. *Predictive process control of crowded particulate suspensions: applied to ceramic manufacturing*. Springer Science & Business Media, 2013.

[67] Wong, Henry HC, and Albert KH Kwan. "Packing density of cementitious materials: part 1— measurement using a wet packing method." *Materials and structures* 41.4 (2008): 689-701.

[68] Sedran, Thierry, François De Larrard, and Laurédan Le Guen. "Détermination de la compacité des ciments et additions minérales à la sonde de Vicat." (2007).

[69] Holtz, Robert D., and William D. Kovacs. *Introduction à la géotechnique*. Presses inter Polytechnique, 1991.

[70] Webb, Paul A. "Volume and density determinations for particle technologists." *Micromeritics Instrument Corp* 2.16 (2001): 01.

[71] D854-92e1 Standard Test Method for Specific Gravity of Soils, AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1997)

[72] Brumaud, Coralie, et al. "Cellulose ethers and water retention." *Cement and Concrete Research* 53 (2013): 176-184.

[73] Kwan, A.K.H., Wong, H.H.C. Packing density of cementitious materials: part 2— packing and flow of OPC + PFA + CSF. *Mater Struct* 41, 773 (2008).

[74] Ha, Zhanyao, and Shijie Liu. "Settling velocities of polydisperse concentrated suspensions." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80.5 (2002): 783-790.

[75] Chang, Jeanne C., et al. "Centrifugal consolidation of Al₂O₃ and Al₂O₃/ZrO₂ composite slurries vs interparticle potentials: particle packing and mass segregation." *Journal of the American Ceramic Society* 74.9 (1991): 2201-2204.

Chapitre 3 : Caractérisation de la compacité et de la forme des particules d'une poudre cimentaire

[76] Miller, Kelly T., Renee M. Melant, and Charles F. Zukoski. "Comparison of the compressive yield response of aggregated suspensions: Pressure filtration, centrifugation, and osmotic consolidation." *Journal of the American Ceramic Society* 79.10 (1996): 2545-2556.

[77] Thomas, Jeffrey J., Hamlin M. Jennings, and Jeffrey J. Chen. "Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement." *The Journal of Physical Chemistry C* 113.11 (2009): 4327-4334.

[78] Thomas, Noreen L., and J. D. Birchall. "The retarding action of sugars on cement hydration." *Cement and Concrete Research* 13.6 (1983): 830-842.

[79] Bullard, Jeffrey W., and Robert J. Flatt. "New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration." *Journal of the American Ceramic Society* 93.7 (2010): 1894-1903.

[80] Barbosa, W., RD'Paula Ramalho, and K. F. Portella. "Influence of gypsum fineness in the first hours of cement paste: Hydration kinetics and rheological behaviour." *Construction and Building Materials* 184 (2018): 304-310.

[81] Prince, W., M. Edwards-Lajnef, and P-C. Aïtcin. "Interaction between ettringite and a polynaphthalene sulfonate superplasticizer in a cementitious paste." *Cement and Concrete Research* 32.1 (2002): 79-85.

[82] Cody, A. M., et al. "The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$." *Cement and Concrete Research* 34.5 (2004): 869-881.

[83] Danner, Tobias, et al. "Early hydration of C3A–gypsum pastes with Ca- and Na-lignosulfonate." *Cement and Concrete Research* 79 (2016): 333-343.

[84] Sara montelato, PHD Thesis, ETH Zurich (2019)

[85] Miller, Kelly T., et al. "Compressive yield stress of cement paste." *MRS Online Proceedings Library Archive* 370 (1994).

[86] Burgos-Montes, O., M. M. Alonso, and F. Puertas. "Viscosity and water demand of limestone- and fly ash-blended cement pastes in the presence of superplasticisers." *Construction and Building Materials* 48 (2013): 417-423.

[87] Philipse, Albert P. "The random contact equation and its implications for (colloidal) rods in packings, suspensions, and anisotropic powders." *Langmuir* 12.5 (1996): 1127-1133.

4 Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

4.1 Introduction

Le seuil d'écoulement est défini comme étant la contrainte au-dessous de laquelle le matériau cimentaire arrête de s'écouler. Il caractérise la capacité d'un matériau à remplir un moule sous son propre poids. Pour les bétons ordinaires, afin de s'assurer que le béton remplit correctement le coffrage ainsi que la porosité centimétrique entre les armatures, une vibration est appliquée. La fréquence de vibration qui est de l'ordre de quelques centaines de Hertz est appliquée au matériau frais pour atteindre des accélérations environ dix fois supérieures à l'accélération naturelle de la gravité. À un tel niveau de contraintes, toute interaction ou réseau interparticulaire élastique est détruit et le matériau se comporte en effet comme un liquide newtonien [1].

Néanmoins, le développement des bétons autoplaçants a mis fin à la présence du vibreur lors du processus de la mise en place de ces bétons. Ces bétons fluides ne peuvent subir aucune vibration par crainte de causer leur ségrégation. Leur aptitude de remplissage d'un coffrage est le résultat pur de la compétition entre leur seuil d'écoulement et la gravité [2]. Si la mise en place du matériau n'est pas réussie, ceci peut engendrer un mauvais enrobage des armatures, une augmentation de la porosité du matériau, son retrait, et des chutes des propriétés mécaniques et de durabilité à long terme. D'où la nécessité de contrôler le seuil d'écoulement des matériaux cimentaires.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

Il a été confirmé dans la littérature que le seuil d'écoulement des suspensions floculées des poudres minérales dépend entre autres des propriétés morphologiques de la poudre, de sa nature minéralogique et des forces interparticulaires [3-6]. Ceci suggère que la modification des propriétés morphologiques et minéralogiques de la poudre de ciment dans les ciments composés, à faibles impacts environnementaux, infère inévitablement une modification du seuil d'écoulement de ces suspensions [7-13]. Si l'impact de ces propriétés sur le seuil d'écoulement de la suspension n'est pas quantifié, des conséquences dramatiques sur la fluidité du matériau peuvent être observées sur chantier. Ainsi, il devient primordial de valider les modèles de description du seuil d'écoulement des suspensions cimentaires sur les suspensions des ajouts cimentaires ainsi que les suspensions des ciments composés.

Dans ce chapitre, notre objectif principal est de comprendre l'impact des propriétés physiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement d'une suspension de ciment composé. A cet effet, nous nous servons du Yodel, un modèle de prédiction du seuil pour les suspensions colloïdales [3-4]. Dans un premier temps, nous présentons le Yodel. Par la suite, nous validons ce modèle sur des poudres cimentaires simples en absence de superplastifiants, à savoir : le ciment, le laitier, le filler calcaire, le quartz et les cendres volantes. Dans un deuxième temps, nous validons le modèle sur des poudres de ciments composés. Nos résultats confirment que le modèle choisi permet de prédire correctement les seuils d'écoulement des suspensions cimentaires simples ou composées.

Les paramètres intrinsèques de la poudre figurant dans le modèle ont été déterminés par mesures indépendantes ou identifiés de la littérature. On en cite la distribution de taille des particules, la compacité de la poudre et sa constante de Hamaker. La rugosité de surface ainsi que la fraction de percolation sont des paramètres d'ajustement. Nous montrons que les valeurs déterminées pour ces paramètres d'ajustement sont cohérentes avec les tendances capturées dans la littérature. Ceci permet d'accepter que le Yodel décrit bien les seuils d'écoulement des suspensions cimentaires étudiées ici.

4.2 Contexte scientifique

Il a été prouvé que le seuil d'écoulement des suspensions dépend de la taille des particules et de la fraction volumique solide [5] [14-17]. Le modèle proposé dans [18] permet d'estimer le seuil d'écoulement des suspensions à des faibles fractions solides. D'autres travaux ont tenté d'estimer les seuils d'écoulement des suspensions pour les fractions solides des suspensions cimentaires [3-4] [11]. Le modèle de Kashami [11] a été proposé pour des poudres cimentaires composées. Cependant, faute de tenir compte de l'ensemble des paramètres physiques nécessaires de la poudre, ce modèle ne permet pas de bien estimer les seuils d'écoulement de ces suspensions [19]. Dans le but de corrélérer les seuils d'écoulement des suspensions cimentaires composées aux paramètres physiques de la poudre, nous validons dans la suite le Yodel sur les suspensions de ciments simples et composées. Ce model constitue une première analyse du principe du seuil d'écoulement des suspensions concentrées. Il s'est révélé capable de prédire avec succès les principales dépendances paramétriques du seuil d'écoulement d'une suspension de ciment simple et des poudres d'alumines simples et composées [1] [3-4] [20-21].

Le modèle considère que le seuil d'écoulement de ces suspensions trouve son origine dans les interactions attractives de Van der waals, qui dominent toutes les autres interactions dans les suspensions cimentaires (Répulsion électrostatique, Mouvement Brownien) [22-23]. Ainsi, on note :

$$\tau_0 = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max} (\phi_{max} - \phi)} \quad (4.1)$$

Avec τ_0 est le seuil d'écoulement, ϕ est la fraction volumique solide, ϕ_{max} est la compacité de la poudre, ϕ_0 est la fraction volumique solide de percolation, et m_1 un pré-facteur qui tient compte des forces interparticulaires, de la taille des particules, leurs rayons de courbures aux points de contact et de leur distribution granulométrique. Il est donné par :

$$m_1 = \frac{1.8}{\pi^4} G_{max} a^* u_{k,k} \left(\frac{f_{\sigma,\Delta}^*}{R^2_{v,50}} \right) \quad (4.2)$$

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

Avec $R_{v,50}$ est le rayon moyen en volume, et G_{max} est la force interparticulaire maximale, elle est donnée par l'équation :

$$G_{max} = \frac{A_0}{12h^2}$$

A_0 est la constante de Hamaker, h est la distance interparticulaire, a^* est le rayon de courbure moyen aux points de contact, c 'est un paramètre qui décrit la rugosité de surface de la particule. Dans la suite, nous l'appelons rugosité de surface.

$f_{\sigma,\Delta}^*$ est un paramètre décrivant la distribution granulométrique de la poudre. Il est donné par l'équation :

$$f_{\sigma,\Delta}^* = \frac{1}{u_{k,k}} \sum_{k=1}^m \phi_k \sum_{l=1}^m S_{a,l} \frac{A_s \Delta v_{k,l}}{A_c b_k^3} \frac{1}{(b_k^2 + b_l^2)}$$

Où b_i est le rayon des particules (a_i) normalisé par le rayon moyen en volume $R_{v,50}$, et ϕ_k est la fraction volumique des particules de taille b_k dans l'intervalle de taille k .

Avec :

$$\frac{A_s}{A_c} = \frac{2(b_l + b_k)}{b_k + b_l \sqrt{b_k(b_k + 2b_l)}}$$

$$S_{a,l} = \frac{\phi_l / b_l}{\sum_{i=l}^m \phi_i / b_i}$$

$$\Delta v_{k,l} = 4\pi(b_k b_l)(b_k + b_l)$$

$$u_{k,k} = \frac{16\pi}{2 - \sqrt{3}}$$

4.3 Seuil d'écoulement des poudres cimentaires simples : validation du Yodel

Dans cette partie, nous visons à identifier les différents paramètres physiques des poudres simples nécessaires au calcul du seuil d'écoulement par le Yodel. Les auteurs du Yodel ont bien précisé que ce modèle ne fournit que les principales dépendances du seuil d'écoulement aux paramètres physico-chimiques de la poudre. D'après eux, le modèle ne peut être utilisé pour l'estimation du seuil d'écoulement à cause des paramètres d'ajustement dans le modèle qui sont les fractions de percolation et la rugosité de surface. Ces deux paramètres ne peuvent être déterminés par mesures indépendantes. Ainsi, nous supposons dans un premier temps que le modèle décrit correctement le seuil d'écoulement de ces suspensions. Sur la base de cette hypothèse, nous déterminons les fractions de percolation et les rugosités de surface des particules comme des paramètres d'ajustement. Les autres paramètres physiques nécessaires pour l'application du modèle ont été déterminés par mesures indépendantes (i.e. distribution de taille et compacité) ou à partir de la littérature (i.e. constante de Hamaker, distance interparticulaire).

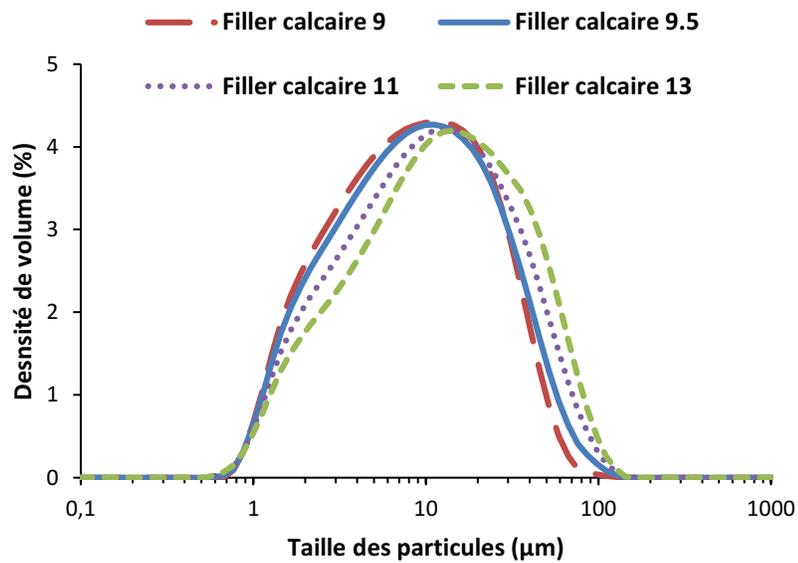
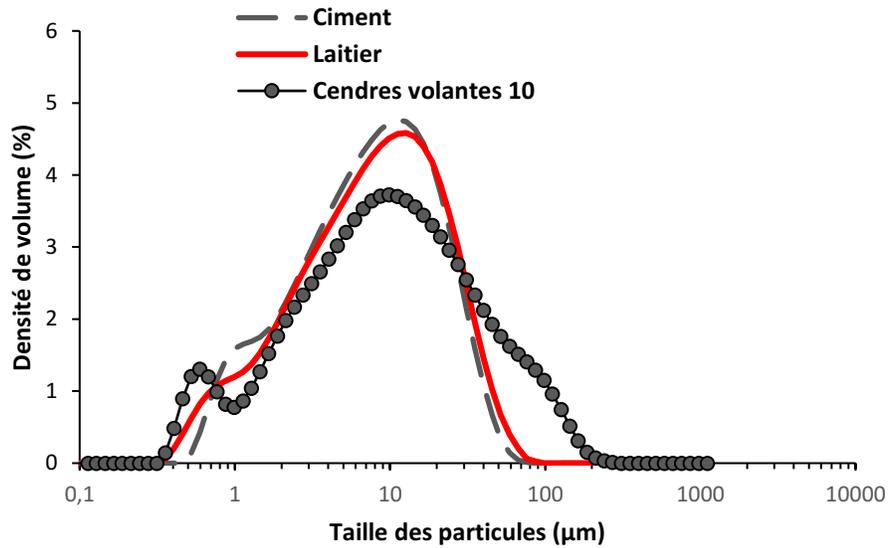
4.3.1 Matériaux et protocoles

a. Matériaux

Une poudre de ciment, une poudre de laitier, une poudre de cendres volantes, 4 poudres de filler calcaire et 4 poudres de quartz ont été étudiées. Les distributions particulières de taille des poudres ont été mesurées par granulométrie laser, leurs compacités ont été mesurées par méthode de demande en eau française, et leurs masses volumiques ont été mesurées par le pycnomètre à eau. Les protocoles de mesure des distributions de taille, des compacités et des masses volumiques sont explicités dans les chapitres 2 et 3.

Les distributions particulières des différentes poudres sont données sur la Figure 4-1. Les caractéristiques physiques des poudres sont données dans le Tableau 4-1.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire



Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

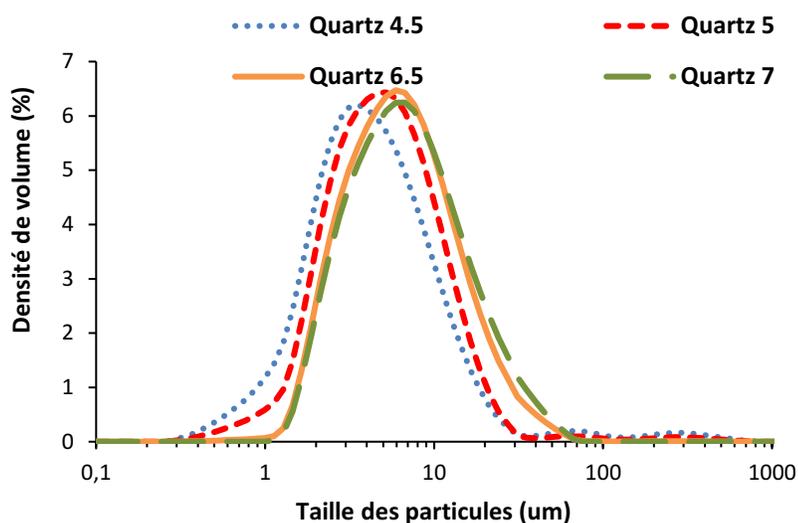


Figure 4-1. Distributions particulières de taille des poudres de ciment, laitier, fillers calcaires, cendres volantes et quartz

Tableau 4-1. Propriétés physiques des poudres cimentaires simples

Matériau	Diamètre moyen en volume (µm)	Compacité (%)	Masse volumique (kg/m ³)
Ciment8	8.2	60.9	3100
Laitier 8,6	8.6	52.7	2900
Cendres volantes 10	10	65.7	2000
Filler calcaire 9	8.9	63.7	2600
Filler calcaire 9.5	9.5	63.7	2600
Filler calcaire 11	11.1	63.7	2600
Filler calcaire 13	13.1	63.7	2600
Quartz 3.5	3.5	53.2	2600
Quartz 4.5	4.3	53.2	2600
Quartz 5	5.2	53.2	2600
Quartz 6.5	6.6	53.2	2600
Quartz 7	7.1	53.2	2600

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

b. Protocole de préparation des pâtes

Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons « suspensions fortement floculées », les suspensions qui floculent et qui ne contiennent pas de superplastifiants. Nous appellerons « suspensions faiblement floculées », les suspensions qui floculent et qui contiennent des superplastifiants. Nous appellerons suspensions non floculées les suspensions où les interactions attractives ou répulsives entre les particules sont inexistantes. La répartition des particules est supposée isotrope et homogène dans ces suspensions, comme il est le cas pour les grains de sable dans le mortier [24]. Le Tableau 4-2 représente les suspensions fortement floculées, faiblement floculées et non floculées étudiées dans ce manuscrit.

Tableau 4-2. Suspensions de poudres cimentaires fortement floculées, faiblement floculées et non floculées

Suspension	Fortement floculée	Faiblement floculée	Non floculée
Ciment	Sans Pce	X [25]	
	Avec Pce		X [23]
Laitier	Sans Pce	X [26]	
	Avec Pce		X [26]
Filler calcaire	Sans Pce	X [25,27]	
	Avec Pce		X [27]
Cendres volantes	Sans Pce	X [28]	
Quartz	Dans une solution de Ca(OH)_2	X [29]	
	Dans l'eau		X

Dans ce chapitre, nous nous intéressons uniquement à l'étude des seuils d'écoulement des suspensions cimentaires fortement floculées.

Les suspensions fortement floculées de ciment ont été préparées à différentes fractions volumiques solides. Elles ont été préparées en mélangeant 250 g de poudre de ciment et 62,5 g

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

d'eau. Le processus d'homogénéisation a été d'abord effectué à la main, puis dans un mélangeur VMI Rayneri Turbo test à 840 tr/min pendant 1 minute. L'eau restante, a été ajoutée au système 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau (après la nucléation des aluminates [30]). La suspension de ciment a été ensuite mélangée dans le turbo-mélangeur Rayneri d'essai pendant 1 minute. Enfin et après 15 min de repos, la suspension est à nouveau mélangée pendant 1 minute. Ce protocole permet de garder un ratio de contact eau-ciment initial constant et faible tout en variant la fraction solide finale de la suspension, et permet ainsi de garder une compacité fixe du système qui s'approche de la compacité mesurée expérimentalement.

Les suspensions fortement floclées complètement inertes (c'est-à-dire du filler calcaire, du quartz et des cendres volantes) et majoritairement inertes (c'est-à-dire du laitier) ont été préparées à différentes fractions volumiques solides. Par la suite nous nous référons à ces suspensions comme suspensions inertes. Ces suspensions ont été préparées en mélangeant 250 g de poudre et d'eau pendant 1 min pour les poudres de quartz, laitier et cendres volantes et 2 minutes pour les poudres de fillers calcaires à l'aide d'un mélangeur VMI Rayneri Turbo test à 840 tours/minute. Les suspensions de quartz fortement floclées ont été préparées dans une solution d'hydroxyde de calcium à une concentration de 0,85g/l, ceci conduit à la formation de suspensions fortement floclées [29-30].

Les courbes d'écoulement des suspensions préparées ont été mesurées suivant le protocole décrit dans le premier chapitre. Nous estimons que le comportement rhéologique de nos suspensions peut être décrit par le modèle de Bingham. Nous estimons à partir de ce modèle les seuils d'écoulement des suspensions.

4.3.2 Résultats

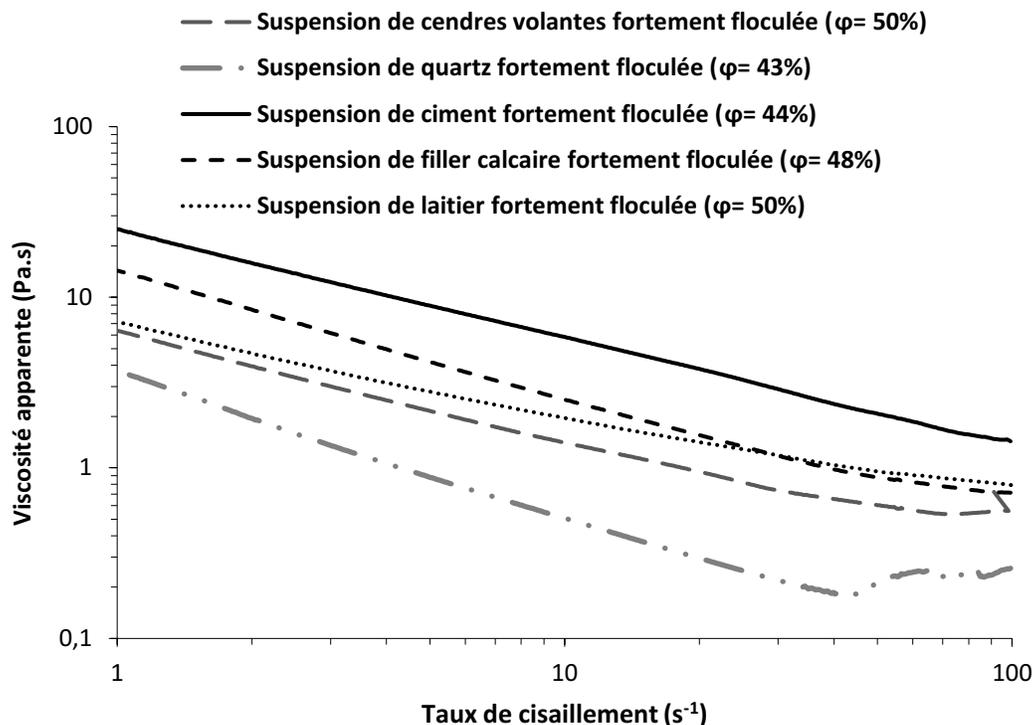


Figure 4-2. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement du ciment 8, laitier 8,6 filler calcaire 9, quartz 7 et cendres volantes 10

Nous traçons sur la Figure 4-2 les viscosités apparentes en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions de quartz, ciment, filler calcaire, cendres volantes et laitier. Toutes les suspensions montrent un comportement rhéofluidifiant à faibles et moyens taux de cisaillement (i.e. viscosité apparente décroissante en fonction du taux de cisaillement). Nous rappelons que les particules de ciment, laitier, filler calcaire et cendres volantes dans l'eau et le quartz dans la solution d'hydroxyde de calcium floculent via les interactions de Van der waals [25-29]. La compétition entre les effets colloïdaux et hydrodynamiques est à l'origine de la rhéofluidification de la pâte à faibles à moyens taux de cisaillement.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

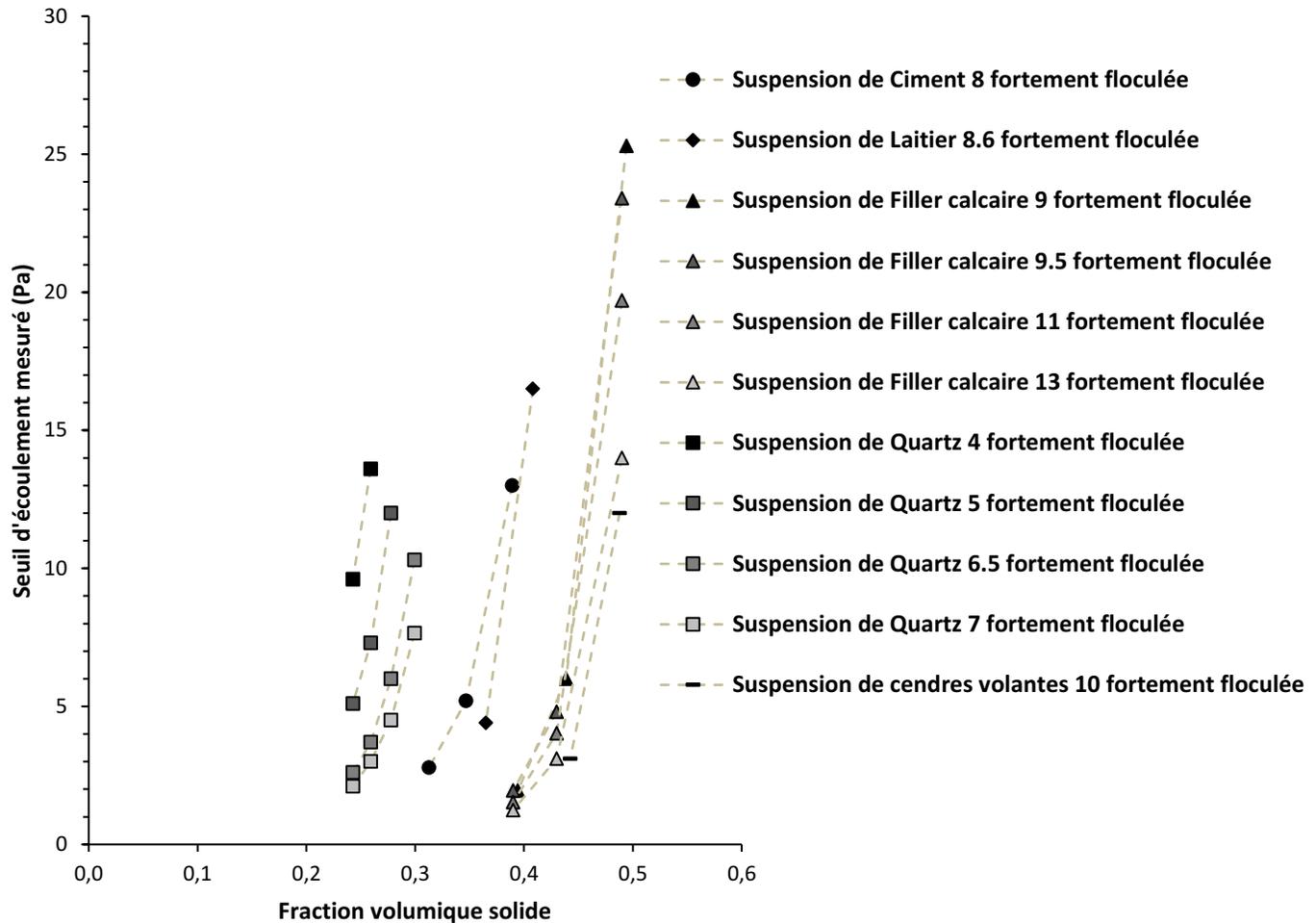


Figure 4-3. Seuils d'écoulement des suspensions fortement floculées de poudres simples en fonction de la fraction volumique solide

La Figure 4-3 représente les seuils d'écoulement mesurés pour des suspensions de poudres cimentaires sur une large gamme de la fraction volumique solide. Nous notons qu'à la même fraction volumique solide, le seuil d'écoulement varie remarquablement d'une poudre à l'autre. Ceci suggère que le seuil d'écoulement des suspensions dépend des propriétés intrinsèques physiques de la poudre.

4.3.3 Analyses et discussions

Nous identifions dans cette partie, dans un premier temps, l'ensemble des paramètres physiques dans le Yodel. Ceci nous permettra de valider le modèle par la suite sur nos poudres cimentaires simples.

a. Identification de la fraction de percolation

Nous rappelons que la fraction de percolation est la valeur critique de la fraction volumique solide au-dessus de laquelle la suspension forme un réseau interparticulaire élastique [3]. Au-dessous de cette fraction, la suspension ne présente aucun un seuil d'écoulement.

Dans la littérature, des valeurs de la fraction de percolation comprises entre 20% et 40% ont été identifiées pour les poudres cimentaires rugueuses [3,20,22] [31-34]. Dans la suite, nous proposons une méthode pour identifier cette fraction volumique critique à partir de nos mesures rhéologiques et des compacités des poudres mesurées. Cette méthode repose sur nos mesures expérimentales du seuil d'écoulement et du Yodel présenté par l'équation (4.1). A partir de l'équation (4.1), nous notons :

$$\frac{\tau_{0exp}}{\frac{\phi(\phi-\phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max}-\phi)}} = m1 \neq f(\phi)$$

Ainsi, la méthode consiste à estimer des valeurs de la fraction de percolation des poudres de telle façon que le paramètre $\frac{\tau_{0exp}}{\frac{\phi(\phi-\phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max}-\phi)}}$ soit indépendant de la fraction volumique solide.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

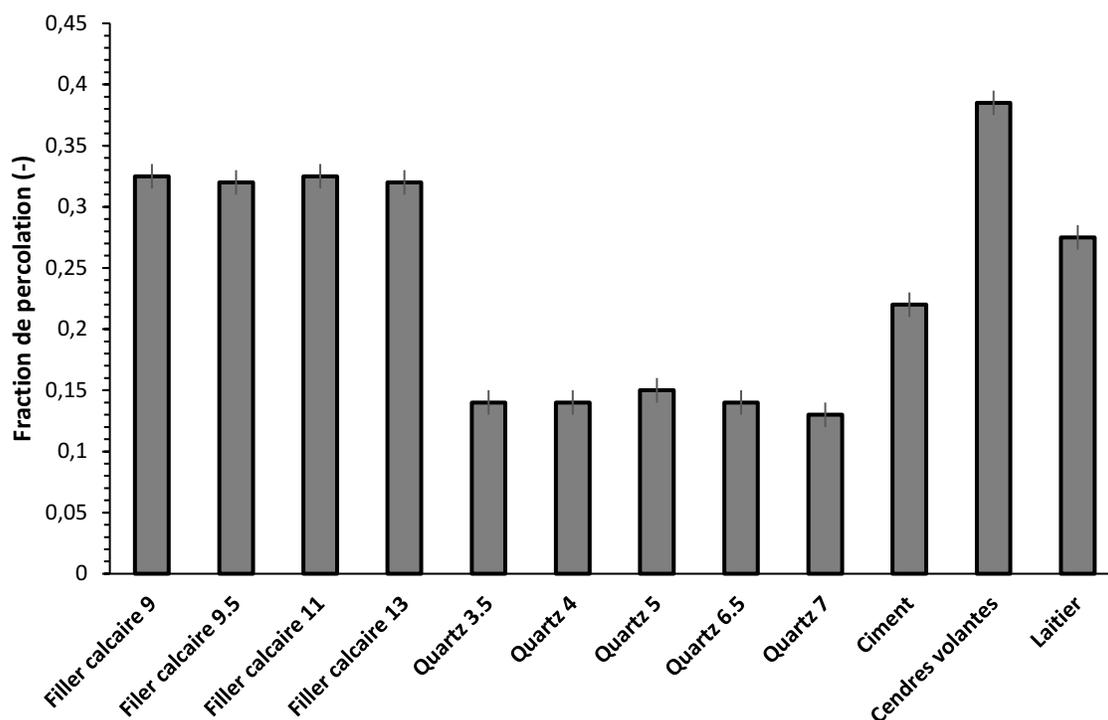


Figure 4-4. Fractions de percolation des suspensions cimentaires simples fortement flocculées

La Figure 4-4 représente les valeurs de la fraction de percolation estimées pour les différentes poudres. Nos ajustements expérimentaux indiquent des valeurs de fraction de percolation comprises entre 14% et 40% pour les poudres utilisées. Nous rappelons que les poudres de quartz et de filler calcaire utilisées ont des compacités constantes et des tailles de particules variables. Ainsi, nous notons que les fractions de percolations estimées dépendent faiblement de la taille des particules pour les poudres étudiées.

Afin de mieux comprendre les dépendances de la fraction de percolation aux paramètres physiques de la poudre, nous soulignons que la fraction de percolation est définie par la compétition entre les forces agissant sur les particules. D'une part, nous identifions les forces de Van der Waals qui rapprochent les particules. D'autre part, nous identifions les forces browniennes qui perturbent le réseau élastique par effet d'agitation thermique [20].

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

L'amplitude du ratio entre les forces browniennes et colloïdales peut être estimée en introduisant le ratio des forces noté χ donné par [20] :

$$\chi \approx \frac{A_0 da^*}{12h^2 kT} \quad (4.3)$$

Avec k : la constante de Boltzmann et T : la température absolue.

Dans [20], la fraction de percolation d'une poudre est exprimée en fonction du ratio des forces et de la compacité de la poudre par la formule suivante :

$$\phi_0 = \phi_{max}(1 - \exp(-2,457\chi^{-0,212})) \quad (4.4)$$

Effectivement, une estimation de l'ordre de grandeur du terme $\chi^{-0,212}$ montre que la multiplication de la taille des particules même par un rapport de 4 ne fait varier ce terme que de 0,1 dans le domaine [0,1,1]. Cette estimation correspond au même ordre de grandeur identifié dans [20]. Etant donné que la fonction $\exp(-x)$ varie faiblement avec ces variations de x , l'étude de sensibilité sur les paramètres de l'équation (4.4) indique que la fraction de percolation dépend au premier ordre de la compacité de la poudre.

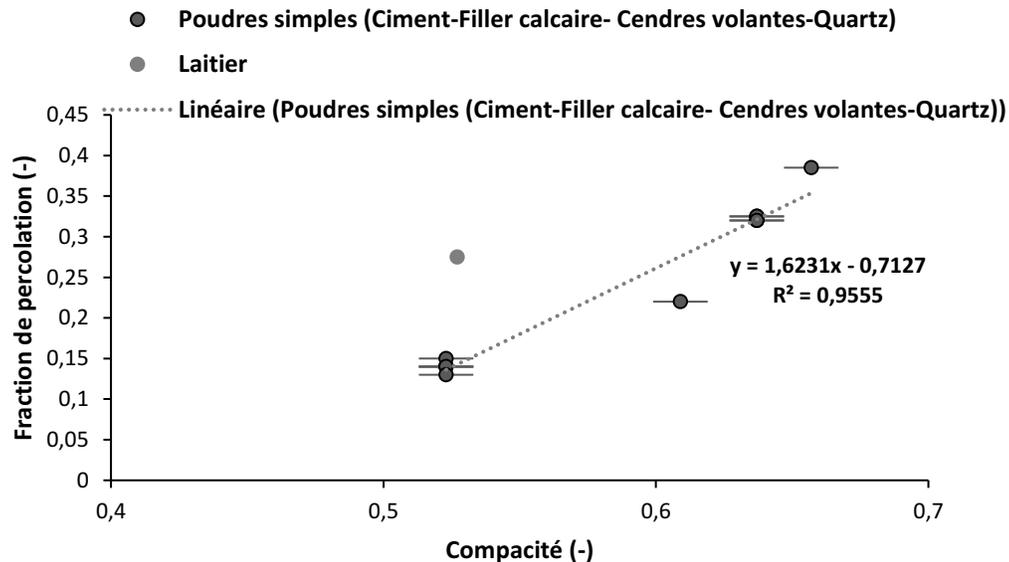


Figure 4-5. Fractions de percolation des poudres cimentaires simples en fonction de la compacité des poudres

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

La Figure 4-5 représente les variations des fractions de percolation en fonction des compacités des poudres. Pour toutes les poudres étudiées ici, sauf pour la poudre du laitier, nos résultats s'alignent sur une courbe maîtresse. Ceci confirme que la fraction de percolation des poudres cimentaires rugueuses étudiées est beaucoup plus sensible aux variations de la compacité de la poudre qu'aux autres paramètres de la poudre tels que la rugosité de surface. Ce résultat permet notamment d'estimer la fraction de percolation des poudres cimentaires en se basant sur la caractérisation de leurs compacités. Néanmoins, il est nécessaire de souligner que la courbe maîtresse obtenue ne concerne que les poudres de ciment, filler calcaire, quartz et cendres volantes. Tandis que la poudre de laitier représente une fraction de percolation relativement élevée par rapport à sa compacité en comparaison avec les résultats de la loi empirique établie.

Nous rappelons que nous avons négligé les variations de la fonction χ qui dépend de la rugosité de surface des poudres, et nous n'avons considéré que leurs compacités. Ainsi, des estimations plus détaillées de la valeur du paramètre χ permettront peut-être de mieux capturer l'effet des paramètres morphologiques de la poudre sur la fraction de percolation, et d'expliquer par la suite les résultats obtenus pour la poudre du laitier. Finalement, nous soulignons que la loi empirique de corrélation de la fraction de percolation à la compacité n'est valable que pour le cas des poudres rugueuses étudiées ici. L'utilisation de poudres sphériques ou plus rugueuses conduit à une variation de la rugosité de surface a^* par rapport aux poudres étudiées ici, d'où la variation de l'ordre de grandeur du paramètre χ , ce qui peut influencer la loi de dépendance de la fraction de percolation à la compacité.

b. Distance interparticulaire

Dans la suspension de ciment en absence de polymères, les particules sont soumises essentiellement aux forces de van der Waals et forces électrostatiques. Compte tenu des faibles forces ioniques estimées dans la suspension de ciment [23], les forces de Van der Waals sont les forces dominantes dans le système. D'après le Tableau 4-2, les suspensions de laitier, calcaire et Quartz dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ flocculent aussi. Des valeurs faibles de forces ioniques ont été déterminées et calculées respectivement pour les particules de filler calcaire [35] et de quartz

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

(Concentration de $\text{CaCl}_2 = 0,85\text{g/l}$). Cependant, faute de caractérisation suffisante dans la littérature du potentiel zêta et forces ioniques pour l'ensemble des matériaux étudiés ici, nous n'avons pu estimer l'ordre de grandeur des forces électrostatiques pour nos suspensions. Nous supposons dans la suite que, comme dans la suspension de ciment, dans les suspensions de laitier, filler calcaire, quartz et cendres volantes, les forces de Van der Waals sont dominantes. Les distances interparticulaires seront alors les mêmes dans toutes ces suspensions. Elles sont de l'ordre de deux molécules d'eau coincées entre les deux particules. Elles sont ainsi de l'ordre de 1,6 nm [23]. Cette hypothèse est en adéquation avec les travaux des auteurs du Yodel, qui ont estimés des distances interparticulaires de l'ordre de 2 nm pour les particules d'alumines.

c. Dépendance à la forme de distribution de taille $f_{\sigma,\Delta}$

Le paramètre $f_{\sigma,\Delta}$ a été calculé en se basant sur les distributions particulières de taille présentées sur la Figure 4-1.

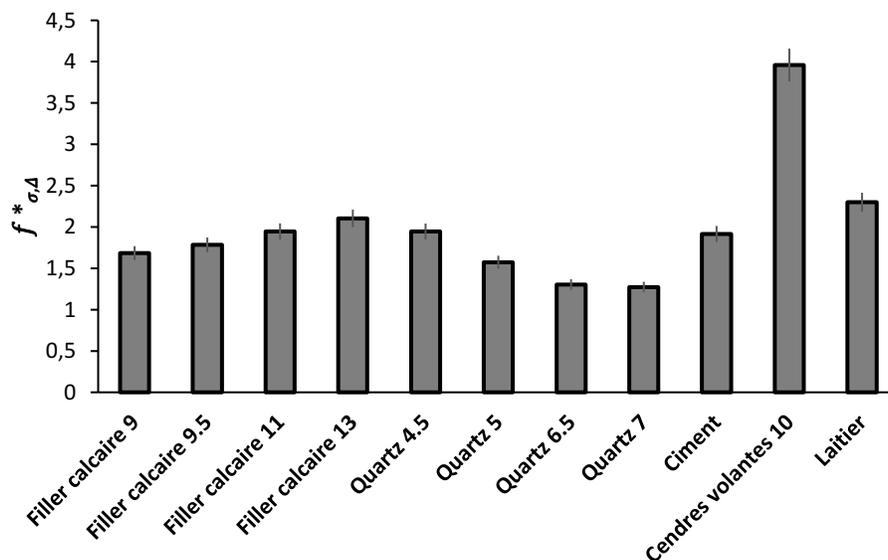


Figure 4-6. Paramètre de forme de distribution de taille des poudres cimentaires $f_{\sigma,\Delta}$

Les résultats du calcul du paramètre $f_{\sigma,\Delta}$ sont représentés sur la Figure 4-6. Nous notons qu'à l'exception des cendres volantes, l'ensemble des poudres étudiées ici représentent des valeurs

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

de $f_{\sigma,\Delta}$ très proches variant entre 1.5 et 2.5. Ceci est justifié par la forme de leur distribution qui s'approche de la loi log-normal typique pour les poudres broyées avec des polydispersités ou variances assez proches (Cf. chapitre 2). Comme la poudre de cendres volantes n'est pas issue d'un processus de production similaire à celui des autres poudres, elle a en plus une polydispersité plus marquée.

d. Constante de Hamaker non retardée

Le Tableau 4-3 représente les constantes de Hamaker non retardées des poudres déterminées de la littérature.

Tableau 4-3. Constante de Hamaker des poudres de ciment, laitier, filler calcaire, quartz et cendres volantes

Matériau	Ciment	Laitier	Filler calcaire	Quartz	Cendres volantes
Constante de Hamaker (J)	$1,6 \cdot 10^{-20}$ [36]	$1,2 \cdot 10^{-20}$ [36]	$2,53 \cdot 10^{-20}$ [37]	$1 \cdot 10^{-20}$ [36]	$2,4 \cdot 10^{-20}$ [38]

e. Identification de la rugosité des particules à partir du Yodel

La rugosité de surface des particules comme définie dans le Yodel correspond au rayon de courbure aux points de contact. Elle est considérée comme un paramètre d'ajustement du modèle, son ordre de grandeur peut être confirmé en s'appuyant sur des techniques d'imagerie, mais elle ne peut être estimée par mesure indépendante [3]. Après avoir identifié l'ensemble des paramètres de la fonction

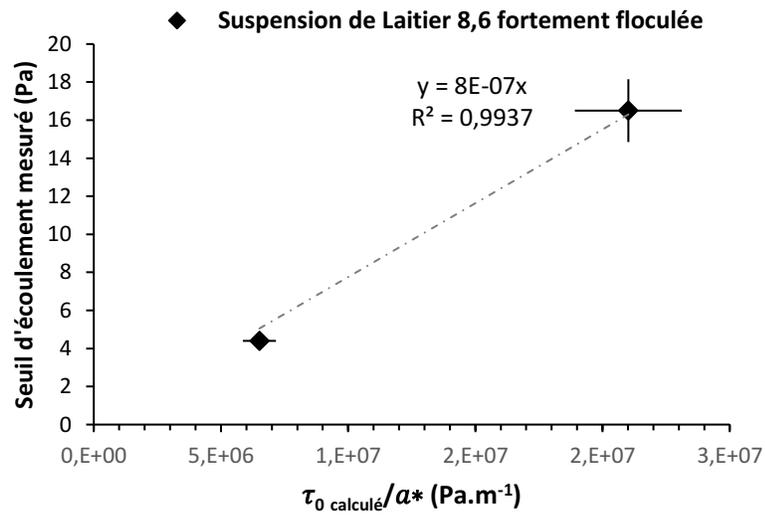
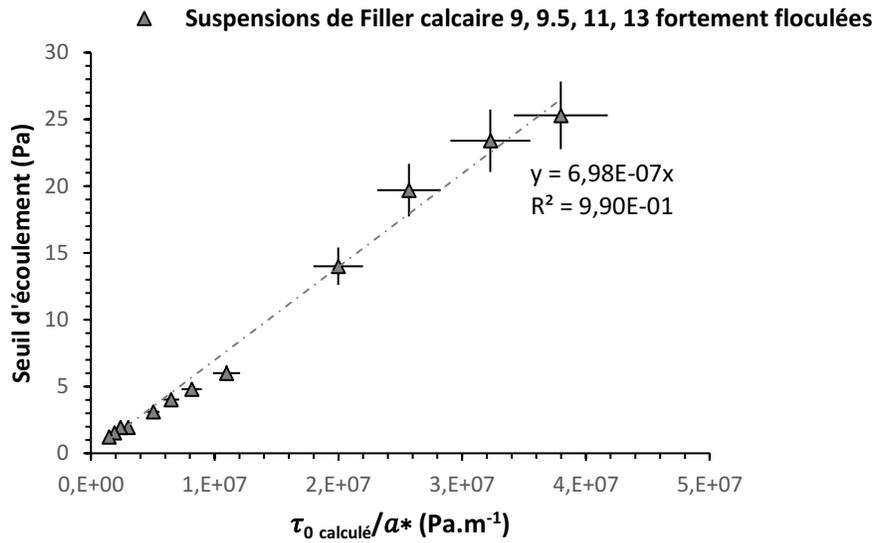
$\frac{0.15 \cdot \mu_{k,k} A_0}{\pi^4 H^2} \frac{f_{\sigma,\Delta}^*}{R^2_{v,50}} \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} = \frac{\tau_0}{a^*}$, nous traçons sur la Figure 4-7 les

variations des seuils d'écoulement expérimentaux en fonction de $\frac{\tau_0}{a^*}$. Nos résultats fournissent des courbes linéaires pour chacune des poudres étudiées ici. L'aspect linéaire des courbes prouve que la fonction caractérisant le degré d'encombrement en particules solides dans le système

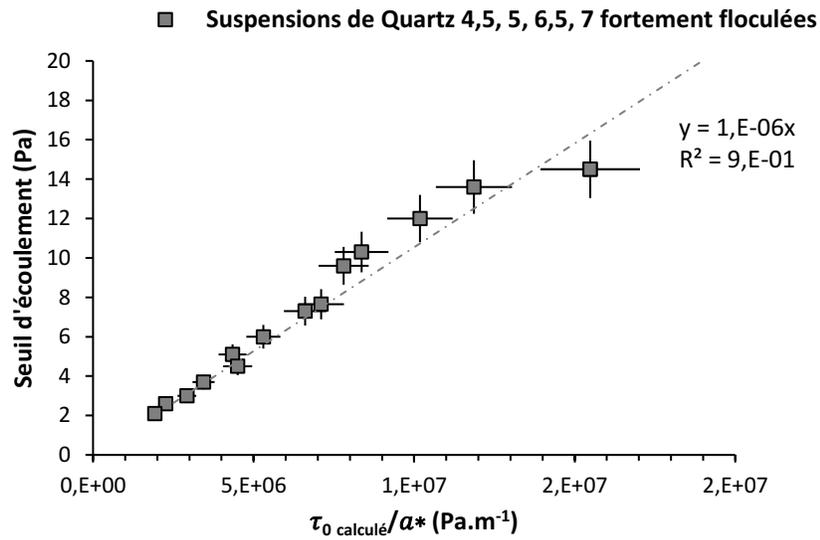
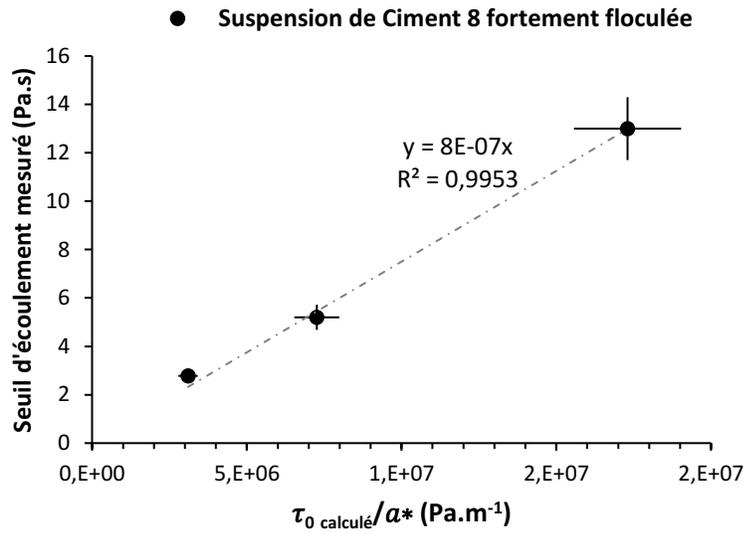
$\frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)}$ décrit correctement ces dépendances physiques. En outre, la pente de ces courbes

permet d'estimer la rugosité de surface a^* des différentes poudres.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire



Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire



Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

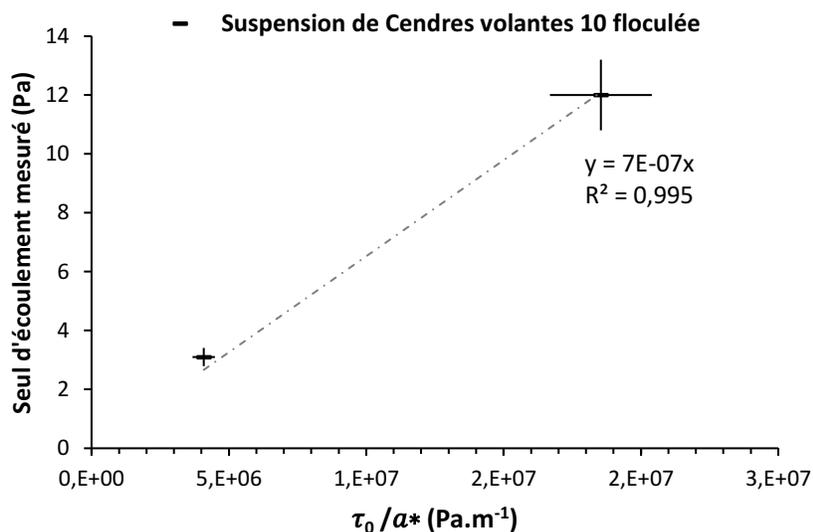


Figure 4-7. Seuils d'écoulement des suspensions cimentaires fortement flocuées en fonction de τ_0/a^* . Le rapport τ_0/a^* a été déterminé par calcul

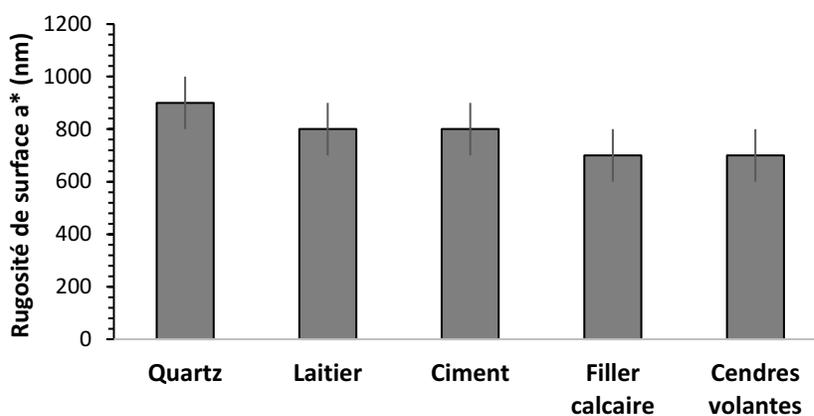


Figure 4-8. Rugosités de surface des poudres cimentaires simples

La Figure 4-8 représente les rugosités de surface a^* estimées pour les poudres de ciment, laitier, filler calcaire, quartz et cendres volantes. Nous notons que la rugosité de surface des poudres étudiées ici ne dépend que faiblement de la nature minéralogique de la poudre. De façon similaire aux résultats dans [3], nos résultats montrent que les rugosités de surfaces identifiées pour un matériau donné sont indépendantes de leur taille. Leurs rugosités de surface ont des valeurs entre 700 nm et 1000 nm. Il est nécessaire de ne considérer que les ordres de grandeurs des

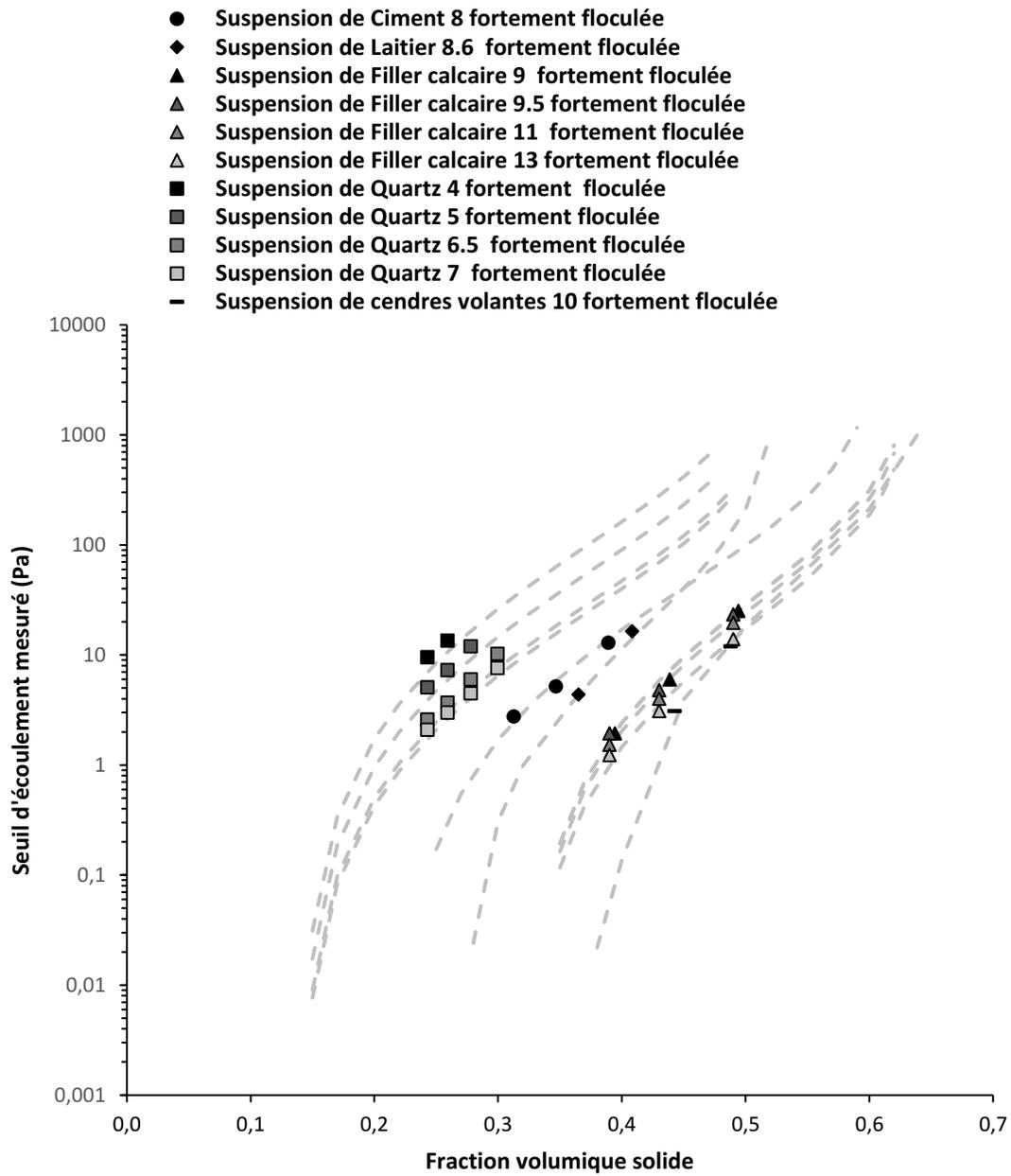
Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

rugosités de surface obtenues, et ne pas considérer les valeurs exactes obtenues [3]. Ces valeurs d'une centaine de nanomètres sont cohérentes avec les valeurs estimées dans la littérature [22]. L'adéquation des résultats des ajustements des paramètres « fraction de percolation et rugosité de surface » avec les tendances capturées dans la littérature suggèrent que le Yodel permet de décrire les seuils d'écoulement des suspensions simples.

f. Prédiction des seuils d'écoulement des suspensions cimentaires simples par le Yodel

Nous vérifions sur la Figure 4-9 que le Yodel prédit bien le seuil d'écoulement de toutes les poudres simples étudiées ici sur une large gamme de fraction volumique solide. La Figure 4-9-a représente les seuils d'écoulement mesurés en fonction de la fraction volumique solide. Le Yodel est également tracé sur la même figure. La Figure 4-9-b représente les seuils d'écoulement mesurés en fonction des seuils d'écoulement calculés pour les suspensions des poudres simples flocculées. Nos résultats fournissent une courbe maîtresse réunissant l'ensemble des suspensions de poudres simples étudiées ici. Ceci confirme que le Yodel permet de décrire et estimer correctement les seuils d'écoulement des suspensions cimentaires.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire



Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

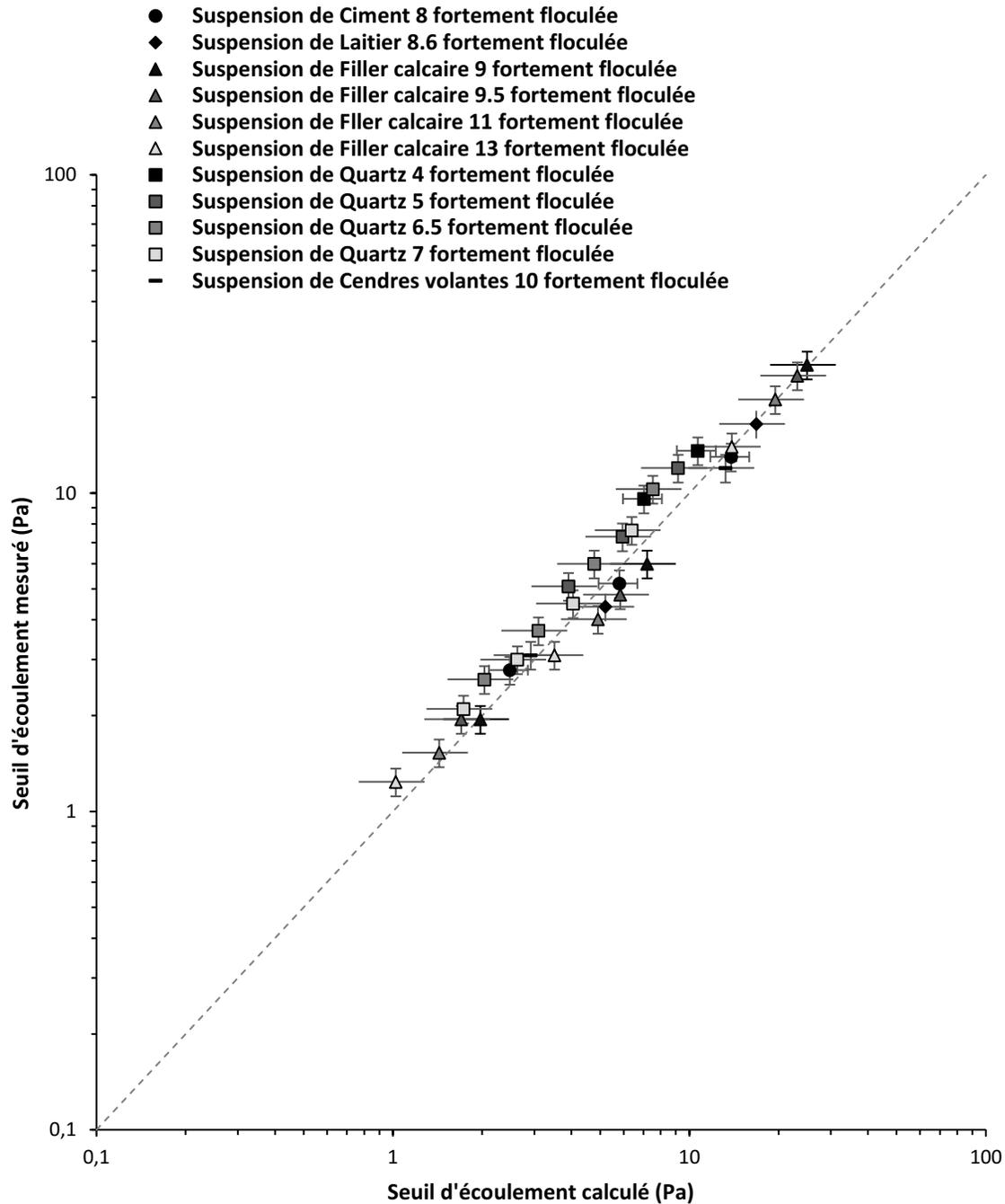


Figure 4-9. Validation du Yodel sur des suspensions des poudres simples. a) Seuils d'écoulement mesurés en fonction de la fraction volumique solide, les lignes en tirés représentent le Yodel. b) Seuils d'écoulement mesurés des suspensions fortement flocuées en fonction des seuils d'écoulement calculés

4.4 Prédiction du seuil des poudres cimentaires composées par le Yodel : validation du modèle

Notre objectif dans cette partie est de valider le Yodel sur les suspensions des ciments composés.

4.4.1 Matériaux et protocoles

Les matériaux utilisés dans cette partie comportent deux ciments formulés au laboratoire, un ciment composé de 50% CEMI + 50% laitier un ciment composé au de 50% CEMI + 50% fillers calcaires. Les proportions sont des proportions volumiques. Les distributions particulières mesurées par granulométrie laser des différentes poudres sont données sur la Figure 4-10. Les compacités des poudres ont été mesurées par méthode de demande en eau française et leurs masses volumiques par pycnomètre à eau. Les protocoles de mesures sont détaillés dans les chapitres 2 et 3. Les propriétés physiques des poudres sont représentées sur le Tableau 4-4.

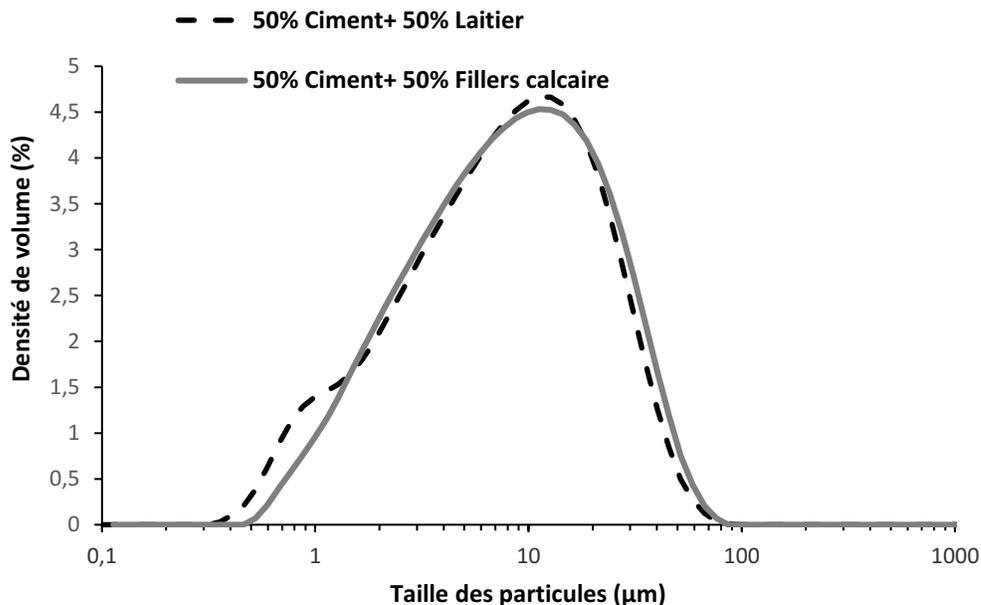


Figure 4-10. Distributions particulières de taille des poudres de ciment binaires composées

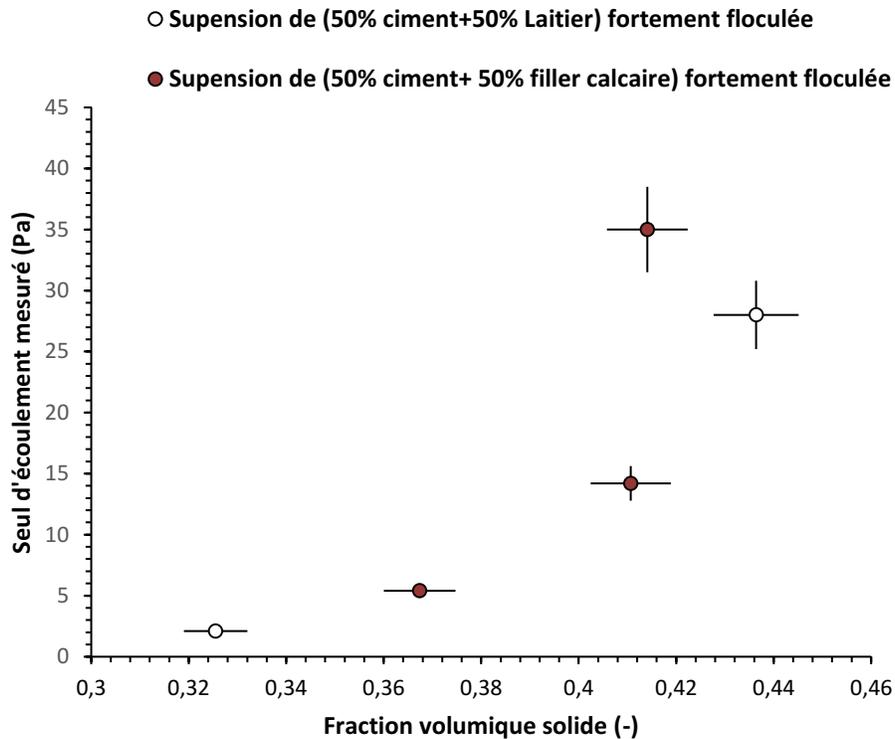
Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

Tableau 4-4. Caractéristiques physiques des ciments composés

Matériau	Diamètre moyen en volume (μm)	Compacité (%)	Masse volumique (kg/m^3)
50%Ciment+50% Laitier	8.4	62.3	3020
50%Ciment+50%Filler calcaire	9.1	58.0	2870

Le protocole de préparation des pâtes cimentaires est le même que celui utilisé pour les poudres simples. Le protocole de mesure rhéologique est le même décrit dans le premier chapitre.

4.4.2 Résultats



Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

Figure 4-11. Seuil d'écoulement mesurés des suspensions de ciments composés en fonction de la fraction volumique solide

La Figure 4-11 représente les valeurs du seuil mesuré expérimentalement pour les suspensions fortement floculées des poudres de ciments composés (50% ciment+ 50% laitier) et (50% ciment+ 50% filler calcaire) en fonction de la fraction volumique solide.

4.4.3 Analyses et discussions

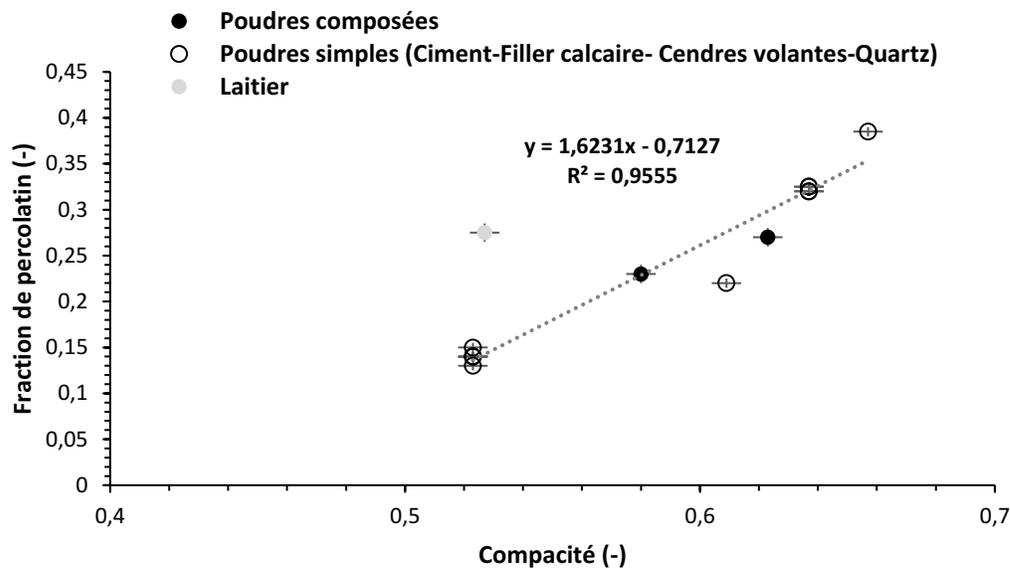


Figure 4-12. Fractions de percolations des poudres simples et composées en fonction des compacités des poudres

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

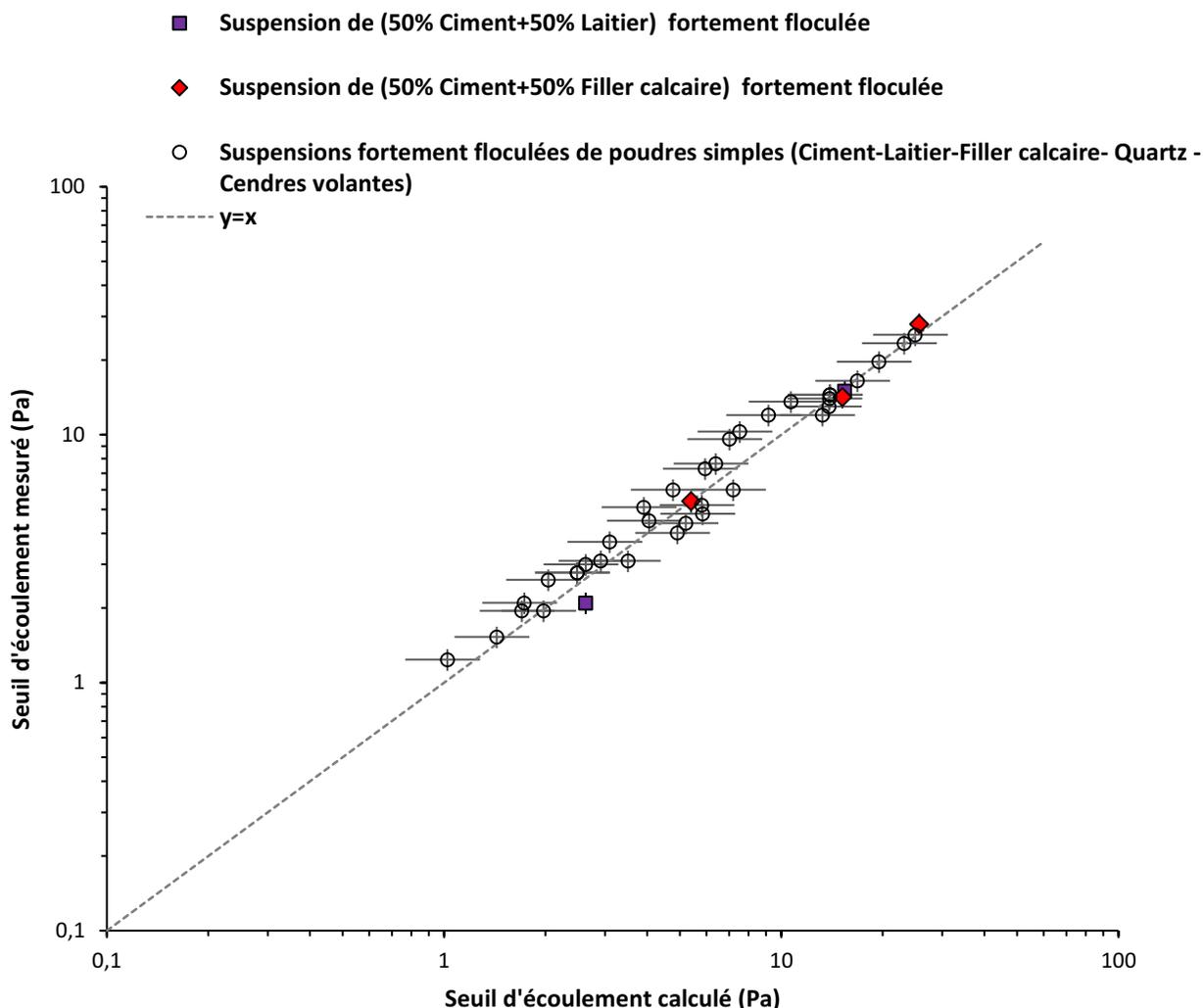


Figure 4-13. Seuils d'écoulement mesurés des suspensions de ciments simples et composés en fonction des seuils d'écoulement calculés à partir du Yodel

La Figure 4-13 représente les seuils d'écoulement mesurés des suspensions de ciments composés et simples en fonction des seuils d'écoulement calculés. Ici, les paramètres du Yodel utilisés pour le calcul ont été estimés de la même façon que pour les poudres simples. Les valeurs des fractions de percolation obtenues par ajustement sont données sur la Figure 4-12. Elles suivent la même loi expérimentale qui corrèle la fraction de percolation aux compacités des poudres établies pour les poudres simples. Les rugosités des surfaces obtenues sont de l'ordre de 800 nm pour la poudre composée (50% ciment + 50% filler calcaire) et 900 nm pour la poudre composée (50% ciment +

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

50% laitier). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les rugosités de surface de chacune des poudres utilisées dans le ciment composé qui sont respectivement de 800 nm pour le ciment, 800 nm pour le laitier et 700 nm pour les fillers calcaires. Les constantes de Hamaker utilisées ont été calculées par moyennes volumiques des constantes de Hamaker des poudres des ciments composés. Nous rappelons que comme dans les suspensions des poudres simples, les distances interparticulaires sont de l'ordre de 1,6 nm. Les valeurs de $f_{\sigma,\Delta}^*$ sont de 1,9 et 2 respectivement pour la poudre de (50% ciment+ 50% laitier) et la poudre de (50% ciment+ 50% filler calcaire).

Nos résultats confirment que le seuil d'écoulement des suspensions de poudres cimentaires composées a les mêmes dépendances paramétriques que pour les suspensions des poudres cimentaires simples. Ces résultats suggèrent que le Yodel permet de décrire et prédire l'impact de la modification des propriétés morphologiques de la poudre par substitution partielle du ciment sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire. Néanmoins, il est primordial de souligner que le Yodel n'a été validé ici que sur des poudres de forme rugueuse. L'étude mérite d'être poussée pour valider le modèle sur les poudres minérales de formes sphériques telles que la fumée de silice ou les cendres volantes sphériques, particulièrement dans le cas de mélange avec des particules rugueuses.

Dans ce travail, nous avons identifié des rugosités de surface assez proches pour l'ensemble des poudres étudiées. Ceci est lié probablement à la nature minéralogique et au processus de production et broyage assez proches de ces matériaux. Les faibles variations en termes de rugosité de surface ont sûrement induit une simplification du problème lors de l'étude des poudres composées. Ainsi, il est impératif de souligner que le résultat trouvé ici dans ce sens ne peut être généralisé sur d'autres poudres, et qu'une étude sur des poudres sphériques ou plus rugueuses doit être conduite.

En outre, dans le cas d'utilisation des nanoparticules, l'amplitude des forces électrostatiques répulsives peut être du même ordre que les forces attractives de Van der Waals. Dans ce cas, les distances interparticulaires dépendront de la nature minéralogique de la poudre et de sa taille,

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

ce qui rend le problème d'estimation des seuils d'écoulement des ciments composés en présence des nanoparticules beaucoup plus compliqué.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif principal était d'étudier l'impact de la modification des propriétés morphologiques de la poudre cimentaire par substitution partielle du ciment sur le seuil d'écoulement de la suspension. Pour ceci, nous nous sommes basés sur le Yodel développé dans la littérature. Ce modèle a été validé dans le passé sur les poudres de ciment simple et d'alumines. Ici, nous avons validé ce modèle dans un premier temps sur nos poudres simples de ciment, laitier, filler calcaire, cendres volantes rugueuses et quartz. Nous avons supposé dans un premier temps que les forces de Van der Waals sont dominantes dans ces poudres, que les distances interparticulaires imposées par ces forces seront alors les mêmes dans toutes ces suspensions, et que le modèle permet de décrire correctement le seuil d'écoulement de ces suspensions. Sur la base de ces hypothèses, nous avons déterminé les fractions de percolation et les rugosités de surfaces pour les différentes poudres. Conformément aux résultats dans la littérature, les fractions de percolation que nous avons estimées dépendent fortement de la compacité de la poudre. Une loi empirique a été établie dans ce sens. De surplus, les rugosités de surface estimées pour les poudres étudiées ici sont du même ordre des rugosités mentionnées dans la littérature (quelques centaines de nanomètres). Ceci confirme que nos estimations de ces deux paramètres sont plutôt correctes. Nous acceptons que le Yodel permet de décrire correctement les dépendances paramétriques du seuil d'écoulement des suspensions cimentaires simples. Nous concluons que le seuil d'écoulement des suspensions cimentaires dépend principalement de leur taille moyenne des particules, de leurs rugosités de surface, leurs compacités, et leurs compositions minéralogiques (constante de Hamaker).

Dans une deuxième partie, nous avons validé le Yodel sur des suspensions cimentaires composées. Nos résultats montrent que les fractions de percolation et les rugosités de surface de

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

ces poudres suivent les mêmes tendances notées pour les poudres simples. Le Yodel permet de décrire le seuil d'écoulement de ces suspensions aussi.

Les auteurs du Yodel ont bien précisé que ce modèle ne fournit que les principales dépendances du seuil d'écoulement aux paramètres physico-chimiques de la poudre. D'après eux, le modèle ne peut être utilisé pour l'estimation du seuil d'écoulement à cause des paramètres d'ajustement dans le modèle qui sont les fractions de percolation et la rugosité de surface. Ces deux paramètres ne peuvent être déterminés par mesures indépendantes. Dans ce travail, nous avons bien déterminé un moyen permettant d'estimer la fraction de percolation des poudres cimentaires en s'appuyant sur une mesure de leurs compacités. De surcroît, les rugosités de surface des poudres minérales cimentaires simples ainsi que celles des ciments composés sont du même ordre de grandeur. Ceci permet de considérer une valeur moyenne de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour l'ensemble de ces poudres sans autant le considérer comme paramètre d'ajustement. Cette approche permet de pousser les limites du Yodel et le voir comme modèle de prédiction permettant de calculer un seuil d'écoulement pour les suspensions cimentaires. Néanmoins, il est important de garder en esprit que ces résultats ne sont valides que pour les poudres minérales étudiées ici, à savoir : ciment, laitier, filler calcaire, quartz et cendres volantes rugueuses. Des études supplémentaires sur d'autres poudres minérales (i.e. lisses, sphériques...) doivent être effectuées avant que ces résultats soient généralisés.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

Références

- [1] Roussel, Nicolas, et al. "Recent advances on yield stress and elasticity of fresh cement-based materials." *Cement and Concrete Research* 124 (2019): 105798.
- [2] Roussel, Nicolas. "Rheology of fresh concrete: from measurements to predictions of casting processes." *Materials and Structures* 40.10 (2007): 1001-1012.
- [3] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yodel: a yield stress model for suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* 89.4 (2006): 1244-1256.
- [4] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL)." *Journal of the American Ceramic Society* 90.4 (2007): 1038-1044.
- [5] Zhou, Zhongwu, et al. "The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles." *Journal of Rheology* 43.3 (1999): 651-671.
- [6] Zhou, Zhongwu, Peter J. Scales, and David V. Boger. "Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions." *Chemical Engineering Science* 56.9 (2001): 2901-2920.
- [7] Bentz, Dale P., et al. "Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement-fly ash pastes." *Cement and Concrete Research* 42.2 (2012): 404-409.
- [8] Bentz, Dale P., et al. "Limestone and silica powder replacements for cement: Early-age performance." *Cement and Concrete Composites* 78 (2017): 43-56.
- [9] Mehdipour, Iman, and Kamal H. Khayat. "Effect of particle-size distribution and specific surface area of different binder systems on packing density and flow characteristics of cement paste." *Cement and Concrete Composites* 78 (2017): 120-131.
- [10] Skripiūnas, Gintautas, et al. "The influence of cement particles shape and concentration on the rheological properties of cement slurry." *Materials Science (Medžiagotyra)* 11.2 (2005): 150-158.
- [11] Kashani, Alireza, et al. "Modelling the yield stress of ternary cement-slag-fly ash pastes based on particle size distribution." *Powder technology* 266 (2014): 203-209.
- [12] Ferrari, Lucia, and Pascal Boustingorry. "Impact of supplementary cementitious materials on the rheology of cement pastes." (2016).
- [13] Zuo, Wenqiang, et al. "Effects of fineness and substitution ratio of limestone powder on yield stress of cement suspensions." *Materials and Structures* 52.4 (2019): 74.
- [14] Buscall, Richard, et al. "The rheology of strongly-flocculated suspensions." *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 24.2 (1987): 183-202.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

- [15] Kapur, Prakash C., et al. "Yield stress of suspensions loaded with size distributed particles." *AIChE Journal* 43.5 (1997): 1171-1179.
- [16] Scales, Peter J., et al. "Shear yield stress of partially flocculated colloidal suspensions." *AIChE Journal* 44.3 (1998): 538-544.
- [17] Channell, Glenn M., and Charles F. Zukoski. "Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspensions." *AIChE Journal* 43.7 (1997): 1700-1708.
- [18] Potanin, A. A., and W. B. Russel. "Fractal model of consolidation of weakly aggregated colloidal dispersions." *Physical Review E* 53.4 (1996): 3702.
- [19] Sanderson, Rebecca Anne. *Optimising blends of blast furnace slag for the immobilisation of nuclear waste*. Diss. University of Sheffield, 2019.
- [20] Perrot, Arnaud, et al. "Yield stress and bleeding of fresh cement pastes." *Cement and Concrete Research* 42.7 (2012): 937-944.
- [21] Hot, Julie, et al. "Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes." *Cement and concrete research* 63 (2014): 12-19.
- [22] Roussel, Nicolas, et al. "Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art." *Cement and Concrete Research* 40.1 (2010): 77-84.
- [23] Gelardi, G., and R. J. Flatt. "Working mechanisms of water reducers and superplasticizers." *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing, 2016. 257-278.
- [24] Yamine, Joumana, et al. "From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions." *Cement and Concrete Research* 38.7 (2008): 890-896.
- [25] Flatt, Robert J. "Dispersion forces in cement suspensions." *Cement and Concrete Research* 34.3 (2004): 399-408.
- [26] Alonso, M. M., et al. "Effect of polycarboxylate admixture structure on cement paste rheology." *Materiales de Construcción* 57.286 (2007): 65-81.
- [27] Mikanovic, Nikola, and Carmel Jolicoeur. "Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes." *Cement and concrete research* 38.7 (2008): 907-919.
- [28] Ng, S., and H. Justnes. "Influence of plasticizers on the rheology and early heat of hydration of blended cements with high content of fly ash." *Cement and concrete composites* 65 (2016): 41-54.
- [29] Fusier, Jennifer. *Suspensions floculées modèles: de la caractérisation à la modélisation*. Diss. Paris Est, 2016.
- [30] Bessaies-Bey, Hela. *Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment: une approche physique générique*. Diss. Paris Est, 2015.

Chapitre 4 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur le seuil d'écoulement de la suspension cimentaire

[31] Toutou, Z., and N. Roussel. "Multi scale experimental study of concrete rheology: from water scale to gravel scale." *Materials and Structures* 39.2 (2006): 189-199.

[32] Phan, Trung Hieu, Mohend Chaouche, and Micheline Moranville. "Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes." *Cement and Concrete Research* 36.10 (2006): 1807-1813.

[33] Flatt, R. J. "Towards a prediction of superplasticized concrete rheology." *Materials and Structures* 37.5 (2004): 289-300.

[34] Ukrainczyk, Neven, et al. "Modeling SAOS Yield Stress of Cement Suspensions: Microstructure-Based Computational Approach." *Materials* 13.12 (2020): 2769.

[35] Bessaies-Bey, Hela, et al. "Non-adsorbing polymers and yield stress of cement paste: Effect of depletion forces." *Cement and Concrete Research* 111 (2018): 209-217.

[36] Flatt, Robert J. "Dispersion forces in cement suspensions." *Cement and Concrete Research* 34.3 (2004): 399-408.

[37] Bergström, Lennart. "Hamaker constants of inorganic materials." *Advances in colloid and interface science* 70 (1997): 125-169.

[38] Lu, Mengshi, et al. "Insights into agglomeration and separation of fly-ash particles in a sound wave field." *RSC advances* 9.9 (2019): 5224-5233

5 Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

5.1 Introduction

Les bétons autoplaçants modernes à faibles ratios eau/ciment sont caractérisés par leur aspect collant et pâteux très marqué en raison de leurs fractions volumiques solides assez élevées [1]. Lors de sa mise en place, le matériau est souvent mis en œuvre par pompage ou par trémie. Quand il n'est pas pompé, le matériau est mû par gravité et c'est la pente qui engendre le gradient de pression moteur de l'écoulement. Nous nous trouvons dans le cas d'un écoulement à surface libre d'un fluide complexe pâteux à inclusions granulaires [2]. Le calcul du nombre de Reynolds indique qu'il est de l'ordre de grandeur de 10^{-2} , ce qui signifie que l'écoulement s'effectue en régime laminaire [3]. Les contributions inertielle et colloïdale du système jouent un rôle mineur [3-4], et la viscosité plastique capture la facilité d'écoulement [1]. Pour le cas du pompage des bétons aussi, dépendamment des pressions appliquées, nous pouvons calculer des nombres de Reynolds du béton autour de 60 [5]. Ceci indique que l'écoulement peut s'effectuer en régime laminaire. Le contrôle de la viscosité plastique des suspensions cimentaires s'avère alors être une nécessité. Comme nous l'avons évoqué au premier chapitre, les études de la viscosité plastique dans la littérature se sont focalisées particulièrement sur les viscosités des suspensions sphériques non floclées. Les poudres cimentaires, caractérisées par leurs rugosités de surface et flocculation, présentent un degré de complexité plus élevé. De surplus, lors de la substitution partielle du ciment par des poudres minérales, les caractéristiques physiques de la poudre changent et les viscosités des suspensions sont modifiées.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Dans le premier chapitre, nous avons montré que la viscosité plastique des suspensions cimentaires peut dépendre, entre autres, de la taille et de la compacité de la poudre. Dans le deuxième et troisième chapitre, nous avons étudié respectivement les méthodes permettant une caractérisation fiable de ces deux paramètres physiques. Dans le quatrième chapitre, nous avons corrélé le seuil d'écoulement d'une suspension à ses propriétés physico-chimiques. Dans ce chapitre, notre objectif principal est d'étudier l'effet des paramètres morphologiques d'une poudre cimentaire sur la viscosité plastique de la suspension.

Nous étudions sur une large gamme de fractions volumiques solides, cinq poudres cimentaires simples (ciment, laitier, fillers calcaires, quartz et cendres volantes) et quatre poudres de ciments composés de type CEM III et CEM IV. Les forces interparticulaires ont été contrôlées par incorporation de superplastifiants ou modification des forces ioniques dans la suspension. A partir d'une approche théorique proposée dans la littérature, nous estimons les lois d'échelle reliant les paramètres morphologiques à la viscosité. Nous montrons dans un premier temps que la viscosité des suspensions non floculées ne dépend principalement que de la viscosité du fluide interstitiel, de la compacité de la poudre et de la fraction volumique solide. Nous montrons dans un deuxième temps que la viscosité plastique des suspensions cimentaires floculées simples dépend aussi des paramètres morphologiques de la poudre. Nos résultats sur les suspensions floculées fournissent une courbe maîtresse bien décrite par le modèle théorique établi, qui incorpore la taille des particules, leur rugosité de surface et la distance interparticulaire. Les modèles que nous développons trouvent leurs origines dans les équations décrivant la puissance de dissipation visqueuse à l'échelle de la particule. Finalement, nous validons le modèle prédictif de la viscosité sur le cas des poudres cimentaires composées.

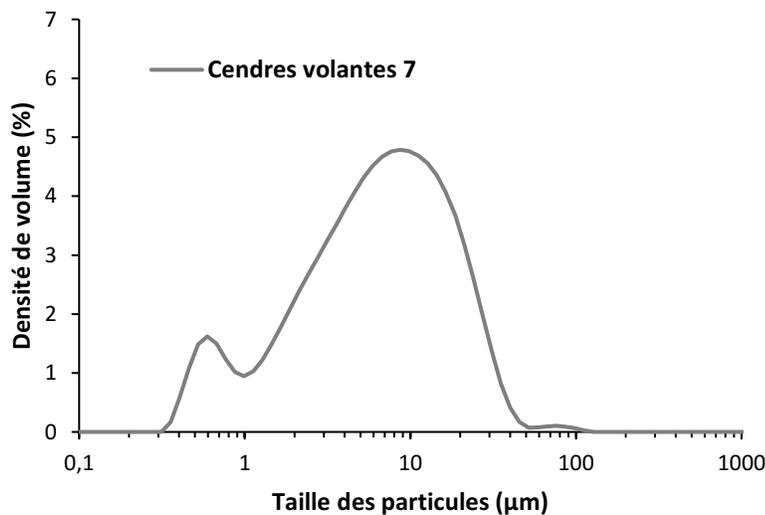
5.2 Influence des paramètres morphologiques sur la viscosité plastique d'une suspension : Cas des poudres simples

5.2.1 Matériaux et protocoles

a. Matériaux

Dans ce chapitre, nous nous servons des poudres de ciment, de laitier, de filler calcaire, de quartz et de cendres volantes présentées dans le quatrième chapitre. En plus, 4 poudres de quartz, 3 poudres de filler calcaire et une poudre des cendres volantes ont été également étudiées. Les distributions particulières de taille des poudres ont été mesurées par granulométrie laser, leurs compacités ont été mesurées par méthode de demande en eau française, et leurs masses volumiques ont été mesurées par le pycnomètre à eau. Les protocoles de mesures physiques sont détaillés dans les chapitres 2 et 3.

Les distributions particulières des différentes poudres sont données sur la Figure 5-1 . Les caractéristiques physiques des poudres sont données sur le Tableau 5-1.



Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

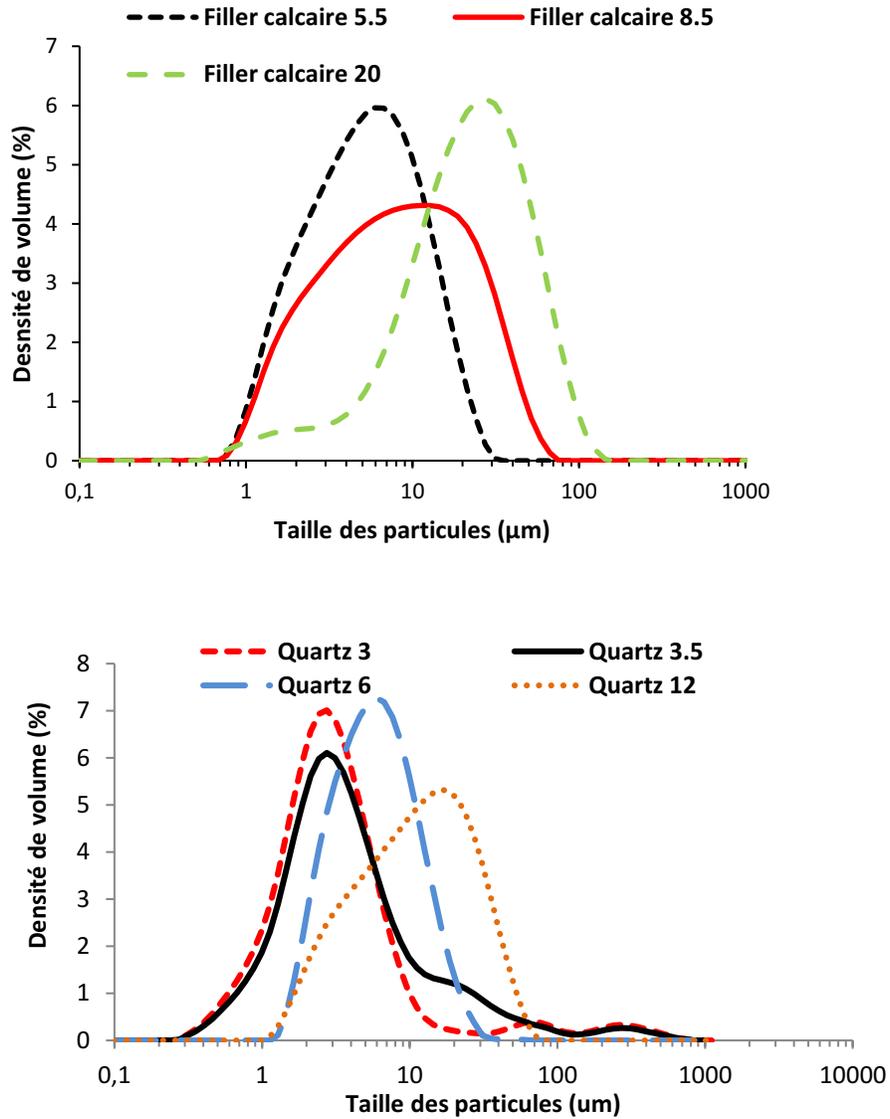


Figure 5-1. Distributions particulières de taille des poudres de ciment, laitier, cendres volantes et fillers calcaires et quartz.

Tableau 5-1. Paramètres physiques des poudres de cendres volantes et fillers calcaires et quartz

Matériau	Diamètre moyen en volume (μm)	Compacité (%)	Masses volumique (kg/m^3)
Cendres volantes 7	7	64.8	2000
Filler calcaire 5.5	5.5	65	2600
Filler calcaire 8.5	8.7	65.5	2600

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Filler calcaire 20	24.0	58.2	2600
Quartz 3	3.0	51.9	2600
Quartz 3.5	3.5	50.5	2600
Quartz 6	6.1	48.2	2600
Quartz 12	12.1	46.7	2600

Le superplastifiant utilisé est un poly-carboxylate ether avec un squelette d'acide méthacrylique et des chaînes latérales d'oxyde de polyéthylène (PEO) préparé par un processus d'estérification. Nous utilisons ici la notation suivante : ce polymère en peigne contient n segments, chacun avec une chaîne latérale. Chaque chaîne latérale contient P monomères. Chaque segment contient N monomères du squelette. Les paramètres moléculaires du PCE étudié ici sont $P = 23$, $N = 4$ et $n = 15$. Sa masse molaire, calculée à partir de sa structure moléculaire, est d'environ 20 000 g/mol [6].

b. Protocole de préparation des suspensions

Les suspensions fortement floculées de ciment, laitier, quartz, cendres volantes et filler calcaire ont été préparées de la même façon décrite dans le chapitre précédent.

Pour les suspensions faiblement floculée, l'ajout du superplastifiant dans les suspensions inertes a été effectué au premier contact poudre-eau. Dans les suspensions de ciment, l'ajout de superplastifiant a été effectué 15 minutes après le premier contact entre la poudre de ciment et l'eau dans le but de ne pas affecter le processus de nucléation des aluminates initiaux [6].

Les dosages en superplastifiants ont été choisis de façon à avoir une saturation d'adsorption et un seuil d'écoulement minimal.

Les concentrations en PCE utilisées sont précisées sur le Tableau 5-2.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Tableau 5-2. Dosage en superplastifiant pour une couverture complète de la surface et un seuil d'écoulement minimal. Le dosage se fait par le poids de la poudre

Matériau	Ciment	Laitier	Filler calcaire
Dosage en superplastifiants (%par rapport à la masse de la poudre)	1.5	0.7	0.8

c. Protocole de mesure des viscosités du fluide interstitiel

Nous rappelons qu'une partie du polymère qui ne s'adsorbe pas augmente la viscosité du fluide interstitiel [6]. Dans le but de mesurer la viscosité du fluide interstitiel, des suspensions de ciment, de laitier et des fillers calcaires ont été préparées à un dosage de saturation en superplastifiant (Tableau 5-2). Puis, le fluide interstitiel a été extrait par centrifugation et sa viscosité a été mesurée à l'aide d'un viscosimètre.

Le viscosimètre détecte et calcule la viscosité de la solution à partir de la mesure du courant électrique d'entraînement nécessaire pour faire résonner deux plaques de capteurs à une fréquence constante de 30 Hz et une amplitude inférieure à 1 mm. Cette méthode ne s'applique cependant qu'aux fluides newtoniens. Elle permet d'obtenir une répétabilité de 15 % des valeurs mesurées dans la plage de viscosité allant de 0,3 mPa.s à 10 000 mPa.s. Durant l'essai, une attention particulière est portée au maintien de la température constante à 24°C.

Les viscosités du fluide interstitiel mesurées sont données dans le Tableau 5-3. Nous supposons que la viscosité du fluide interstitiel pour les suspensions sans superplastifiants reste très proche de celle de l'eau et est de l'ordre de 1mPa.s.

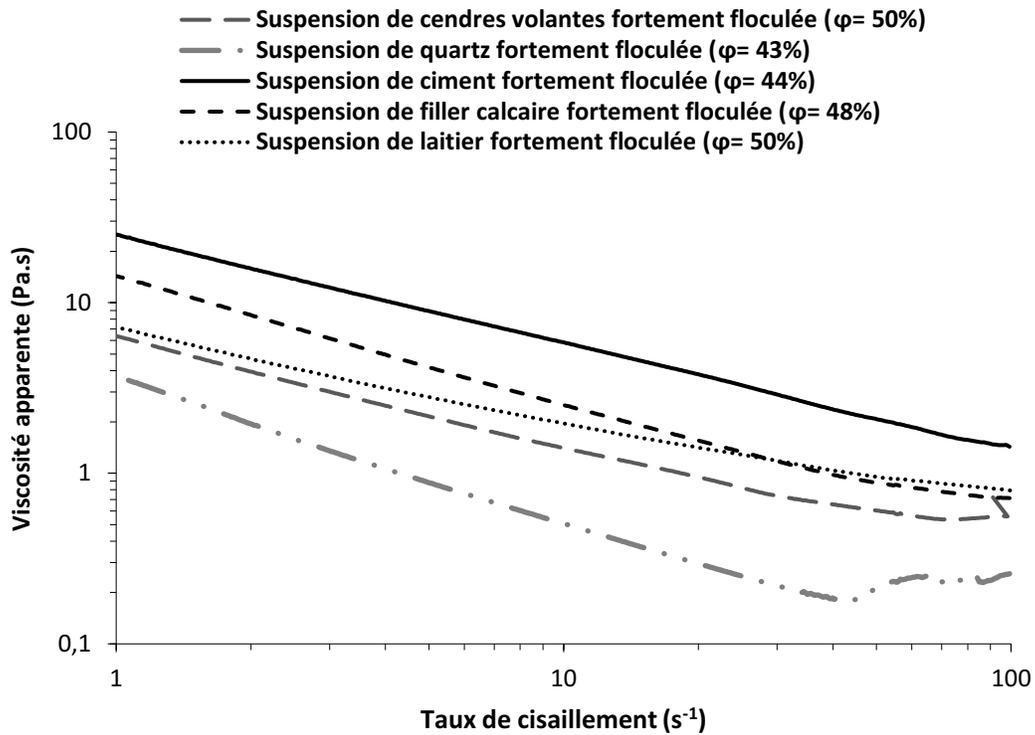
Tableau 5-3. Viscosités mesurées des fluides interstitiels des suspensions faiblement floculées

Matériau	Ciment	Laitier	Calcaire 5.5	Calcaire 8.5	Calcaire 24
Viscosité du fluide interstitiel (mPa.s)	1.9	1.7	1.1	1.3	1.5

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Les courbes d'écoulement des suspensions préparées ont été mesurées suivant le protocole décrit dans le premier chapitre. Les modèles de Bingham et de Bingham modifié ont été utilisés pour estimer les viscosités plastiques des suspensions respectivement pour les pâtes sans PCE et avec PCE.

5.2.2 Résultats : Mesures rhéologiques



Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

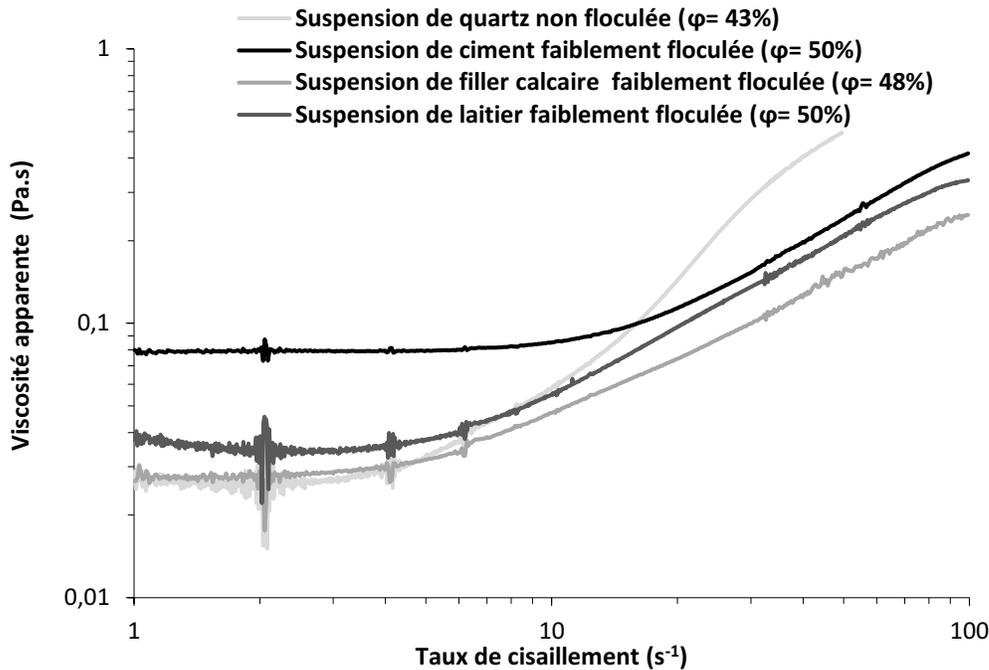


Figure 5-2. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement (a) Suspensions fortement flocuées des ciment 8, laitier 8,6, filler calcaire 9, quartz 7 et cendres volantes 7 (b) Suspensions faiblement flocuées de ciment 8, laitier 8,6, filler calcaire 9, et suspension non floculée du quartz 7

Nous traçons sur la Figure 5-2-a les viscosités apparentes en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions fortement flocuées de quartz, ciment, filler calcaire, cendres volantes et laitier. Toutes les suspensions représentent un comportement rhéofluidifiant à des faibles et moyens taux de cisaillement (i.e. viscosité apparente décroissante en fonction du taux de cisaillement). Nous rappelons que d'après les résultats de la littérature [7-8], et du chapitre 4, les particules de ciment, laitier et filler calcaire dans l'eau et le quartz dans la solution d'hydroxyde de calcium interagissent via les interactions de Van der Waals. Nous rappelons que la compétition entre les effets colloïdaux et hydrodynamiques est à l'origine de la rhéofluidification de la pâte à faibles et moyens taux de cisaillement. Comme le montre la Figure 5-2-b, quand le superplastifiant est rajouté, le comportement rhéofluidifiant disparaît et nous observons la présence d'un plateau newtonien suivi d'un comportement rhéoépaississant aux taux de cisaillement plus importants

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

(i.e. viscosité apparente augmente en fonction du taux de cisaillement). Nous rappelons que les PCE s'adsorbent à la surface des particules de ciment, introduisent des forces de répulsion stérique qui entraînent une diminution de l'amplitude des forces attractives de Van der Waals et augmentent les distances interparticulaires dans les suspensions [1]. Comme la contribution colloïdale devient négligeable face à la dissipation visqueuse, nous observons un plateau newtonien. Pour les suspensions de quartz non floculées, les forces d'attraction de van der Waals sont inexistantes et seule la dissipation visqueuse domine à faibles taux de cisaillement.

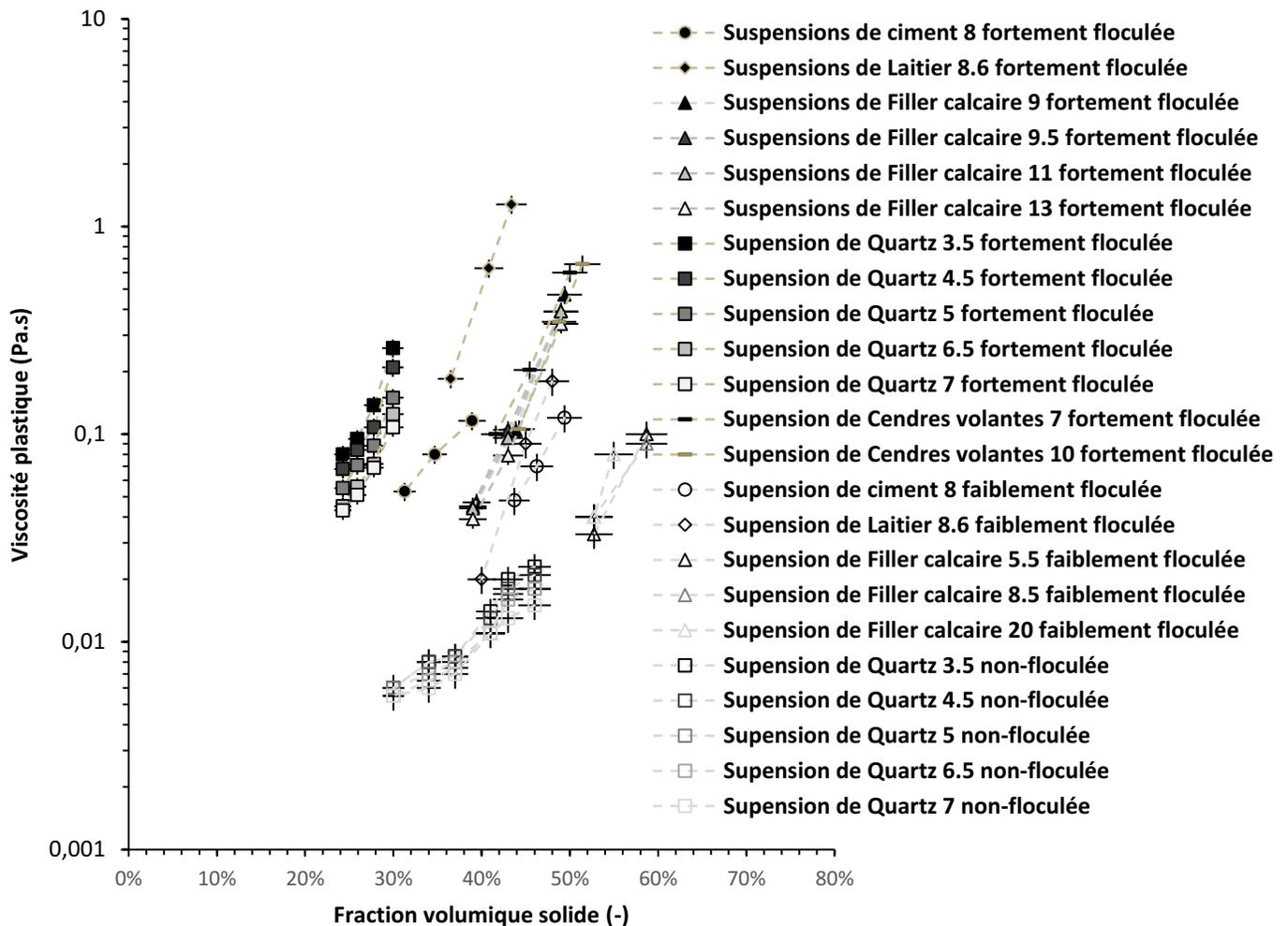


Figure 5-3. Viscosités plastiques des suspensions fortement, faiblement et non floculées en fonction de la fraction volumique solide

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Nous traçons sur la Figure 5-3 la viscosité plastique en fonction de la fraction volumique solide pour toutes les suspensions étudiées dans ce travail. On peut noter que la viscosité des suspensions non floculées (c'est-à-dire les particules de quartz dans l'eau) est bien capturée par la fraction volumique solide relative, quelle que soit la taille des particules de quartz. Néanmoins, les viscosités plastiques des suspensions fortement et faiblement floculées montrent une forte dépendance aux paramètres de taille de la poudre. En comparant la viscosité des suspensions de quartz fortement floculées (i.e. quartz dans l'hydroxyde de calcium) ou de suspensions de calcaire fortement floculées, nous remarquons que la viscosité augmente lorsque le diamètre moyen des particules diminue. Nous rappelons que la viscosité du fluide interstitiel reste presque constante et ne pourrait pas expliquer ces différences (Cf. Tableau 5-3).

Nous constatons en outre que les suspensions faiblement floculées ont une viscosité plus faible que celles des suspensions fortement floculées. De plus, nous constatons que les suspensions floculées présentent une viscosité plus élevée que les suspensions non floculées.

Nous rappelons ici que la viscosité plastique correspond à la réponse newtonienne du système et ne devrait donc pas dépendre directement des forces colloïdales interparticulaires. Cependant, l'augmentation de la viscosité des suspensions floculées est une conséquence indirecte de ces forces qui maintiennent les particules à des distances très faibles.

5.2.3 Analyse et discussion

Afin de pouvoir expliquer les résultats obtenus, il est primordial d'établir d'abord une base physique permettant de comprendre la nature des forces contrôlant la viscosité plastique d'une suspension de poudres cimentaires. Prenons le modèle basique de deux particules rugueuses caractérisées par leur rugosité a^* et ayant une taille d , immergées dans une solution caractérisée par une viscosité μ_0 . L'ensemble de la suspension étant cisailé à un taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. Selon les ordres de grandeurs entre les 3 paramètres : taille de particules, distance interparticulaire et rugosité des particules, nous établissons 3 différents régimes régissant les dépendances des forces dans la suspension aux paramètres physiques de la poudre. Pour chacun des trois régimes,

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

nous estimons par la suite les forces de dissipation visqueuse à l'échelle de la particule. La viscosité relative (i.e. le rapport entre la viscosité apparente et la viscosité du fluide interstitiel) de la suspension est proportionnelle au rapport entre la puissance dissipée autour d'une particule et la puissance dissipée dans un volume équivalent de liquide $\mu_0 d^3 \dot{\gamma}$ [9].

A une fraction volumique solide constante, la viscosité plastique de la suspension est donnée par [9] :

$$\mu \sim \frac{P_{\text{dissipation}}}{\text{Volume équivalent } \dot{\gamma}^2} \sim \frac{P_{\text{dissipation}}}{d^3 \dot{\gamma}^2} \quad (5.1)$$

Avec :

$P_{\text{dissipation}}$: Puissance de drainage dissipée autour d'une seule particule

En gardant à l'esprit, que physiquement, la rugosité (i.e. rayon de courbure aux points de contact) est toujours inférieure ou égale à la taille des particules, nous distinguons trois cas de figure.

Dans le premier cas, la distance interparticulaire est du même ordre de grandeur que la taille des particules (Cf. Figure 5-4.a). Ce régime peut être associé à des concentrations volumiques solides très faibles (des distances interparticulaires importantes) pour des suspensions de particules non floculées. Comme les particules sont loin les unes des autres, la viscosité résulte de la force de drainage visqueux autour d'une particule, qui est proportionnelle à $\mu_0 d^2 \dot{\gamma}$ [3]. Ainsi, la puissance de dissipation est proportionnelle à $\mu_0 d^3 \dot{\gamma}^2$. En utilisant l'équation (5.1), on note :

$$\text{Pour } h \approx d : \quad \mu \propto \mu_0 \quad (5.2)$$

On peut noter dans ce régime que les particules sont beaucoup trop éloignées pour tenir compte des spécificités de surface dans le terme des dissipations visqueuses. Ainsi, la rugosité et la taille des particules ne jouent aucun rôle. Ce résultat est en accord avec la loi d'Einstein qui donne la viscosité de ces systèmes par : $\mu = \mu_0(1 + k\phi)$, avec k est un facteur de forme qui est égal à 2,5 pour des particules sphériques [10].

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Dans le deuxième régime, la distance interparticulaire est du même ordre de grandeur que la rugosité de surface mais considérablement plus faible que la taille des particules (Cf. Figure 5-4.b). Ce régime peut avoir lieu pour des particules non floculées à des concentrations solides assez élevées. Dans ce cas, ce sont les forces d'aspiration qui dominent les dissipations visqueuses [3]. Elles sont liées à la capacité à aspirer le fluide entre deux particules avoisinantes et est proportionnelle à $\mu_0 d^3 \dot{\gamma} / h$ [3]. La puissance de dissipation dans ce cas est proportionnelle à $\mu_0 d^4 \dot{\gamma}^2 / h$. Ainsi, en utilisant l'équation (5.1), on obtient :

$$\text{Pour } a^* \leq h \ll d : \mu \propto \mu_0 \frac{d}{h} \quad (5.3)$$

Pour des suspensions non floculées, les particules se répartissent de façon isotrope et homogène. La distance interparticulaire est imposée alors par la taille des particules et la fraction volumique solide relative (i.e. rapport entre la fraction volumique solide et la compacité de la poudre) dans le système. Une estimation de cette distance est donnée par l'équation (5.4) [11] :

$$h = d \left(\frac{\phi}{\phi_{max}}^{-1/3} - 1 \right) \quad (5.4)$$

Ainsi, l'équation (5.3) devient :

$$\text{Pour } a^* \leq h \ll d : \mu \propto \mu_0 \quad (5.5)$$

On conclut que, bien que les fractions volumiques solides pour les suspensions non floculées soient relativement élevées, la réponse du système demeure similaire à celle obtenue pour des suspensions non floculées à faibles fractions volumiques solides. Bien que la rugosité définisse l'existence du régime, on peut noter que la rugosité n'a pas d'influence sur la dissipation visqueuse locale. Ces résultats sont en accord avec les modèles de Krieger-Dougherty et Quemeda qui lient la viscosité de ces systèmes à la fraction volumique solide relative (i.e. rapport entre la fraction volumique solide et la compacité de la poudre) [12-13].

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Dans le troisième régime, la distance interparticulaire est petite en comparaison avec la rugosité de surface de la particule et est négligeable par rapport à sa taille (Cf. Figure 5-4-c). Ce régime peut se produire pour des suspensions cimentaires floculées [4,14] ou pour les suspensions non floculées de particules rugueuses quand la fraction solide dans le système s'approche de sa compacité. Ainsi, les forces d'aspiration qui dominent les forces visqueuses sont proportionnelles à $\mu_0 a^{*2} d \dot{\gamma} / h$ et la puissance de dissipation est proportionnelle à $\mu_0 a^{*2} d^2 \dot{\gamma}^2 / h$. En se basant sur l'équation (5.1), on note :

$$\text{Pour } h \ll a^* < d : \mu \propto \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd} \quad (5.6)$$

Dans ce cas, la viscosité de la suspension dépend des paramètres morphologiques (i.e. taille et rugosité de surface) de la poudre.

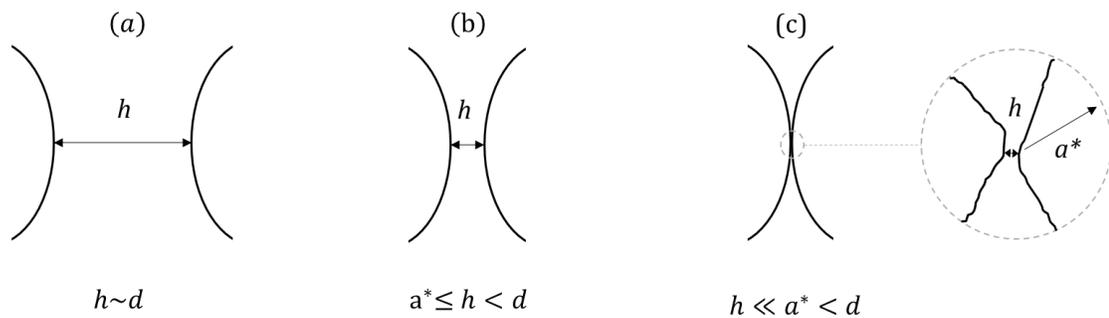


Figure 5-4. Représentation schématique du diamètre moyen d , de la distance interparticulaire h et de la rugosité de surface a^* .

A la lumière de l'étude physique établie dans cette partie, nous visons dans la suite à interpréter les résultats expérimentaux obtenus sur l'ensemble des suspensions étudiées ici.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

a. Cas des suspensions non-floculées – Suspensions de quartz dans l'eau

Pour une suspension non-floculée composée de particules de taille moyenne de 10 μm et ayant une fraction volumique solide relative de 0,8, l'équation (5.4) permet d'estimer une distance interparticulaire de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. D'après la littérature [4] [15-16] et les résultats du quatrième chapitre, la rugosité de surface moyenne des poudres cimentaires broyées est également de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ainsi, la viscosité plastique des suspensions non-floculées à une fraction volumique solide relative fixée, peut-être estimée sur la base des équations (5.3 et 5.5), et est donnée par $\mu \propto \mu_0 \frac{d}{h} \propto \mu_0$.

Nous notons à partir de cette équation que la viscosité des suspensions non floculées de particules rugueuses est indépendante de la taille des particules.

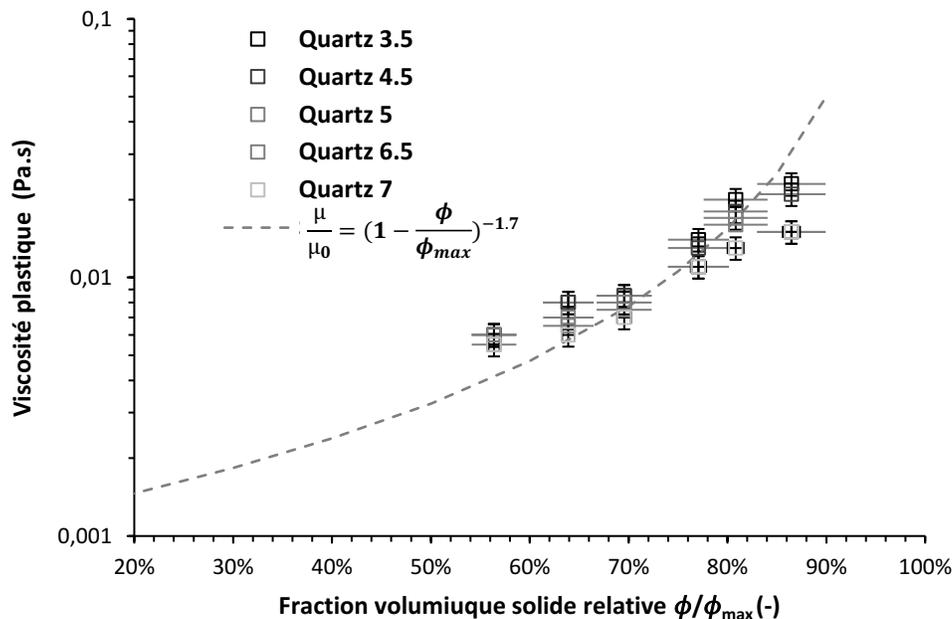


Figure 5-5. Viscosité plastique en fonction de la fraction solide volumique relative des suspensions de quartz dans l'eau. La ligne pointillée représente le modèle de Quemeda, avec un exposant égal à 1,7.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Nous traçons sur la Figure 5-5 la viscosité plastique en fonction de la fraction volumique solide relative pour les suspensions non floculées (i.e. quartz dans l'eau). Les résultats expérimentaux sont en accord avec l'équation (5.5) et sont décrits par le modèle empirique de Quemeda avec un exposant 1.7 [13]. La valeur de l'exposant qui est un sujet de discussion dépend de la forme des particules [17] et de la polydispersité de la poudre [18]. Quand la fraction volumique solide relative augmente considérablement et s'approche de 1, une faible dépendance de la viscosité plastique aux paramètres morphologiques de la poudre commence à se marquer. En effet, à des fractions volumiques solides autour de la compacité du système, les distances interparticulaires chutent, et le troisième régime commence à apparaître.

b. Cas des suspensions floculées

Nous rappelons que pour les suspensions fortement floculées, ce sont les forces de Van der Waals qui dominent les interactions colloïdales entre les particules, et les distances interparticulaires dans ce cas sont de l'ordre de quelques nanomètres [1,14]. Conformément aux résultats des analyses sur le seuil d'écoulement (Cf. Chapitre 4), la même distance sépare les particules dans les suspensions fortement floculées étudiées ici indépendamment de leurs tailles ou de leurs natures minéralogiques. Pour les suspensions faiblement floculées, la présence de PCE ne fait augmenter les distances interparticulaires que de quelques nanomètres [1]. A un dosage de saturation, cette distance est imposée par la microstructure du PCE lui-même.

L'estimation des rugosités de surface des particules a été faite en se basant sur les résultats d'analyse du seuil d'écoulement reportés dans le chapitre précédent (Cf. Chapitre 4). Nous rappelons que les rugosités de surface calculées pour les différentes particules sont très proches et sont de l'ordre de 800 nm.

Ainsi, nous déduisons que dans le cas des suspensions cimentaires faiblement et fortement floculées : $h \ll a^* < d$ et notre approche prédit que $\mu \propto \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd}$.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

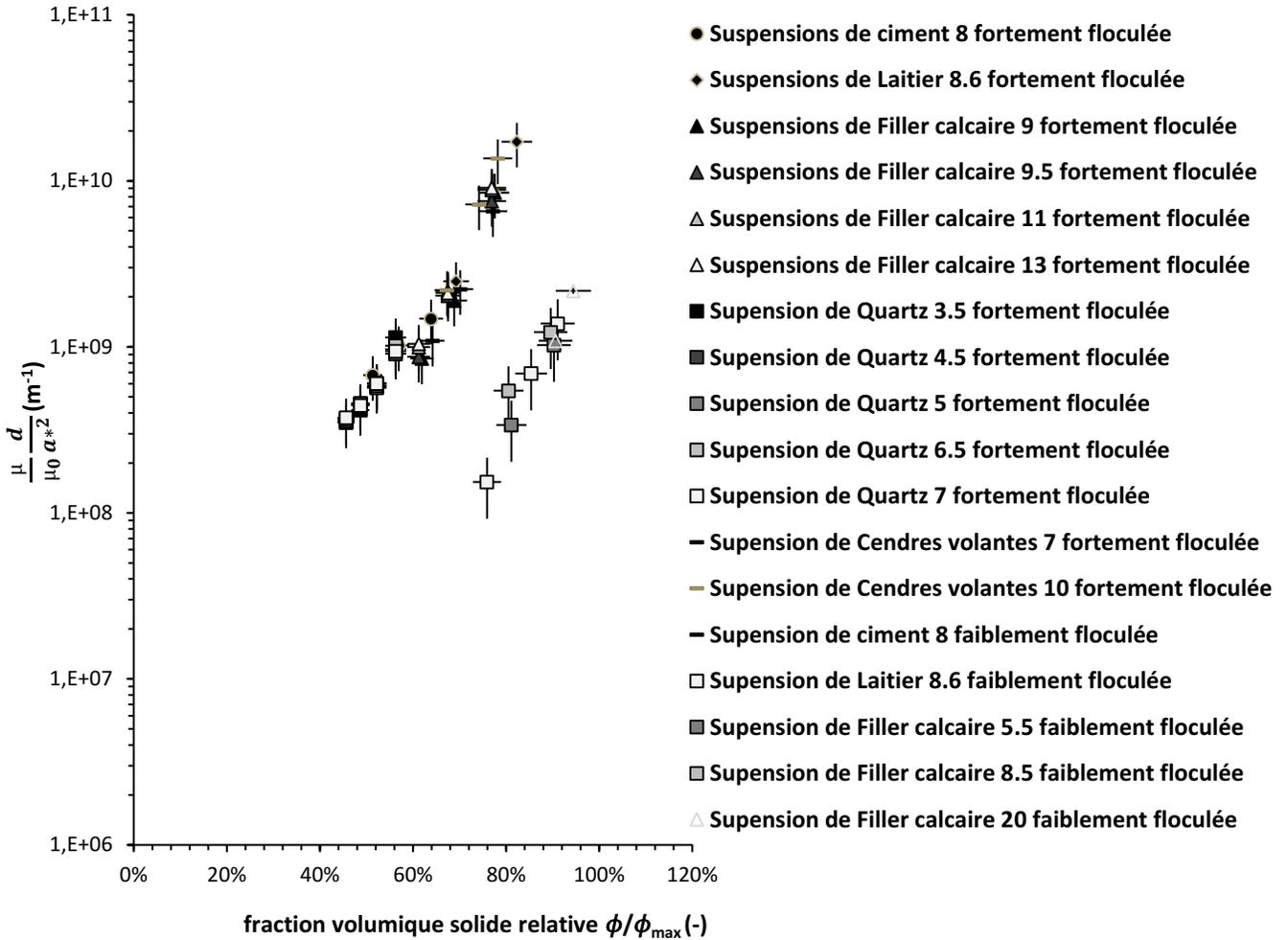


Figure 5-6. Viscosité plastique relative multipliée par $\frac{d}{a^{*2}}$ en fonction de la fraction volumique solide relative des suspensions faiblement et fortement floculées

Afin de vérifier la dépendance de la viscosité plastique aux paramètres morphologiques de la poudre suggérée par l'équation (5.6), nous traçons sur la Figure 5-6, la viscosité plastique relative multipliée par $\frac{d}{a^{*2}}$ en fonction de la fraction volumique solide relative des suspensions fortement et faiblement floculées. Nos résultats se regroupent en deux courbes maîtresses pour toutes les suspensions étudiées ici. Ceci montre clairement que la viscosité est inversement proportionnelle au diamètre des particules et proportionnelle au carré de la rugosité de surface. Nous soulignons

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

cependant que les poudres utilisées ici semblent avoir, au vu des résultats du chapitre 4, des rugosités de surface assez proches. Il sera intéressant par la suite de vérifier les dépendances de la viscosité plastique à la rugosité sur d'autres poudres plus ou moins rugueuses. La courbe maîtresse capturant les viscosités élevées rassemble les suspensions fortement floculées de référence tandis que l'autre courbe maîtresse rassemble les suspensions faiblement floculées. Nous rappelons que, comme suggéré par Hot et al [1], les forces de répulsion résultant de la contribution stérique des superplastifiants augmentent la distance moyenne entre les particules et peuvent expliquer l'écart observé.

Afin de vérifier la dépendance aux paramètres morphologiques de la poudre et la distance interparticulaire suggérée par l'équation (5.6), nous avons besoin d'une estimation de la distance de séparation des particules. Comme établi dans le chapitre 4, pour les suspensions fortement floculées étudiées ici sans addition de polymère, la distance de séparation h_0 est de l'ordre de 1,6 nm.

Pour les suspensions faiblement floculées, le PCE est adsorbé grâce aux groupes carboxyliques de sa chaîne principale. Ses chaînes latérales, qui sont libres de se déplacer en solution, maximisent leur entropie de configuration en s'allongeant dans la direction perpendiculaire à la surface des particules. La densité et la longueur de ces chaînes latérales déterminent l'épaisseur de la couche adsorbée [6]. Comme avancé dans [1], pour une poudre avec des propriétés morphologiques fixes, et à la même fraction solide, $\frac{\mu_{faiblement\ floculé}}{\mu_{fortement\ floculé}} = \frac{h_0}{h}$. Ici, nous notons grâce à nos résultats que pour deux suspensions de poudres avec des propriétés physiques différentes, et à la même

fraction solide, $\left(\frac{\mu d}{\mu_0 a^{*2}}\right)_{faiblement\ floculé} / \left(\frac{\mu d}{\mu_0 a^{*2}}\right)_{fortement\ floculé} = \frac{h_0}{h}$. Ceci permet d'estimer des

distances interparticulaires de l'ordre de 30 nm en présence de superplastifiants pour l'ensemble des suspensions faiblement floculées étudiées ici.

Théoriquement, à la saturation d'adsorption, l'épaisseur de la couche de PCE adsorbée à la surface des particules cimentaires pour un PCE dans un bon solvant appartenant au régime Flexible Backbone Worm [19], est donnée par [20] :

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

$$R_{AC} = (2\sqrt{2}(1 - 2\chi \frac{a_p}{a_N})^{\frac{1}{5}} a_p P^{\frac{7}{10}} N^{\frac{-1}{10}} \quad (5.7)$$

Où χ est le paramètre de Flory ($\chi = 0,37$ à 25°C), $a_p = 0,36$ nm et $a_N = 0,25$ nm.

A partir de l'équation (5.7), nous calculons une distance interparticulaire de l'ordre de $h=2*R_{AC}\approx 6$ nm.

Nous notons que les distances interparticulaires que nous estimons expérimentalement (30 nm) dépassent les distances interparticulaires calculées théoriquement (6 nm). Ceci peut être expliqué par l'adsorption multiple des PCE [21] ou encore à la présence des forces de déplétion répulsives en présence de PCE non adsorbés pour les suspensions faiblement floculées [22].

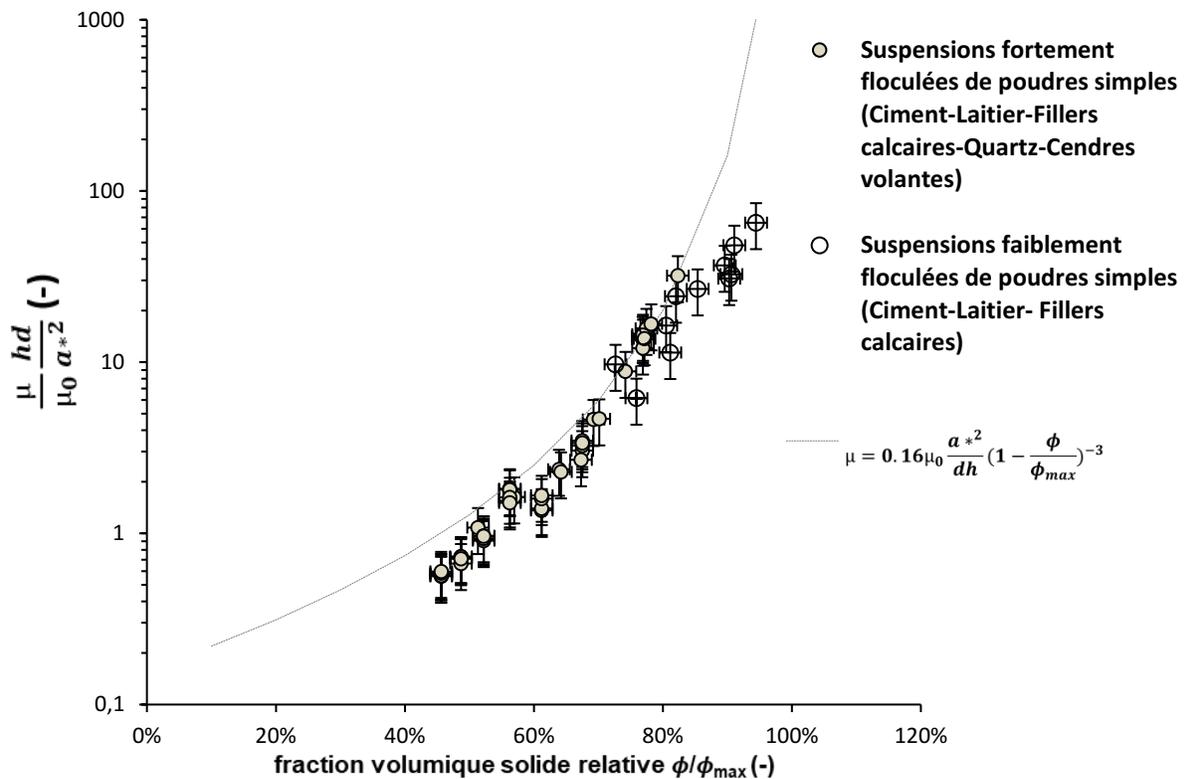


Figure 5-7. Variations des viscosités plastiques relatives des suspensions fortement et faiblement floculées divisées par $\frac{a^*2}{hd}$ en fonction des fractions volumiques solides relatives. (h suspension faiblement floculée=30 nm)

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Nous traçons sur la Figure 5-7 les variations de viscosité plastique relative divisée par $\frac{a^{*2}}{hd}$ pour les différentes suspensions des poudres cimentaires étudiées ici en fonction des fractions volumiques solides relatives. Nos résultats montrent une courbe maîtresse regroupant toutes les suspensions floculées étudiées ici corroborant l'équation (5.6) sur une large gamme de fractions volumiques relatives. Nous notons en outre que la dépendance du terme $\frac{\mu}{\mu_0} \frac{dh}{a^{*2}}$ à la fraction volumique solide relative seule est bien décrite par le modèle de Quemeda avec un exposant de 3.

Nous rappelons que la distribution de la taille des particules, la compacité et la viscosité du fluide interstitiel ont été déterminées par des mesures indépendantes et ne peuvent être considérées comme des paramètres d'ajustement. La rugosité de surface des particules (rayon de courbure moyen aux points de contact) a été estimée à partir de la mesure du seuil d'écoulement et du Yodel correspondant (Chapitre 4). En présence de PCE, la distance interparticulaire a été estimée en se basant sur la caractérisation microstructurale du superplastifiant utilisé. En absence de PCE, la distance interparticulaire est une donnée de la littérature.

5.3 Validation du modèle de la viscosité plastique sur des suspensions de ciments composés

5.3.1 Matériaux et protocoles

Les deux ciments composés de ciment, laitier et filler calcaire étudiés dans le quatrième chapitre ont été étudiés ici aussi. En plus, deux ciments composés industriels ont été également étudiés. A savoir, un CEM III industriel (36% Clinker+ 64% Laitier), un CEM IV industriel (50% Clinker + 50% pouzzolane naturelle). Les proportions sont des proportions volumiques. Les distributions particulaires mesurées par granulométrie laser des différentes poudres sont données sur les Figure 4-10 et Figure 5-8. Les compacités des poudres ont été mesurées par la méthode de demande en eau française et leurs masses volumiques par pycnomètre à eau. Les protocoles de

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

mesure sont détaillés dans les chapitres 2 et 3. Les propriétés physiques des poudres sont représentées sur le Tableau 4-4 et le Tableau 5-4.

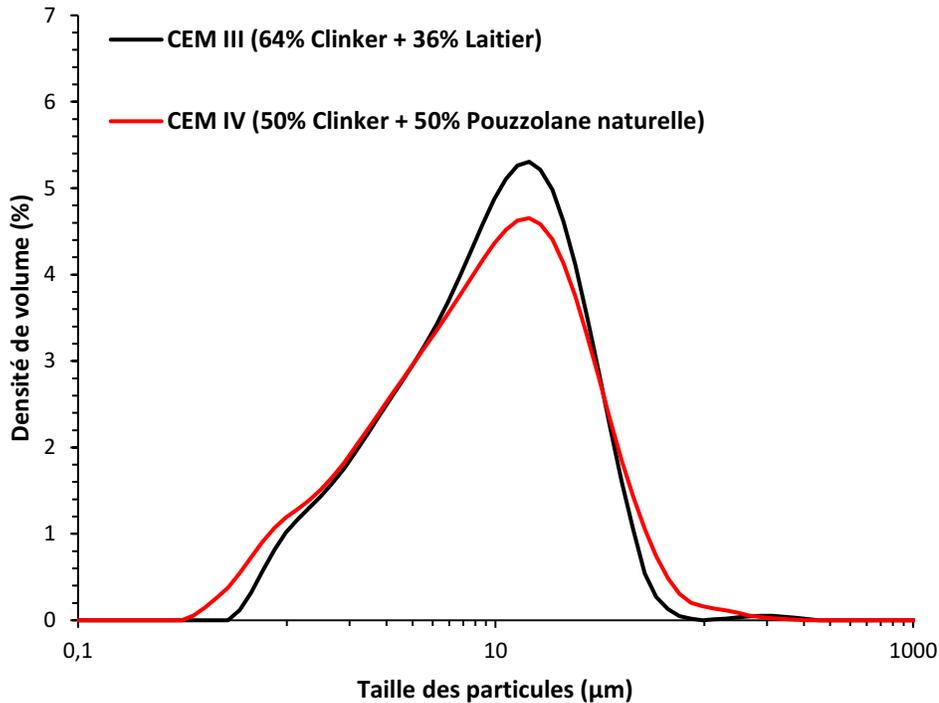


Figure 5-8. Distributions particulières de taille des poudres cimentaires binaires composées

Tableau 5-4. Caractéristiques physiques des ciments composés

Matériau	Diamètre moyen en volume (μm)	Compacité (%)	Masse volumique (kg/m^3)
CEM III (64% Ciment + 36% Laitier)	9.9	59.6	2960
CEM IV (50% Ciment + 50% Pouzzolane naturelle)	10.4	61.1	2890

Le protocole de préparation des pâtes cimentaires est le même que celui décrit dans la section 5.2.1.b. Les dosages en superplastifiants ont été choisis de façon à avoir une saturation de l'adsorption et un seuil d'écoulement minimal. Les concentrations en PCE utilisées sont précisées sur le Tableau 5-5. Les viscosités des fluides interstitiels des suspensions ont été mesurées selon

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

le même protocole décrit dans la section 5.2.1.c. Le Tableau 5-6 représente les viscosités mesurées.

Tableau 5-5. Dosage en superplastifiant pour une couverture complète de la surface et un seuil d'écoulement minimal pour les poudres de ciment composé. Le dosage se fait par le poids de la poudre

Matériau	CEM III	CEM IV
Dosage en superplastifiants (%par masse de ciment)	1,2	1,2

Tableau 5-6. Viscosités mesurées des fluides interstitiels des suspensions faiblement floculées des ciments composés

Matériau	CEM III	CEM IV
Viscosité du fluide interstitiel (mPa.s)	1.5	1.8

Les courbes d'écoulement des pâtes préparées ont été mesurées suivant le protocole décrit dans le premier chapitre. Pour remonter aux viscosités plastiques des suspensions, les modèles de Bingham et de Bingham modifié ont été utilisés respectivement pour les pâtes sans PCE et avec PCE.

5.3.2 Résultats

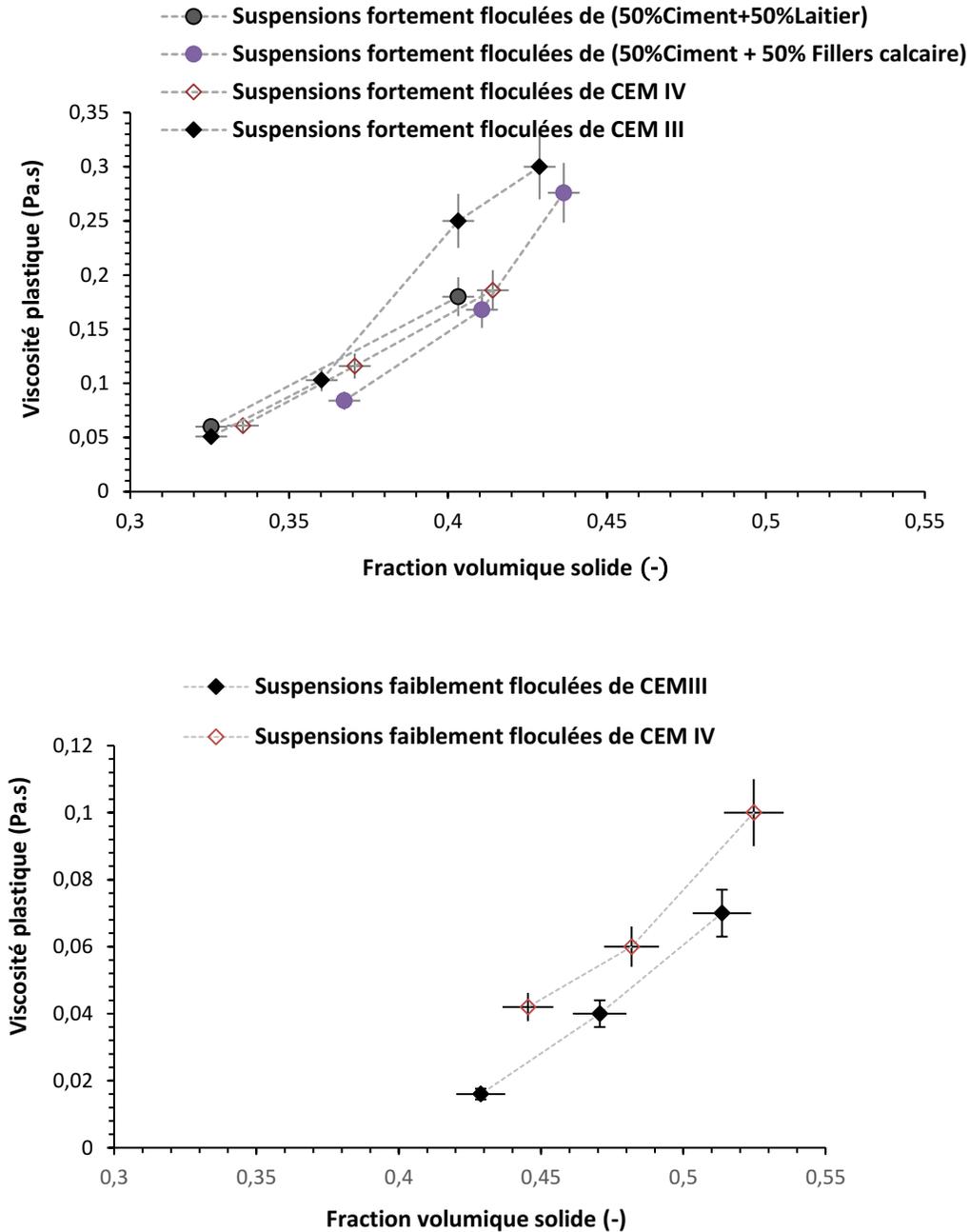


Figure 5-9. Viscosité plastiques des suspensions de ciments composés en fonction de la fraction volumique solide. a) Suspensions fortement floculées. b) Suspensions faiblement floculées.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Sur la Figure 5-9, les viscosités plastiques des suspensions des ciments composés sont représentées en fonction des fractions volumiques solides. La Figure 5-9.a représente les viscosités plastiques des suspensions fortement floclées (sans superplastifiants). La Figure 5-9.b représente les viscosités plastiques pour les suspensions faiblement floclées (avec superplastifiant). Nous observons qu'à une même fraction volumique solide, les viscosités plastiques des suspensions sont légèrement différentes. Ceci est expliqué par les tailles des particules et les compacités assez proches pour ces ciments.

5.3.3 Analyse et discussion

Nous vérifions dans ce paragraphe si le modèle de corrélation des viscosités plastiques aux paramètres physiques de la poudre, établi précédemment sur les suspensions simples, peut être extrapolé au cas des suspensions composées. Nous rappelons que nous travaillons toujours sur des poudres cimentaires qui floclent dans l'eau et que le rajout de superplastifiants ne fait qu'augmenter les distances interparticulaires de quelques nanomètres. Ainsi, pour les suspensions fortement et faiblement floclées, nous estimons que nous nous situons toujours dans le cas où la distance interparticulaire est négligeable devant la rugosité qui, à son tour, est plus petite que la taille des particules : $h \ll a^* < d$.

Dans ce cas, les viscosités plastiques des suspensions peuvent être liées aux paramètres de taille de la poudre à une fraction volumique relative donnée par l'équation (5.6) : $\mu \propto \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd}$.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

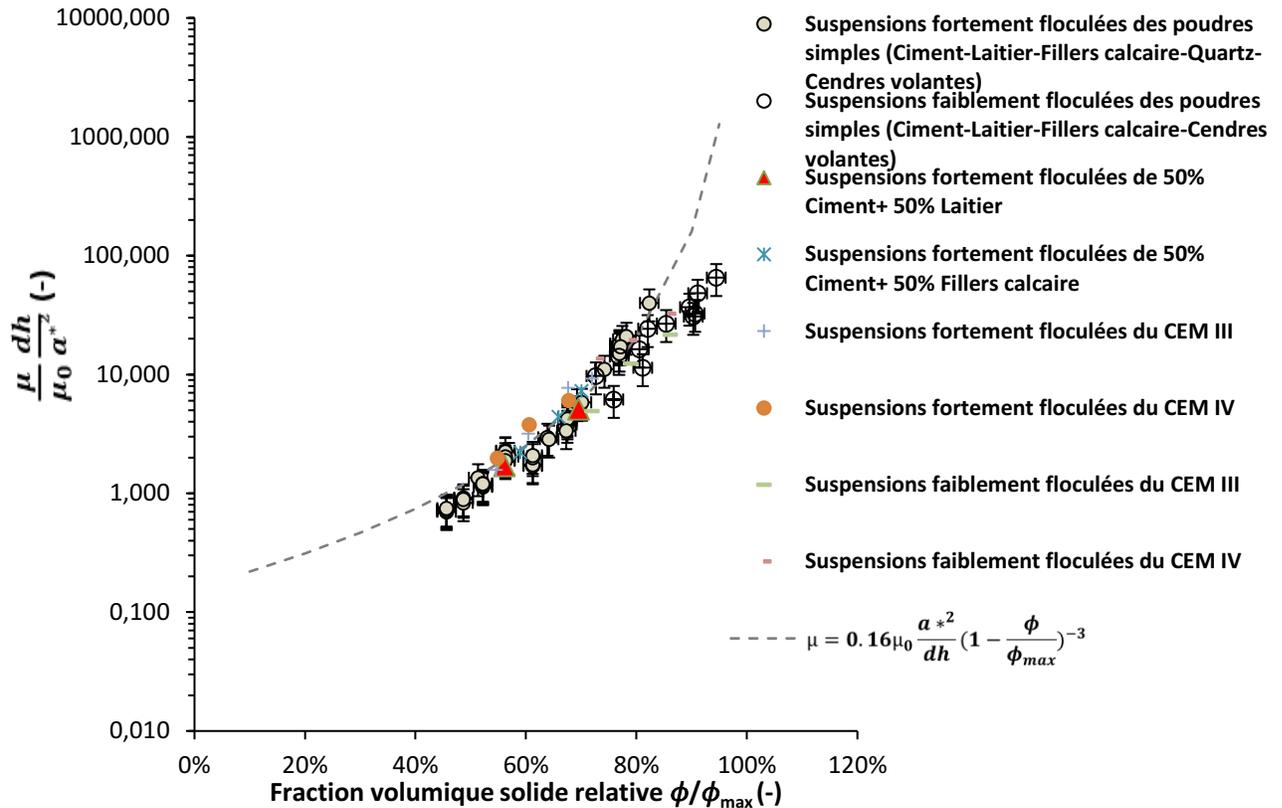


Figure 5-10. Variations des viscosités plastiques relatives des suspensions fortement et faiblement floculées divisées par $\frac{a^{*2}}{hd}$ en fonction de la fraction volumique solide relative. Validation pour les poudres de ciments composés

Nous traçons sur la Figure 5-10 les viscosités plastiques des suspensions de ciments composés multipliées par $\frac{a^{*2}}{hd}$ en fonction de la fraction volumique solide relative sur la même courbe de suspensions simples étudiées précédemment (Cf. Figure 5-7). Nous rappelons que comme les suspensions des poudres simples, la rugosité des particules est estimée à environ 800 nm et la distance interparticulaire en présence de PCE $h=30$ nm.

La Figure 5-10 montre que les viscosités plastiques des suspensions de ciment composés suivent la même loi de viscosité que les poudres cimentaires simples.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Ce résultat permet non seulement de corrélérer la viscosité plastique d'une poudre de ciment, qu'elle soit composée ou non, à ses propriétés morphologiques, mais surtout d'adapter la composition des ciments composés en fonction de leurs propriétés physiques afin d'obtenir des propriétés rhéologiques cibles. Dans le dernier chapitre, nous exploiterons le modèle de viscosité développé ainsi que le Yodel pour le seuil d'écoulement afin d'optimiser morphologiquement et rhéologiquement une suspension de ciment ternaire.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, notre objectif principal était d'étudier l'effet des paramètres morphologiques d'une poudre cimentaire sur la viscosité plastique de la suspension. La particularité de ces suspensions se présente dans leur aspect concentré, floculé ainsi que dans la rugosité de leurs particules constitutives. Ici, nous avons montré que ces caractéristiques spécifiques induisent une modification des principales dépendances paramétriques de la viscosité plastique de ces suspensions. Nous avons travaillé sur des poudres inertes (laitier, fillers calcaires, quartz et cendres volantes) et sur la poudre de ciment qui est réactive. Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur les poudres simples. Nous avons établi selon l'état de floculation du matériau les dépendances de sa viscosité plastique à ses propriétés morphologiques. A des fractions volumiques solides relatives données, nous avons montré, pour des suspensions non floculées et concentrées, que la viscosité plastique est indépendante des paramètres morphologiques de la poudre et est proportionnelle à μ_0 . Pour des suspensions floculées avec ou sans superplastifiants, la viscosité plastique dépend fortement des paramètres morphologiques de la poudre et est proportionnelle à $\mu_0 \frac{a^{*2}}{hd}$ ceci est notamment le cas des suspensions cimentaires. Finalement, nous avons montré que la loi de viscosité pour les suspensions floculées des poudres simples est également valide pour le cas des poudres composées.

Cette corrélation établie entre les propriétés morphologiques des particules (particulièrement leur taille moyenne et leur compacité) et la viscosité des matériaux cimentaires ouvre la voie vers

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

le développement de suspensions cimentaires fluides optimisées avec une teneur plus faible en superplastifiants ou des fractions volumiques solides plus élevées dans la matrice. En effet, la compréhension de l'impact des caractéristiques physiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension permet de mieux comprendre l'impact de la substitution partielle du clinker par des poudres minérales dans les ciments à faibles impacts environnementaux et même d'améliorer la rhéologie de ces suspensions selon des propriétés de fluidité cible. Cet aspect sera discuté plus en détails dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

Références

- [1] Hot, Julie, et al. "Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes." *Cement and concrete research* 63 (2014): 12-19.
- [2] Yammine, Joumana. *Rhéologie des bétons fluides à hautes performances: relations entre formulations, propriétés rhéologiques, physico-chimie et propriétés mécaniques*. Diss. 2007.
- [3] Coussot, P., and Ch Ancey. "Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes." *Physical Review E* 59.4 (1999): 4445.
- [4] Roussel, Nicolas, et al. "Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art." *Cement and Concrete Research* 40.1 (2010): 77-84.
- [5] De Schutter, Geert, and Dimitri Feys. "Pumping of fresh concrete: insights and challenges." *RILEM Technical Letters* 1 (2016): 76-80.
- [6] Bessaies-Bey, Hela. *Polymères et propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment: une approche physique générique*. Diss. Paris Est, 2015.
- [7] Flatt, Robert J. "Dispersion forces in cement suspensions." *Cement and Concrete Research* 34.3 (2004): 399-408.
- [8] Fusier, Jennifer. *Suspensions floculées modèles: de la caractérisation à la modélisation*. Diss. Paris Est, 2016.
- [9] Brenner, Howard. "Dissipation of energy due to solid particles suspended in a viscous liquid." *the Physics of Fluids* 1.4 (1958): 338-346.
- [10] Einstein, Albert. *Eine neue bestimmung der moleküldimensionen*. Diss. ETH Zurich, 1905.
- [11] Yammine, Joumana, et al. "From ordinary rheology concrete to self compacting concrete: A transition between frictional and hydrodynamic interactions." *Cement and Concrete Research* 38.7 (2008): 890-896.
- [12] Krieger, Irvin M., and Thomas J. Dougherty. "A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres." *Transactions of the Society of Rheology* 3.1 (1959): 137-152.
- [13] Quemada, D. "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle." *Rheologica Acta* 16.1 (1977): 82-94.
- [14] Gelardi, G., and R. J. Flatt. "Working mechanisms of water reducers and superplasticizers." *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing, 2016. 257-278.
- [15] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yodel: a yield stress model for suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* 89.4 (2006): 1244-1256.
- [16] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL)." *Journal of the American Ceramic Society* 90.4 (2007): 1038-1044.

Chapitre 5 : Effet des paramètres morphologiques d'une poudre sur la viscosité plastique de la suspension cimentaire

- [17] Barnes, Howard A., John Fletcher Hutton, and Kenneth Walters. *An introduction to rheology*. Vol. 3. Elsevier, 1989.
- [18] Chong, J. S., E. B. Christiansen, and A. D. Baer. "Rheology of concentrated suspensions." *Journal of applied polymer science* 15.8 (1971): 2007-2021.
- [19] Gay, Cyprien, and Elie Raphael. "Comb-like polymers inside nanoscale pores." *Advances in Colloid and Interface Science* 94.1-3 (2001): 229-236.
- [20] Flatt, Robert J., et al. "Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants." *Langmuir* 25.2 (2009): 845-855.
- [21] Zhang, Yanrong, and Xiangming Kong. "Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes." *Cement and concrete research* 69 (2015): 1-9.
- [22] Bessaies-Bey, Hela, et al. "Non-adsorbing polymers and yield stress of cement paste: Effect of depletion forces." *Cement and Concrete Research* 111 (2018): 209-217.

6 Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Titre du journal : Cement and Concrete Composites

Statut : Soumis le 5 Janvier 2021

Référence : AHMADAH, Oumayma, BESSAIES-BEY, Hela, YAHIA, Ammar, ROUSSEL, Nicolas, Rheological Optimization of low-environmental impact blended cementitious materials, Cement and concrete composites, 2021

6.1 Résumé

Nous nous concentrons dans cet article sur l'optimisation rhéologique des ciments composés à travers le contrôle des propriétés morphologiques de la poudre. Nous suggérons que les modèles développés dans la littérature permettent de prédire les paramètres physiques et rhéologiques des suspensions cimentaires. Ce travail fournit une nouvelle méthodologie de conception des ciments composés permettant de sélectionner les poudres pour formuler des suspensions plus fluides. Sur la base de nos résultats expérimentaux, nous montrons sur un ciment ternaire que l'optimisation morphologique permet d'augmenter de 20% la résistance mécanique à 28 jours du matériau tout en maintenant une fluidité constante à l'état frais et en diminuant la teneur en clinker dans le ciment de 15%.

Rheological Optimization of low-environmental impact blended cementitious materials

Oumayma Ahmadah^{*a,b,c}, Hela Bessaies-Bey^a, Ammar Yahia^b, and Nicolas Roussel^c

^aCPDM, IFSTTAR, Université Gustave Eiffel, Champs-sur-Marne, France

^bUniversité de Sherbrooke, Department of Civil and Building Engineering, Sherbrooke, Québec, Canada

^cLaboratoire Navier, IFSTTAR / CNRS / ENPC, Université Gustave Eiffel, Champs-sur-Marne, France

*Corresponding author: Oumayma.ahmadah@usherbrooke.ca

6.2 Abstract

The use of blended cements has grasped great interest to overcome the environmental challenges facing the concrete industry. Partial replacement of cement by supplementary cementitious materials (SCMs) can, however, result in a complex rheological behavior, which is influenced by the type and replacement percentage of SCM, as well the morphological characteristic of particles. Adequate morphological control of the blended cements is essential to improve rheology of suspensions. A new mix design methodology based on the morphological optimization of SCMs is proposed and validated to ensure adequate rheology of suspensions. The physical characteristics influencing the viscosity of cement-based suspension investigated in this study include the particle-size distribution, surface roughness, powder maximum packing density, and interparticle distance. Based on the experimental results presented in this paper, ternary binders with optimized morphological characteristics allowed enhancing the 28-d compressive strength of mortar by 20%, while decreasing the clinker content by 15% and maintaining constant fluidity.

Keywords: Supplementary cementitious materials; Morphological characteristics; High-range water-reducer; Rheology; compressive strength; Optimization.

6.3 Introduction

Nowadays, the use of supplementary cementitious materials (SCMs) as partial replacement of cement is a common practice to reduce the environmental impact of cement-based materials. Using supplementary cementitious materials leads to the modification of the morphological characteristics, including the specific surface area (SSA), the packing density, and the particle's shape of blended systems [1-6]. These properties significantly influence the workability of concrete [4,5] [7-14]. It is reported that the increase in mean diameter (d_{50}), dry packing density, circularity, coefficient of uniformity (C_u), and d_{50}^2/SSA ratio resulted in higher flowability of the blended systems, which reflects lower plastic viscosity and yield stress values [15,16]. However, the existing predictive models consider only few of these influencing parameters on viscosity and yield stress. The optimization of the morphological characteristics of powders to ensure adequate rheological properties is therefore based on a trial and error approach rather than a scientific one. This is time consuming and may result in inadequate rheological properties of concrete due to uncontrolled variation of the morphology of particles.

In addition to the SCMs physical characteristics, the incorporation of high-range water-reducer (HRWR) influences the rheological behavior of concrete by decreasing its yield stress and plastic viscosity [14] [17-20]. However, besides the extra cost they induce, it has been proven that these chemical admixtures are more efficient in decreasing the yield stress than the plastic viscosity [20]. This can therefore result in "sticky" concretes that are hard to vibrate and surface finish. Hence, controlling the rheological parameters of cement-based suspensions will not be possible by only considering the compatibility of SCMs with HRWR, but also by optimizing the morphological characteristics of the SCMs to ensure adequate rheology of suspensions. Investigating the effect of morphological characteristics of the cementitious materials on the rheology of suspension makes it possible to go beyond the understanding of their influence on the yield stress and plastic viscosity variations. Indeed, this can facilitate the selection approach

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

of powders with adapted morphological characteristics to ensure proper rheology, while targeting enhanced mechanical behavior of the material.

Different approaches were reported in literature [6,21] to optimize the morphological characteristics of powders for better workability and mechanical properties. In [21], the authors targeted enhanced rheological behavior of the suspension by only optimizing the maximum packing density of the powders. However, as mentioned in the previous section, the rheology of cementitious suspensions depends also on morphological characteristics of particles and their size distribution. In [6], the authors proposed a numerical approach to evaluate the density, the mean centroidal distance, and the coordination number of the microstructure in order to optimize blended cements.

The main objective of this investigation is to develop an approach to optimize the morphological characteristics of binders and to proportion blended cement-based suspensions with adapted rheology (lowest plastic viscosity and yield stress) and improved mechanical properties. The optimization of morphological characteristics of binders relies on simple experimental characterization of particle-size and maximum packing densities of single powders and fillers with low carbon footprint. Different ternary binders were made with 65% clinker, 20% of slag, and 15% of limestone filler. This cement is a low carbon footprint ternary cement called CEM II/B-M (S-LL) according to the European standards. Slag and limestone filler powders with different morphological characteristic and fineness were used to vary the morphological characteristics of the blended systems. Given their morphological characteristics, the plastic viscosity and yield stress of the corresponding suspensions were then determined using predictive models. The approach is used to select slag and limestone filler powders to formulate the binder with the necessary morphological characteristics to achieve the best rheological and mechanical behavior of cement-based suspensions. The chemical compositions of the investigated slag and limestone fillers single powders were controlled when evaluating the effect of the morphological optimization on the mechanical strength of the hardened mortar.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Based on the obtained results, the compressible packing model (CPM) [22] allowed adequate prediction of the packing density of blended cementitious powders, reflected by comparable measured and predicted values. On the other hand, the existing viscosity and yield stress models [14,23,24] were successfully used to accurately estimate the rheological properties of blended cement suspensions. The proposed approach makes it possible to optimize the blended morphologically binders that allows improving the mechanical properties of relatively concentrated suspensions, while maintaining their fluidity.

6.4 Yield stress and plastic viscosity models - scientific background

The rheological behavior of blended cement suspensions can be controlled by mean of their plastic viscosity and yield stress. The yield stress depends on the attractive Van der Waals forces between particles, the morphological characteristics of the powders, and the solid fraction of the suspension [14,17]. The Yodel [14,17] can be used to estimate the yield stress of cement-based suspension given the solid fraction and the maximum packing density of the powders. The Yodel is given in Eq. 1.

$$\tau_0 = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (1)$$

where τ_0 is the yield stress, ϕ and ϕ_{max} are the solid volume fraction and maximum packing density of the powder, respectively, ϕ_0 is the solid fraction of percolation, and m_1 is a correlation factor that takes into account the interparticle forces, size of particles, radius of curvature at the contact points, and the particles distribution of the powders. The parameter m_1 is defined in Eq. 2, as follow:

$$m_1 = \frac{1.8}{\pi^4} G_{max} a^* u_{k,k} \left(\frac{f_{\sigma,\Delta}^*}{R_{v,50}^2} \right) \quad (2)$$

where a^* is the mean radius of curvature at contact points, $R_{v,50}$ is the volume mean radius, and G_{max} is the maximum interparticle force. In this paper, we refer to a^* by the particle's roughness. On the other hand, the G_{max} is defined by the Eq. 3, as follow:

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

$$G_{max} = \frac{A_0}{12h^2} \quad (3)$$

where A_0 is the Hamaker constant, h is the interparticle distance, and $f_{\sigma,\Delta}^*$ is a parameter describing the particle-size distribution of the powder, which is defined in Eq. 4, as follow:

$$f_{\sigma,\Delta}^* = \frac{1}{u_{k,k}} \sum_{k=1}^m \phi_k \sum_{l=1}^m S_{a,l} \frac{A_s \Delta v_{k,l}}{A_c b_k^3 (b_k^2 + b_l^2)} \quad (4)$$

where b_i is the particle radius (a_i) normalized by the volume-average radius $R_{v,50}$ and ϕ_k is the volume fraction of particles of size b_k in the size range k . On the other hand, A_s/A_c and $S_{a,l}$ are geometrical parameters for the coordination number of a packed bed of size-distributed sphere, $\Delta v_{k,l}$ is a geometrical term that accounts for a change in the maximum packing fraction induced by each pair of undispersed particles of sizes a_k and a_l , while $u_{k,k}$ is a normalization factor that makes $f_{\sigma,\Delta}^*$ unity for monodispersed systems. They are defined by Eqs. 5 - 8, as follow:

$$\frac{A_s}{A_c} = \frac{2(b_l + b_k)}{b_k + b_l \sqrt{b_k(b_k + 2b_l)}} \quad (5)$$

$$S_{a,l} = \frac{\phi_l / b_l}{\sum_{i=1}^m \phi_i / b_i} \quad (6)$$

$$\Delta v_{k,l} = 4\pi(b_k b_l)(b_k + b_l) \quad (7)$$

$$u_{k,k} = \frac{16\pi}{2 - \sqrt{3}} \quad (8)$$

Moreover, a model linking the plastic viscosity of suspensions to morphological characteristics of powders was proposed [23, 24]. This model was shown to provide accurate prediction of the viscosity of both single and blended powders-based suspensions. The model is given in Eq. 9, as follow:

$$\mu = 0.16 \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-3} \quad (9)$$

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

where μ_0 is the viscosity of the suspending phase, a^* is the mean radius of curvature at contact points, d is the volume mean diameter, h is the interparticle distance, while ϕ and ϕ_{\max} are the solid volume fraction and maximum packing density of the powder, respectively.

For a given chemistry composition and solid volume fraction, the effect of morphological characteristics of powder on the rheological and mechanical properties of cement-based suspension can be identified, as shown in Table 6-1. It was assumed that the specific surface area increases with the roughness of particles. This means that the increase in the roughness has the same effect of decreasing particles size (or increasing the specific surface area) on both the rheological and mechanical properties. In general, for cementitious powders, including Portland cement, slag, and limestone filler, the roughness of particles does not change much [24]. It is reported that the roughness is of the order of few hundreds of nanometers [24]. In the case of strongly flocculated cementitious suspensions (i.e. without HRWR), the interparticle distance is constant and is of the order of few nanometers [24, 25]. On the other hand, for concentrated suspensions, the percolation fraction does not affect significantly the yield stress [14]. An average value of the percolation fraction of 20% is reported in literature [26-27]. Thus, the particles size and the maximum packing density are the mean morphological parameters that influence the rheological and mechanical performance of cementitious suspensions.

Table 6-1. Expected dependencies of rheological and mechanical properties of cement paste mixtures to the morphological properties of powders

Physical parameters variation	Plastic viscosity	Yield stress	Early mechanical strength	28-D Mechanical strength
Increase in the particle's size	Decreases [23,24] [9] [10]	Decreases [14] [32]	Decreases [28,29,30]	Low effect (Decrease with the solid fraction) [30,31]
Increase in the maximum packing density	Decreases [23,24]	Decreases [14]	(unknown, based on the author's knowledge)	Low effect [30,31] May enhance the pozzolanic reaction [33]

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Increase in the particle's roughness	Increases [23,24]	Increases [14]	(unknown, based on the author's knowledge)	Low effect
---	-------------------	----------------	--	------------

6.5 Research significance

The approach presented in this paper relies on the ability to answer the question: How the morphological properties of the SCMs should be selected in order to have the best rheological and mechanical behavior of the material? As can be observed in Table 6-1, the key morphological parameters of binders (i.e. particle size and packing density) have a contradictory effect on the rheological and hardened properties of cement-based materials. Consequently, the selection of powders with optimal morphological characteristics is challenging, and the details of the physical correlations established between all the key parameters should be taken into consideration. On the other hand, the physical characterization of blended cements can be complicated [24], and time-consuming, specifically in the case of a blended powders with variable morphological properties and size. The approach proposed in this study aims in a first part to use models such as the compressible packing model (CPM), to predict the physical characteristics of blended cements relying on the physical characterization of single powders [22]. This can be very useful to facilitate formulating blended binders with targeted morphological characteristics to achieve a given rheology.

A reference ternary cement with a constant composition (65% clinker+ 20% slag+ 15% limestone) was used. Slag and limestone fillers covering a wide range of morphological properties were blended to prepare different blended systems. The blended binders were then used to proportion suspensions with a water-to-binder ratio of 0.45.

6.6 Materials and protocols

6.6.1 Materials

The powders investigated in this study include a Portland cement, three limestone fillers (Limestone 4, Limestone 10, and Limestone 11.5), and three slag powders (slag 5.5, slag 6.5, and slag 11.5). The chemical and Bogue composition of the Portland cement are summarized in Table 6-2. The density of these powders was determined using the wet pycnometer method [34]. In addition to these powders, slag 6.5 and limestone 11.5 were softly ground for 30 min using a Los Angeles type ball mill to obtain slag 5 and limestone 4.5, respectively. The grinding procedure was also carefully selected to avoid temperature rise during grinding. This was done to obtain powders with different morphological characteristics (i.e. particle size and packing density), while keeping similar chemistry composition. This can therefore allow for evaluating the sole effect of the morphological optimization on the mechanical strength of mortars. The volume mean-diameter, maximum packing density, and density of the investigated powders are presented in Table 6-33. A standard sand with a density of 2650 kg/m³ and a maximum packing density of 66% (using intensive compaction tester [35]) was used in mortar mixtures.

Table 6-2. Chemical and Bogue composition of the Portland cement

Chemical composition	(%)	Bogue mineralogical composition	(%)
CaO	63.8	C ₃ S	63
SiO ₂	20	C ₂ S	9.8
Al ₂ O ₃	4.4	C ₃ A	7.1
MgO	2.0	C ₄ AF	8.1
SO ₃	3.6		
Fe ₂ O ₃	2.6		
NA ₂ O	0.78		
Cl-	0.003		
Insoluble residue	0.4		
Loss on ignition	2.5		

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Table 6-3. Volume mean-diameter, maximum packing density, and density of the investigated powders

Materials	Volume mean-diameter (μm) (Section 6.6.2)	Maximum packing density (%) (Section 6.6.3)	Density (Kg/m^3)
Portland Cement (GUP)	6.3	56.6	3110
Limestone 4	3.9	56.5	2740
Limestone 10	10.2	56.8	2740
Limestone 11.5	11.4	64.5	2740
Limestone 4.5 ground from Limestone 11.5	4.6	59.5	2740
Slag 5.5	5.6	57.8	2930
Slag 6.5	6.5	56.3	2880
Slag 8.5	8.5	56.5	2900
Slag 5 ground from Slag 6.5	5.2	56.5	2880

6.6.2 Particle-size distribution

For each powder type, the particle-size distribution was determined using the laser diffraction method in isopropanol. Before each measurement, the sample (powder + isopropanol) was deflocculated using ultrasound for 15 minutes. The obtained particle-size distribution curves of the Portland cement, slag, and limestone filler single powders are summarized in Figure 6-1 and Figure 6-2, respectively. The particle-size distributions of blended powders were estimated using the size-distribution of the single powders and their volumetric fractions in the blended systems. The particle-size distribution characteristics of the blended powder are summarized in Table 6-4.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

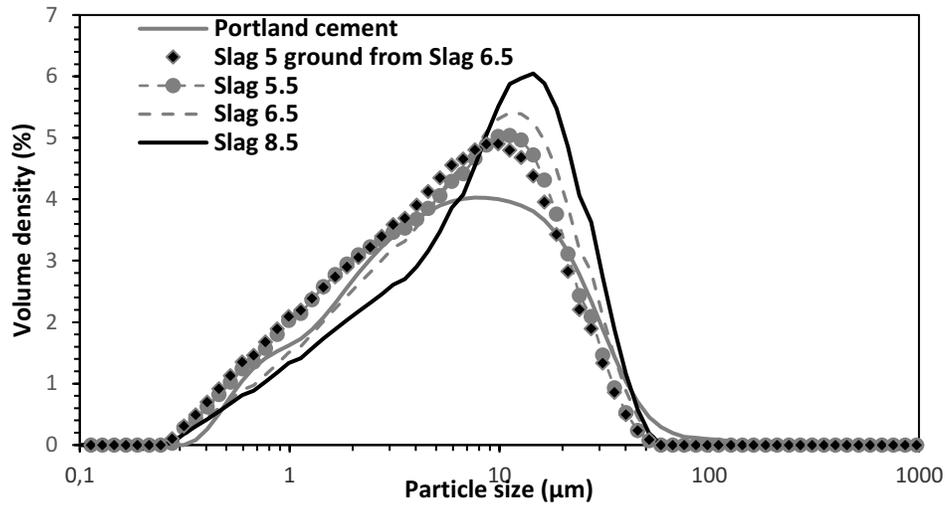


Figure 6-1. Particle-size distributions of Portland cement and slag powders

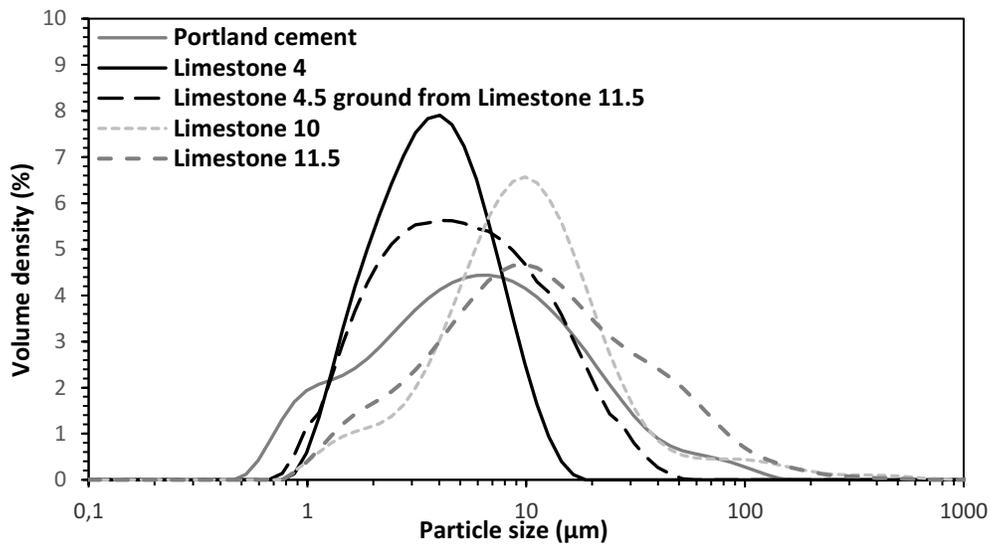


Figure 6-2. Particle-size distributions of Portland cement and limestone powders

6.6.3 Powder's packing density measurements

The packing density measurements were performed according to the test method reported by Sedran et al. [36]. This method consists in determining the minimum amount of water needed to obtain a homogeneous cement paste. The minimum water corresponds to the quantity of water necessary to fill the available pore volume in the system. The method consists in first mixing 350g of cement at low speed with a given quantity of water and an optimized amount of HRWR for one minute using a planetary mixer. The optimized amount of HRWR is the one that allows reaching the highest packing density for the powder. The mixture is then mixed at high speed. The water was gradually added each minute of mixing. The optimum HRWR amount corresponds to its saturation dosage for which there is no further increase in the maximum packing density of the system. When a homogeneous cement paste is obtained, the total added amount of water corresponds to the required amount to fill all the existing pores in the system. The maximum packing density is given by Eq. 10, as follow:

$$\phi_{max} = \frac{volume_{powder}}{volume_{powder} + volume_{water}} \quad (10)$$

6.6.4 Mixing sequence and samples preparation

Different ternary blended systems were proportioned using 65% of Portland cement, 20% of slag, and 15% of limestone filler. The proportions are expressed by mass of the total binder content. As mentioned earlier, the inert powders (4 limestone fillers and 4 slag powders) were carefully selected to cover a wide range of morphological properties of the blended cement and consequently quantify their effect on the rheological properties of suspensions. The powders were hand-mixed using a spatula for 2 minutes before preparing the paste mixtures. The investigated cement mixtures were proportioned with a mass water-to-binder (w/b) of 0.45 using a high-shear mixer. The mixing sequence consists in subjecting the mixture to a high rotational

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

shear of 10 000 rpm for 2 minutes. The mixture was then left to rest for one minute before carrying the rheological measurements using a coaxial-cylinders rheometer.

On the other hand, the mortar mixtures were proportioned with constant sand content of 1428 kg/m³, and superplasticizer dosage of 1.15 Kg/m³. All the mortar mixtures were prepared in batches of 1.8 L using a planetary mixer and two different speeds of 140 rpm (V_1) and 285 rpm (V_2). The mixing sequence consisted in mixing the water along with HRWR for few seconds before introducing cement to the mixer. The mixing procedure was carried out according to the ASTM C305 specifications [37]. The mixture was homogenized for 1 minute at low speed before introducing sand. The sand was then introduced to the mixer within 30 seconds, and the mixture received two additional mixing sequences of 1 minute at low speed and 30 seconds at high speed. The mixer was then stopped for 90 seconds to clean the walls of the bowl and verify the presence of agglomerated particles. Finally, the mixtures were mixed for another 60 seconds at high speed. A total mixing duration of 5 minutes was adopted to prepare the mixtures.

6.6.5 Rheological measurements

In the case of cement paste mixtures, the apparent shear-viscosity measurements were carried out using a coaxial-cylinders rheometer with serrated surfaces. The diameters of the cup and bob are 28.911 and 26.660 mm, respectively, hence providing a shear gap size of 1.126 mm. The flow curves were determined after applying a pre-shear regime at 200 s⁻¹ for 120 s. The shear rate was then decreased in different steps from 100 s⁻¹ to 1 s⁻¹ for 40 s to ensure an equilibrium state at each shear rate. All the rheological measurements were conducted at a constant temperature of 24 ± 1°C. The flow curves of the investigated suspensions are described using the Bingham model, for which the apparent viscosity can be evaluated as follow: $\mu = \mu_{plastic} + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}}$, where τ_0 is the yield stress of the suspension and $\mu_{plastic}$ is the plastic viscosity.

On the other hand, the workability of mortar mixtures was assessed using a mini-cone test having upper and lower diameters of 70 mm and 100 mm, respectively, and 60 mm height. The yield

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

stresses and viscosity values of the investigated mortar mixtures were then calculated using the Eqs. 11 and 12 [38, 39], respectively, as follow:

$$\mu_0 = \frac{0,0081}{2R^{3,649}} \quad (11)$$

$$\tau_0 = \frac{225\rho g\Omega^2}{128\pi^2 R^5} \quad (12)$$

where ρ is the density of the mixture, g is the gravity, Ω is the volume of the tested sample, and R is the radius of the spread diameter in the cone test.

6.6.6 Compressive strength measurements

For each mortar mixture, the compressive strength of the investigated mortar mixtures was assessed by sampling various 50 x 50 x 50 mm³ cubes. Immediately after casting, the samples were properly covered to prevent evaporation and stored at ambient laboratory temperature for 24 hours. Then, the samples were removed from the mold and stored in sealed plastic bag until the age of testing. The compressive strength measurements were carried out after 7- and 28-days of age according to the ASTM C 109 Specifications. A constant loading rate of 2400 N/s was employed for all the mixtures.

6.7 Test results and discussions

The test results are presented in terms of packing density of blended powders, rheological properties of the investigated paste mixtures, and compressive strength of the optimized mortar mixtures.

6.7.1 Packing density of blended powders: validation of the CPM model

The investigated ternary blended systems as well as their volume mean-diameter and measured packing density values are summarized in Table 6-4. In addition, the compressible packing model

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

(CPM) [22] was used to estimate the theoretical packing density of blended powders. The CPM model [22] is expressed as follow:

$$y = \min (y_i, i = 1, i = n), \text{ with}$$

$$y_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} [1 - \beta_i + b_{ij} \beta_i (1 - \frac{d_j}{d_i})] x_{vj} - \sum_{i+1}^n [1 - a_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_j}] x_{vj}} \quad (13)$$

$$a_{ij} = \sqrt{1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1,02}} \quad b_{ij} = 1 - \left(1 - \frac{d_j}{d_i}\right)^{1,5}$$

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{y_i}{\beta_i}}{\frac{1}{c} \frac{1}{y_i}} \quad (14)$$

where y is the maximum packing density of the blended powder, β_i is the maximum packing density of the class i of powder, d_i is the volume average diameter of class i of the powder, and x_{vi} is the volume proportion of class i of the powder. On the other hand, the a_{ij} et b_{ij} are the functions describing the interactions between particles, C is the experimentally measured maximum packing density of single powder, and K is the tightness index.

Table 6-4. Measured volume mean-diameter and maximum packing densities for the ternary investigated systems

Ternary systems (65% - 20% - 15%)	Calculated volume mean- diameter (μm)	Measured maximum packing density (%)
Cement - Slag5.5 - Limestone4	5.75	56.5
Cement - Slag5.5 - Limestone10	6.7	57.5
Cement - Slag5.5 - Limestone11.5	6.9	57.3
Cement - Slag6.5 - Limestone4	5.2	57.8
Cement - Slag6.5 - Limestone10	6.1	55.2
Cement - Slag6.5 - Limestone11.5	6.3	57.2
Cement - Slag8.5 - Limestone4	5.35	56.3
Cement - Slag8.5 - Limestone10	6.3	56.4
Cement - Slag8.5 - Limestone11.5	6.47	57.0

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

The relationship between calculated and experimental packing density values of the investigated ternary binder systems is shown in Figure 6-3. The CPM model allowed accurate maximum packing density estimates of the blended system based on the size-distribution and packing density of each single powder in the blended binder. The predicted packing density values lie very closely to the experimental ones. This suggests that the physical characterization, including the particle-size distribution (PSD) and maximum packing density, of the blended systems can be accurately estimated using the proportion and physical characteristics of each single powder in the blended system. Accordingly, the maximum packing densities of ternary blended binders with constant chemistry (i.e. using ground powders and their unground origins) are calculated and summarized in Table 6-5.

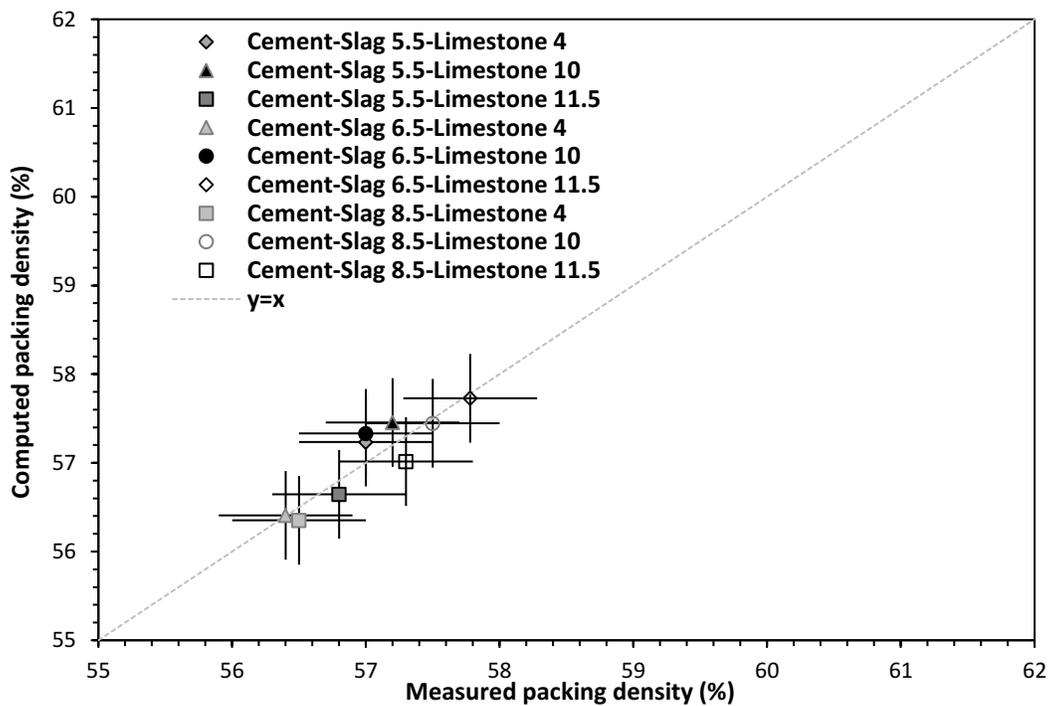


Figure 6-3. Relationship between calculated and experimental packing density values of the investigated ternary binder systems

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Table 6-5. Calculated volume means diameter and maximum packing densities of ternary blended cements

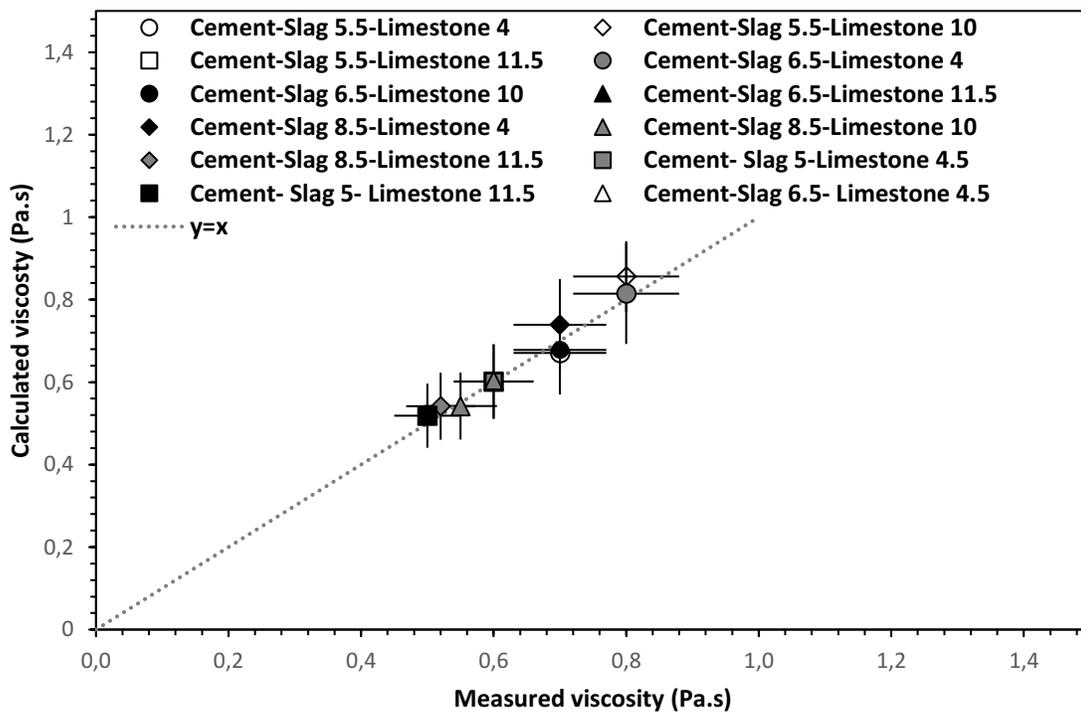
Ternary binders (65% - 20% - 15%)	Computed volume mean- diameter (μm)	Calculated packing density (%)
Cement - Slag6.5 - Limestone11.5	6.3	57.8
Cement - Slag6.5 - Limestone4.5	5.3	58.3
Cement - Slag5 - Limestone11.5	6.2	58.3
Cement - Slag5 - Limestone 4.5	5.1	58.7

6.7.2 Prediction and optimization of the rheological properties of suspensions

The relationship between measured and calculated rheological parameters (plastic viscosity and yield stress) of the investigated cement paste mixtures are presented in Figure. 6-4. The calculated yield stress and plastic viscosity values for the twelve ternary blended cements were obtained using the Eqs. (1) and (9), respectively. The calculated rheological parameters allowed accurate estimates for the experimental values, especially in the case of plastic viscosity. The variations observed in the case of yield stress prediction may be due to the use of an average value of the percolation fraction for the investigated blended powders. In fact, the percolation fraction of a powder depends on its maximum packing density [18]. However, the obtained discrepancies are within an acceptable range regarding the measurement error, which confirms the adequacy of the assumed hypothesis concerning the weak impact of the percolation fraction on the yield stress of concentrated suspensions. As shown in Figure 6-4, the results confirm the adequacy of the viscosity model [23,24] and the Yodel [14,17] to predict the rheological properties of blended cement suspensions using the morphological characteristics of each single powder. In addition to allowing precise prediction of the rheology of the cementitious

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

suspensions given the morphological characteristics, the models given in Eqs. 1 and 9 can be used to determine the composition of the ternary blended systems that can result in suspension with the lowest plastic viscosity and yield stress values according to the application on hand. Therefore, a basic characterization of the maximum packing density and size-distribution of the single powders allowed to design ternary cement powder with optimized characteristics to achieve targeted rheology. By comparing the upper and lower limits of the rheological parameters, we conclude that thanks to the morphological optimization of the cement powders, we have been able to reduce the suspension plastic viscosity by 30% and its yield stress by 50% compared to a realistic combination of a non-optimized morphology, while keeping the same proportions of each powder in the blended cement.



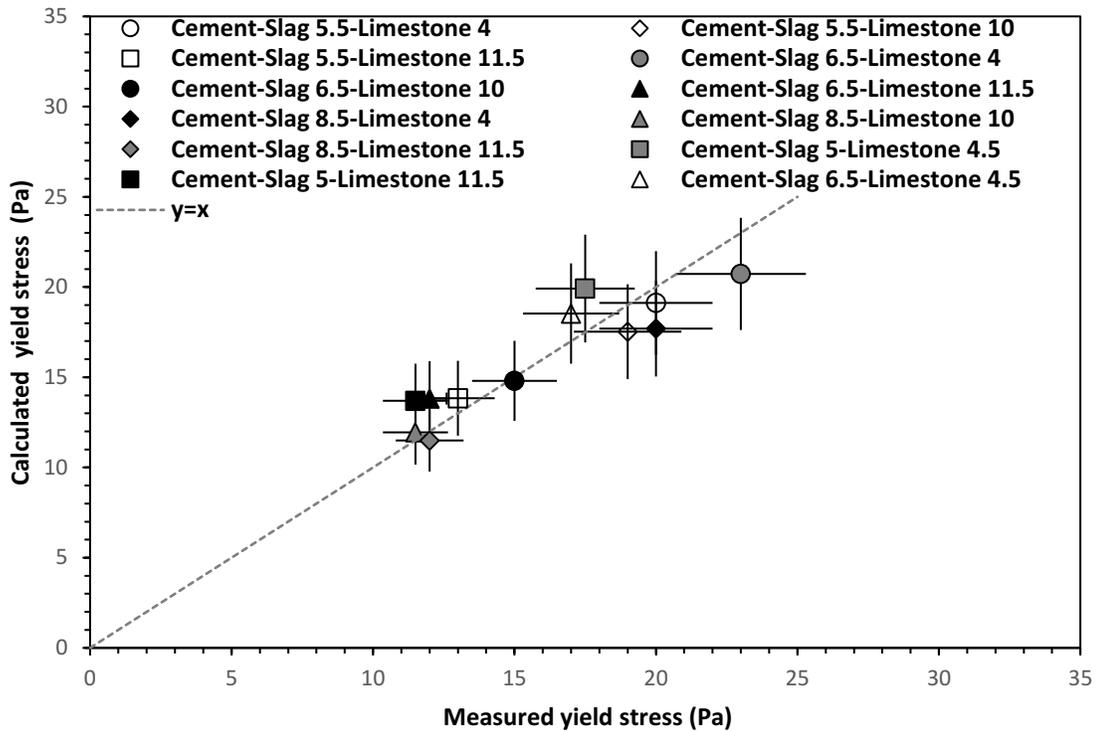


Figure 6-4. Relationship between calculated and measured plastic viscosity and yield stress of cement-based suspension made with ternary blended systems (solid volume fraction = 42.5%)

6.7.3 Mechanical properties optimization

According to the reference blend composition (65% cement- 20% slag- 15% limestone), four ternary binders with constant chemistry were proportioned to highlight the sole effect of morphological optimization on the strength development of mortar mixtures. We recall that the morphological characteristics of these blended cements were given in Table 6-5, using the morphological characteristics and proportion of each single powder in the blended system. As mentioned earlier, the grinding process was carried out to maintain the chemical composition of each single powder, while changing its morphological characteristics. It is assumed that the soft grinding does not change the reactivity of the system, which will be confirmed further in this paper. All the ternary binders have an equal density of 2970 kg/m³. Another ternary binder made

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

with a lower clinker content was also optimized using the same single powders (50% cement- 30% slag- 20% limestone) to evaluate the effect of morphological optimization on the mechanical strength of mortar with a lower clinker content. The average particle size and maximum packing density values for this blended cement are 6 μm and 59.3%, respectively.

Among the investigated suspensions with a constant chemistry shown in Figure 6-4, the ternary binder made with (cement-slag₅-limestone_{11.5}) exhibited the best rheological behavior, reflected by the lowest plastic viscosity and yield stress values. On the other hand, the binder made with (cement-slag₅-limestone_{4.5}) resulted in the highest viscosity and yield stress values. By comparing the upper and lower limits of the rheological parameters for suspensions with a constant chemistry, it can be concluded that the morphological optimization of the powders allowed reducing the plastic viscosity and yield stress of suspensions by 17% and 35%, respectively, compared to the upper limit.

Given its high packing density, it was expected that the binder (cement -slag₅-limestone_{4.5}) will exhibit the lowest viscosity and yield stress values. However, this binder exhibited the highest viscosity and yield stress. This reflects that the packing density of particles is not the only parameter to be considered in optimizing the rheology of suspension, but the particles size is also a crucial parameter that should be taken into account.

The suspensions with the highest and the lowest rheological parameters were used to investigate the effect of morphological optimization on workability and strength development of mortar mixtures. The mortar mixtures were proportioned with standard sand at a constant content. In addition, a third mortar was also proportioned using the optimized binder with the modified composition (50% cement- 30% slag₅ – 20% limestone_{11.5}). The rheological properties of the investigated paste and mortar mixtures are summarized in Table 6-6. On the other hand, the 7- and 28-days compressive strength of the investigated mortar mixtures are presented in Figure 6-5.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Table 6-6. Rheological properties of cement pastes and mortars

Mortar	E/P	Paste			Mortar	
		Plastic viscosity of non-plasticized paste	Yield stress of non-plasticized paste	Spread (mm)	Viscosity (Pa.s)	Yield stress (Pa)
M1-S5L4.5	0.45	0.6	17.5	180	4.2	64
M2-S5L11.5	0.45	0.5	12	220	1.7	17
M3-S5L11.5	0.36	1.7*	29*	175	4.7	77

*calculated

According to Table 6.6, it can be observed that the rheological parameters of mortar mixtures follow the same trend that those of their corresponding paste matrices, as expressed in Eqs. 15 and 16 [40-42].

$$\mu_{mortar} = \mu_{paste} * f(\phi, \phi_{max}, V_p, V_s, \eta) \quad (15)$$

$$\tau_{mortar} = \tau_{paste} * g(\phi, \phi_{max}, V_p, V_s, \eta) \quad (16)$$

where ϕ is the solid volume fraction in mortar, ϕ_{max} is the maximum packing density of sand, V_p is the paste volume, V_s is the sand volume, and η is the intrinsic viscosity.

The impact of the morphological optimization of cementitious powders on the rheology of mortar mixtures was investigated. Given the fact that the mortars M1-S5L4.5 and M2 -S5L11.5 have the same solid fraction, and that they were both proportioned using PCE, it can be noted based on

(eq.16) that $\frac{\tau_{0-M2-S5L11.5}}{\tau_{0-M1-S5L4.5}} = \frac{\tau_{0-paste-S5L11.5-pce}}{\tau_{0-paste-S5L4.5-pce}} = 30\%$, whereas the experimental rheological results

obtained on the non-superplasticized cement paste provided a ratio $\frac{\tau_{0-paste-S5L11.5}}{\tau_{0-paste-S5L4.5}} = 65\%$. This

means that 35% of the noted reduction in the rheological property is related to morphological optimization, while the complementary reduction portion of 35% is related to the presence of superplasticizers. Indeed, since the S5L4.5 powder is finer than S5L11.5, and both powders have the same chemical composition, it can be assumed that the superplasticizer demand of the optimized powder (i.e. S5L11.5) is lower. For a given concentration of superplasticizer, this

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

resulted in a higher superplasticizer surface coverage for the optimized powder, thus allowed higher decrease in the rheological properties of the paste and mortar.

As shown in Table 6.6, the optimized mortar M3-S5L11.5 exhibited similar rheological properties as those of the reference mortar M1- S5L4.5, while decreasing the water to powder ratio from 0.45 to 0.36. We recall that the optimized mortar contains less clinker powder (50% Cement, 30% Slag and 20% Limestone) than the reference one. The enhanced fluidity can be due to both morphological optimization and lower demand for superplasticizer. Indeed, for lower clinker content or larger size of particles, the superplasticizer demand decreases.

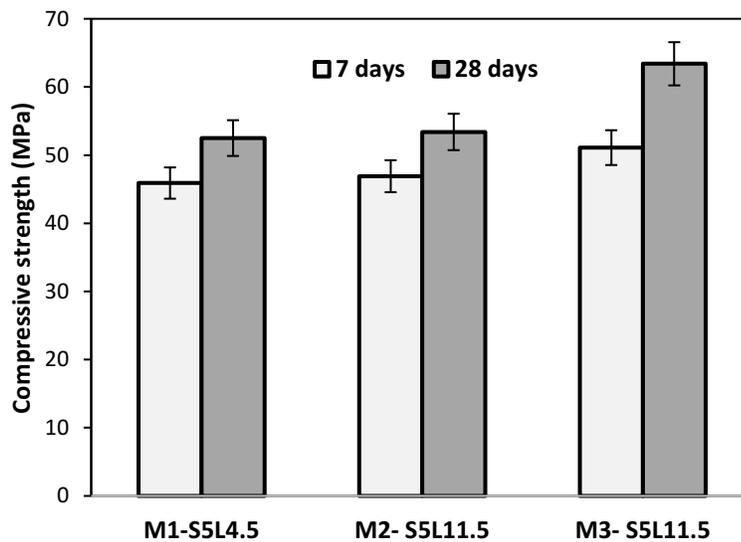


Figure 6-5. 7- and 28-days compressive strength of the investigated mortar mixtures

As shown in Figure 6-5, for a given age, the M1-S5L4.5 and M2-S5L11.5 mortar mixtures developed very comparable compressive strength, while the M3-S5L11.5 mortar exhibited higher compressive strength, especially after 28 days of age. The mortars M1-S5L4.5 and M2-S5L11.5 were proportioned using an equal water-to-binder ratio, but M1-S5L4.5 was made with the ground powder reflecting higher finesses. The blended cement powders used in these mortars have different particle-size distributions and equal packing density. From Table 6-1, we note that if the two powders have the same chemistry, the mortars M1-S5L4.5 and M2-S5L11.5 should

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

exhibit equal mechanical strength, which was indeed confirmed by our experimental results. These results confirm the adopted initial assumption that the soft grinding of slag and limestone powders in this study did not influence the reactivity of the investigated binders. Moreover, the M2-S5L11.5 mortar is more fluid than M1-S5L4.5. As expected from Table 6-1, the optimization of the morphological characteristics of blended powders resulted in a higher fluidity of mortar, without any significant impact on its strength development.

The M3-S5L11.5 mortar showed the best compressive strength with a gain of 10 MPa after 28-days of age compared to the reference mortar (M1-S5L4.5). It is worthy to mention that the M3-mortar was made with only 50% cement instead of 65% used with the reference mortar (M1-mortar). The improvement of compressive strength is mainly due to the lower water-to-powder ratio, hence resulting in more compact matrix. The gain in the compressive strength may be also partially related to the existence of a relatively higher concentration of non-adsorbed superplasticizer in the interstitial fluid [43]. The obtained results clearly reflect the usefulness of optimizing the morphological characteristics, which goes beyond the fluidification of the paste to the design of greener cements with improved compressive strength development. As shown in Table 6-7, the optimized ternary binder is more resistant even though it contains less clinker, less costly because the inert materials are less ground, while achieving comparable fluidity level than the reference mixture

Table 6-7. Characteristics of the optimized ternary binder

Criteria	Our optimization impact
Fluidity of the material	Same
Mechanical strength	Higher
Environmental impact	Lower
Cost	Lower

6.8 Conclusion

A methodology was proposed to enhance the rheological properties of blended cement suspensions through the optimization of the morphological characteristics of the binders. A reference cement-slag-limestone ternary cement was used to help assess the advantage of optimizing the morphological characteristics of single powders and fillers to achieve higher fluidity of suspensions. The most promising morphological characteristics to be optimized in the case of non-plasticized suspensions are the particle-size distribution and maximum packing density of powders. These characteristics were successfully estimated for blended cements using the existing models and their effects on rheology of suspensions were highlighted. This approach allowed to select powders with required morphological characteristics to enhance the rheology of suspension. Finally, the study showed that the optimization of morphological characteristics of blended binders with constant chemistry allowed improving the strength development, regardless of the age of mortar mixtures, while keeping the same level of fluidity. In the case of 28-days compressive strength, 20% gain was obtained for lower clinker content (50 vs. 65%).

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Appendix A: The viscosity model

A recent study has made it possible to suggest a predictive model of the viscosity of cementitious suspensions for single mineral powders based on the morphological characteristics of the powder, the solid volume fraction in the paste and the viscosity of the interstitial fluid [23]. The equation is given by:

$$\mu = \alpha \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-\beta} \quad (\text{A.1})$$

While keeping the same notations defined in 6.4, d is the volume mean diameter, α and β are fitting parameters.

In [23], the mean radius curvature of mineral powders was estimated based on the measurements of the yield stress of pastes and using the following equation:

$$\tau_0 \sim \frac{A_0 a^*}{h^2} \frac{f_{\sigma, \Delta}}{R_{v,50}^2} f\left(\frac{\phi}{\phi_{max}}\right) \quad (\text{A.2})$$

In this work, we suggest to estimate the mean radius curvature for all mineral particles from the yield stress measurements and the yodel [14]. We plot in Figure A-1 the obtained particles roughness of mineral powders from [23]. The particles roughness for the used five mineral powders (Clinker, slag, limestone, Quartz, fly ash) is very similar and is estimated to be around 800 nm. Using experimental results from [23], we plot on Figure A-2, the relative residual viscosity multiplied by $\frac{d}{a^{*2}} h$ as a function of relative solid volume fraction. Values of roughness used are the one from Figure A-1. Our results provide a master curve gathering all strongly flocculated (i.e. without plasticizers) and weakly flocculated suspensions (i.e. with plasticizers) of rough cementitious powders (cement-slag-Limestone-quartz-fly ash) corroborating the scaling established in Eq. (A.1), with $\alpha = 0.16$ and $\beta = 3$.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

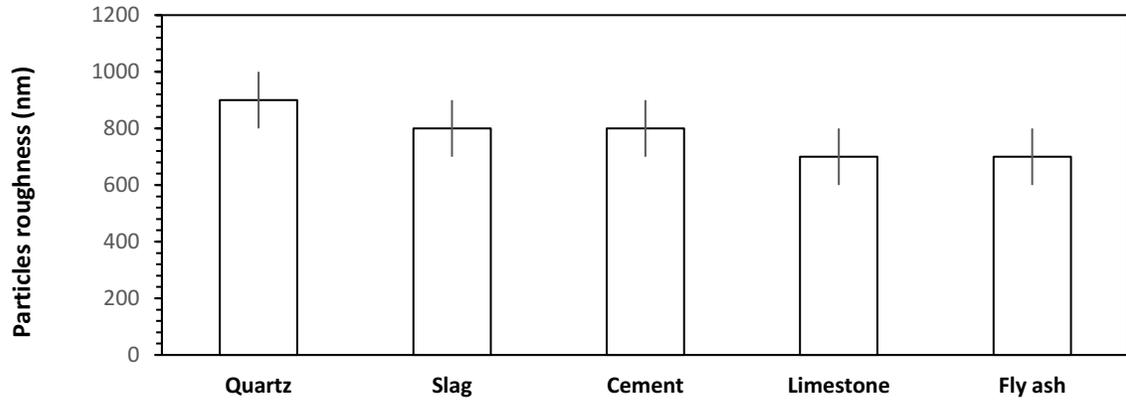


Figure A-1. Computed values of mean radius of curvature for Cement, Slag, Limestone, Fly ash and Quartz

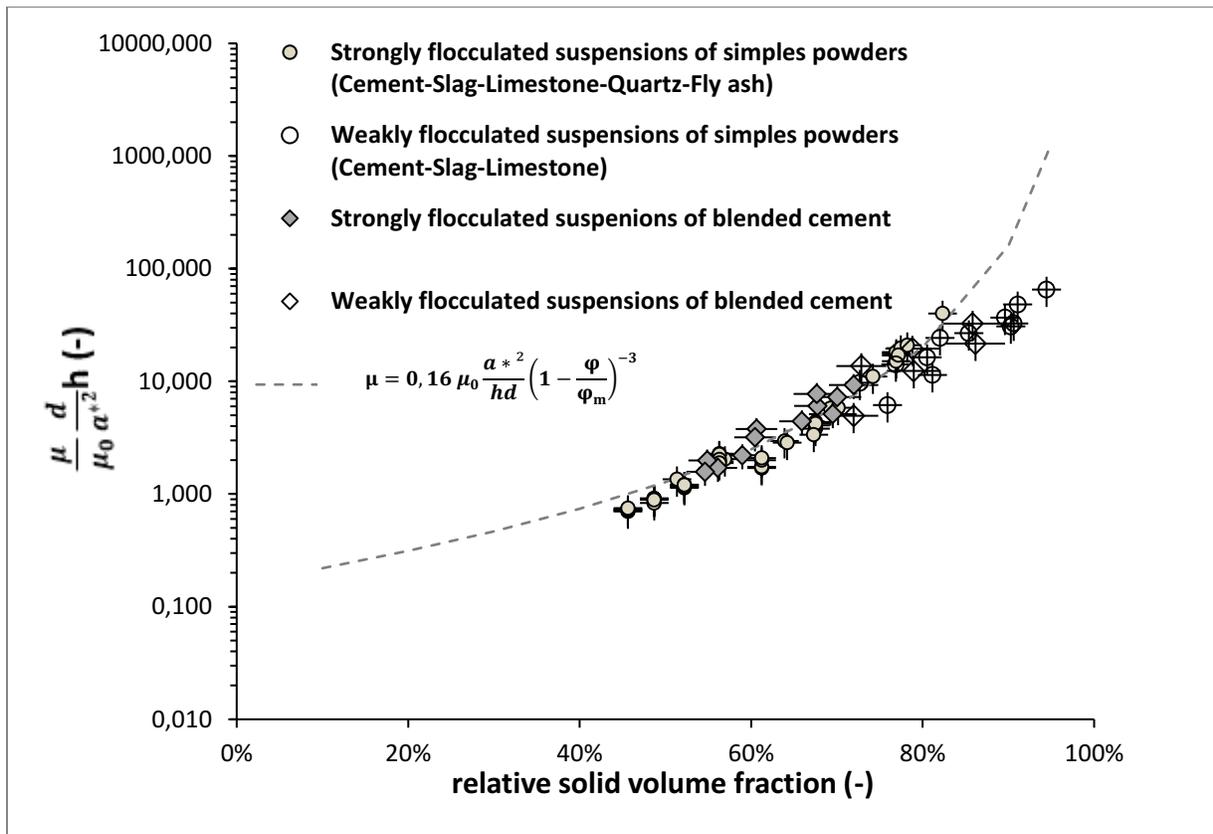


Figure A-2. Relative residual viscosity multiplied by $\frac{d}{\alpha^2} h$ as a function of relative solid volume fraction for flocculated suspensions. Adapted from [23]

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

Appendix B: Yield stress calculation using the Yodel.

We recall the Yodel model given by [14]:

$$\tau = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad m_1 = \frac{0.15 \mu_{k,k} A_0 a^*}{\pi^4 h^2} \frac{f_{\sigma,\Delta}^*}{R_{v,50}^2} \quad (1)$$

Taking into account results from Figure.A-1, we assume that the surface roughness a^* which is the mean radius of curvature at contact points is almost the same for all the powders and it is of the order of 800 nm.

The solid volume fraction of the suspensions was calculated for a water-to-powder ratio of 0.45 by mass. Table B-1 shows the different values of the parameters used for the calculation of the yield stress and plastic viscosity. The undelayed Hamaker constant A_0 was calculated by averaging the Hamaker constants of each of the cement, slag and limestone according to the percentage of each of the powders. Given the error in the measurement of the particle size distributions, it was assumed that all particle size distributions have similar shape and that $f_{\sigma,\Delta}^*$ is of the order of 2.

Table B-1. Parameter used to calculate yield stress and viscosity of ternary cements suspensions

Parameter	A_0	h	a^*	$f_{\sigma,\Delta}^*$	ϕ_{perc}
Used value	1,61E-20	1.6 nm	800 nm	1.9	20%

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

References

- [1] KNOP, Yaniv, PELED, Alva, et COHEN, Ronen. Influences of limestone particle size distributions and contents on blended cement properties. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 71, p. 26-34.
- [2] Aitcin PC (1998) High performance concrete. E&FN Spon, Londres
- [3] ZHANG, Chengzhi, WANG, Aiqin, TANG, Mingshu, *et al.* The filling role of pozzolanic material. *Cement and concrete research*, 1996, vol. 26, no 6, p. 943-947.
- [4] FERRARIS, Chiara F., OBLA, Karthik H., et HILL, Russell. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and concrete research*, 2001, vol. 31, no 2, p. 245-255.
- [5] WONG, H. H. C., NG, I. Y. T., NG, P. L., *et al.* Increasing packing density through blending cement, fly ash and silica fume to improve cement paste rheology. In : *ACI Special Publication SP-242-17, 9th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete in Warsaw, Poland*. 2007. p. 221-225.
- [6] Jared E. Brewe, John J. Myers, PARTICLE SIZE OPTIMIZATION FOR REDUCED CEMENT HIGH STRENGTH CONCRETE, 2005 NBC
- [7] KWAN, A. K. H. et WONG, H. H. C. Effects of packing density, excess water and solid surface area on flowability of cement paste. *Advances in Cement Research*, 2008, vol. 20, no 1, p. 1-11.
- [8] LEE, Seung Heun, KIM, Hong Joo, SAKAI, Etsuo, *et al.* Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, no 5, p. 763-768.
- [9] DAMINELLI, Bruno L., JOHN, Vanderley M., LAGERBLAD, Björn, *et al.* Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. *Cement and Concrete Research*, 2016, vol. 84, p. 8-19.
- [10] JOHN, Vanderley M., DAMINELLI, Bruno L., QUATTRONE, Marco, *et al.* Fillers in cementitious materials—Experience, recent advances and future potential. *Cement and Concrete Research*, 2018, vol. 114, p. 65-78.
- [11] LEE, Seung Heun, KIM, Hong Joo, SAKAI, Etsuo, *et al.* Effect of particle size distribution of fly ash–cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol. 33, no 5, p. 763-768.
- [12] VANCE, Kirk, KUMAR, Aditya, SANT, Gaurav, *et al.* The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash. *Cement and Concrete Research*, 2013, vol. 52, p. 196-207.
- [13] BENTZ, Dale P., FERRARIS, Chiara F., GALLER, Michael A., *et al.* Influence of particle size distributions on yield stress and viscosity of cement–fly ash pastes. *Cement and Concrete Research*, 2012, vol. 42, no 2, p. 404-409.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

- [14] FLATT, Robert J. et BOWEN, Paul. Yodel: a yield stress model for suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, no 4, p. 1244-1256.
- [15] YOUNESS, Dima, HOSSEINPOOR, Masoud, YAHIA, Ammar, *et al.* Flowability characteristics of dry supplementary cementitious materials using Carr measurements and their effect on the rheology of suspensions. *Powder Technology*, vol. 378, p. 124-144.
- [16] YOUNESS, Dima, YAHIA, Ammar, et TAGNIT-HAMOU, Arezki. Coupled rheo-physical effects of blended cementitious materials on wet packing and flow properties of inert suspensions. *Construction and Building Materials*, 2020, p. 121588. (accepted, October 2020).
- [17] FLATT, Robert J. et BOWEN, Paul. Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress model). *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, vol. 90, no 4, p. 1038-1044.
- [18] ROUSSEL, Nicolas, LEMÂÎTRE, Anael, FLATT, Robert J., *et al.* Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. *Cement and Concrete Research*, 2010, vol. 40, no 1, p. 77-84.
- [19] R.J. Flatt, Chap. 7 — Superplasticizers and the rheology of concrete, in: N. Roussel (Ed.), *Underst. Rheol. Concr*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 144–208.
- [20] HOT, Julie, BESSAIES-BEY, Hela, BRUMAUD, Coralie, *et al.* Adsorbing polymers and viscosity of cement pastes. *Cement and concrete research*, 2014, vol. 63, p. 12-19.
- [21] ARORA, Aashay, AGUAYO, Matthew, HANSEN, Hannah, *et al.* Microstructural packing-and rheology-based binder selection and characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC). *Cement and Concrete Research*, 2018, vol. 103, p. 179-190.
- [22] SEDRAN, Thierry RHEOLOGIE ET RHEOMETRIE DES BETONS. APPLICATION AUX BETONS AUTONIVELANTS, 1999
- [23] AHMADAH, Oumayma, BESSAIES-BEY, Hela, YAHIA, Ammar, ROUSSEL, Nicolas, Influence of particle morphological parameters on the viscosity of cement based suspensions, 'Unpublished results'
- [24] AHMADAH, Oumayma, Contrôle de la rhéologie des liants à faibles impacts environnementaux, Université de Paris-est, Université de Sherbrooke, 2021 'Personnal communication'
- [25] Gelardi, G., and R. J. Flatt. "Working mechanisms of water reducers and superplasticizers." *Science and technology of concrete admixtures*. Woodhead Publishing, 2016. 257-278.
- [26] PERROT, Arnaud, LECOMPTE, Thibaut, KHELIFI, Hamid, *et al.* Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2012, vol. 42, no 7, p. 937-944.
- [27] UKRAINCZYK, Neven, THIEDEITZ, Mareike, KRÄNKEL, Thomas, *et al.* Modeling SAOS Yield Stress of Cement Suspensions: Microstructure-Based Computational Approach. *Materials*, 2020, vol. 13, no 12, p. 2769.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

- [28] BENTZ, Dale P., GARBOCZI, Edward J., HAECKER, Claus J., *et al.* Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and concrete research*, 1999, vol. 29, no 10, p. 1663-1671.
- [29] POMMERSHEIM, James M. Effect of particle size distribution on hydration kinetics. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1986, vol. 85.
- [30] CELIK, I. B. The effects of particle size distribution and surface area upon cement strength development. *Powder Technology*, 2009, vol. 188, no 3, p. 272-276.
- [31] BENTZ, Dale P. et HAECKER, Claus J. An argument for using coarse cements in high-performance concretes. *Cement and concrete research*, 1999, vol. 29, no 4, p. 615-618.
- [32] ZHOU, Zhongwu, SOLOMON, Michael J., SCALES, Peter J., *et al.* The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *Journal of Rheology*, 1999, vol. 43, no 3, p. 651-671.
- [33] GONG, Jianqing, CHOU, Kai, HUANG, Zheng Yu, *et al.* A quantitative study on packing density and pozzolanic activity of cementitious materials based on the compaction packing model. In : *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2014. p. 012013.
- [34] WEBB, Paul A. Volume and density determinations for particle technologists. *Micromeritics Instrument Corp*, 2001, vol. 2, no 16, p. 01.
- [35] CONCRETE, Fresh. Compactibility With IC–Tester–Method NT BUILD 427. *Nordtest Scandinavian Institution*, 1994.
- [36] SEDRAN, Thierry, DE LARRARD, François, et LE GUEN, Laurédan. Détermination de la compacité des ciments et additions minérales à la sonde de Vicat. 2007
- [37] ASTM, C. Standard practice for mechanical mixing of hydraulic cement pastes and mortars of plastic consistency. *ASTM West Conshohocken, PA*, 2014.
- [38] ROUSSEL, Nicolas, Understanding the rheology of concrete, chap 4, 2012
- [39] HOSSEINPOOR, Masoud, KOURA, Baba-Issa Ouro, YAHIA, Ammar, *et al.* Diphasic investigation of the visco-elastoplastic characteristics of highly flowable fine mortars. *Construction and Building Materials*, 2020, p. 121425.
- [40] KRIEGER, Irvin M. et DOUGHERTY, Thomas J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Transactions of the Society of Rheology*, 1959, vol. 3, no 1, p. 137-152.
- [41] CHATEAU, Xavier, OVARLEZ, Guillaume, et TRUNG, Kien Luu. Homogenization approach to the behavior of suspensions of noncolloidal particles in yield stress fluids. *Journal of Rheology*, 2008, vol. 52, no 2, p. 489-506.

Chapter 6: Optimization of the rheological behavior of the cementitious materials with lower environmental impact and enhanced mechanical strength

- [42] KABAGIRE, K. Daddy, DIEDERICH, Paco, YAHIA, Ammar, *et al.* Experimental assessment of the effect of particle characteristics on rheological properties of model mortar. *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 151, p. 615-624.
- [43] FERNÁNDEZ, José María, DURAN, Adrián, NAVARRO-BLASCO, I., *et al.* Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 2013, vol. 43, p. 12-24.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons étudié les conséquences de l'introduction des poudres minérales sur les propriétés rhéologiques des suspensions cimentaires.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé les origines physiques microscopiques du comportement rhéologique d'une suspension cimentaire. A partir d'une étude bibliographique, nous avons prouvé qu'en raison du caractère flocculé et concentré des suspensions cimentaires, les modèles descriptifs de la viscosité plastique des suspensions de la littérature ne sont pas adaptés pour décrire les viscosités plastiques de ces suspensions. Puis, nous avons identifié trois paramètres principaux, la taille des particules, leur rugosité de surface ainsi que leur compacité, comme les paramètres physiques de la poudre à caractériser pour bien capturer les dépendances de la viscosité plastique et du seuil d'écoulement de la suspension aux propriétés morphologiques de la poudre.

Dans le deuxième chapitre, nous avons caractérisé les distributions de taille des poudres étudiées par granulométrie laser. Sur la base des recommandations de la littérature, nous avons fixé dans un premier temps un protocole de mesure de taille fiable pour les poudres simples. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à la mesure des tailles des poudres composées. En raison de leur nature hétérogène, la détermination des indices optiques de la poudre est plus compliquée. L'approche adoptée dans la littérature consiste à effectuer une moyenne sur les indices optiques des poudres. Nous avons montré que cette approche induit en erreur à cause de la nature non linéaire du terme de corrélation de l'intensité diffusée aux indices optiques. Ainsi, nous avons proposé la méthode de moyenne des intensités permettant de surmonter cette problématique. Finalement, nous avons développé un protocole permettant de séparer des poudres composées en s'appuyant sur la différence de leurs densités et de caractériser la distribution de taille de chacune des deux poudres à part. Le protocole proposé ne constitue qu'une étude préliminaire qui mérite d'être investiguée davantage

Dans le troisième chapitre, nous avons caractérisé la compacité et la forme des poudres cimentaires étudiées. A travers une étude bibliographique, nous avons identifié dans un premier temps la forme des particules ainsi que la distribution de taille comme les paramètres physiques intrinsèques de la poudre influençant sa compacité, et nous avons exposé les modèles prédictifs des compacités d'un système. Dans un deuxième temps, nous avons suggéré des corrections sur les protocoles de mesure de compacité des poudres cimentaires permettant de surmonter la complexité induite par la nature réactive des particules et leurs interactions dans l'eau. En se basant sur des mesures de compacité sur des poudres cimentaires réactives et inertes en utilisant les méthodes de demande en eau, de filtration et de centrifugation, nous avons étudié l'effet de la floculation des particules, la formation des ponts C-S-H à jeune âge ainsi que la nucléation des cristaux d'ettringites sur les compacités mesurées. Nos résultats ont montré que l'ajout du superplastifiant est nécessaire pour éliminer les effets des interactions colloïdales sur les compacités mesurées. Ils ont montré que la nucléation des ponts C-S-H n'a pratiquement pas d'effet sur les compacités mesurées à jeune âge, et que la précipitation des cristaux d'ettringite modifie la morphologie des particules de ciment et entraîne une modification de sa compacité. Dans un troisième axe, nous avons caractérisé par imagerie la forme des particules des poudres étudiées, et nous avons mesuré les élongations pour chacune des poudres.

Dans le dernier axe, nous avons validé le modèle des empilements compressibles pour l'estimation des compacités expérimentales des ciments composés sur les poudres de ciments ternaires étudiées. Ceci a permis de conclure que le modèle décrit bien la compacité des poudres cimentaires simples et composées, et nous a permis de déduire la compacité de la classe granulaire de la poudre. La compacité de classe granulaire est la compacité de la poudre indépendamment de sa polydispersité, elle ne dépend que de la forme des particules. La comparaison entre les résultats d'imagerie et des mesures de compacité a montré que la compacité de la classe granulaire dépend essentiellement de l'élongation des particules. Nous avons montré par la suite que la compacité d'une poudre peut être capturée par sa compacité de classe granulaire et de sa polydispersité. Finalement, nous avons montré qu'il est possible de se

servir du modèle des empilements compressibles afin de recomposer une poudre cimentaire avec des propriétés morphologiques cibles.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié l'impact de la modification des propriétés morphologiques de la poudre cimentaire par substitution partielle du ciment sur le seuil d'écoulement de la suspension. Pour ceci, nous nous sommes basés sur le Yodel développé dans la littérature. Ce modèle a été validé dans le passé sur les poudres de ciment simple et d'alumines. Dans ce travail, nous avons validé ce modèle dans un premier temps sur nos poudres simples de ciment, laitier, filler calcaire, cendres volantes rugueuses et quartz. Ceci nous a permis de déterminer les fractions de percolation et les rugosités de surfaces (i.e. rayon de courbures aux points de contact) pour les différentes poudres cimentaires. Conformément aux résultats dans la littérature, les fractions de percolation que nous avons estimées dépendent fortement de la compacité de la poudre. Une loi empirique a été établie dans ce sens. De surplus, les rugosités de surface estimées pour les poudres étudiées ici sont du même ordre des rugosités mentionnées dans la littérature (quelques centaines de nanomètres). Nous avons conclu que le YODEL décrit bien les seuils d'écoulement des suspensions cimentaires simples. Le seuil d'écoulement des suspensions cimentaires dépend principalement de la taille moyenne des particules, de leurs rugosités de surface, leurs compacités ainsi que leurs compositions minéralogiques (constante de Hamaker). Dans une deuxième partie, nous avons validé pour la première fois le Yodel sur des suspensions cimentaires composées. Nos résultats montrent que les fractions de percolation et les rugosités de surface de ces poudres suivent les mêmes tendances notées pour les poudres simples. Le Yodel permet de décrire le seuil d'écoulement de ces suspensions aussi.

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié l'effet de la variation des paramètres morphologiques d'une poudre cimentaire sur la viscosité plastique de la suspension. Nous avons mesuré les viscosités plastiques des suspensions cimentaires simples (inertes ou réactives) et composées. Les forces interparticulaires ont été contrôlées par incorporation de superplastifiants ou modification des forces ioniques dans la suspension. Par la suite, nous avons analysé nos résultats expérimentaux à la lumière d'une approche théorique proposée dans la littérature. Nous avons établi selon l'état de floculation du matériau les dépendances de sa viscosité plastique à

ses propriétés morphologiques. A des fractions volumiques solides relatives données, nous avons montré, pour des suspensions dispersées et concentrées, que la viscosité plastique est indépendante des paramètres morphologiques de la poudre et est proportionnelle à μ_0 . Pour des suspensions floculées avec ou sans superplastifiants, la viscosité plastique dépend fortement des paramètres morphologiques de la poudre et est proportionnelle à $\mu_0 \frac{a^{*2}}{hd}$, ceci est notamment le cas des suspensions cimentaires. Finalement, nous avons montré que la loi de viscosité plastique pour les suspensions floculées des poudres simples est également valide pour le cas des suspensions à base de poudres composées.

Dans le dernier chapitre, nous avons optimisé les propriétés morphologiques et rhéologiques d'un ciment ternaire en se basant sur les modèles développés ou validés pour la compacité, le seuil d'écoulement et la viscosité plastique dans le troisième, le quatrième et le cinquième chapitre. L'approche adoptée est synthétisée sur la figure 7-1. Nous avons illustré à travers nos mesures expérimentaux l'impact de l'optimisation rhéologique de ces ciments sur la résistance mécanique du mortier durci. Nous avons montré dans un premier temps que l'optimisation morphologique permet d'améliorer les propriétés rhéologiques du mortier tout en gardant des propriétés mécaniques sur mortier constantes. Dans un deuxième temps, nous avons montré sur des suspensions à chimie constante que l'optimisation morphologique permet d'améliorer les propriétés mécaniques du mortier pour des concentrations de solides plus élevées tout en conservant la même fluidité du mortier. Dans le cas particulier du ciment ternaire que nous avons étudié, un gain de résistance mécanique de 20 % a été noté à 28 jours, même si la poudre contient moins de clinker (15 % de moins).

Conclusion générale et perspectives

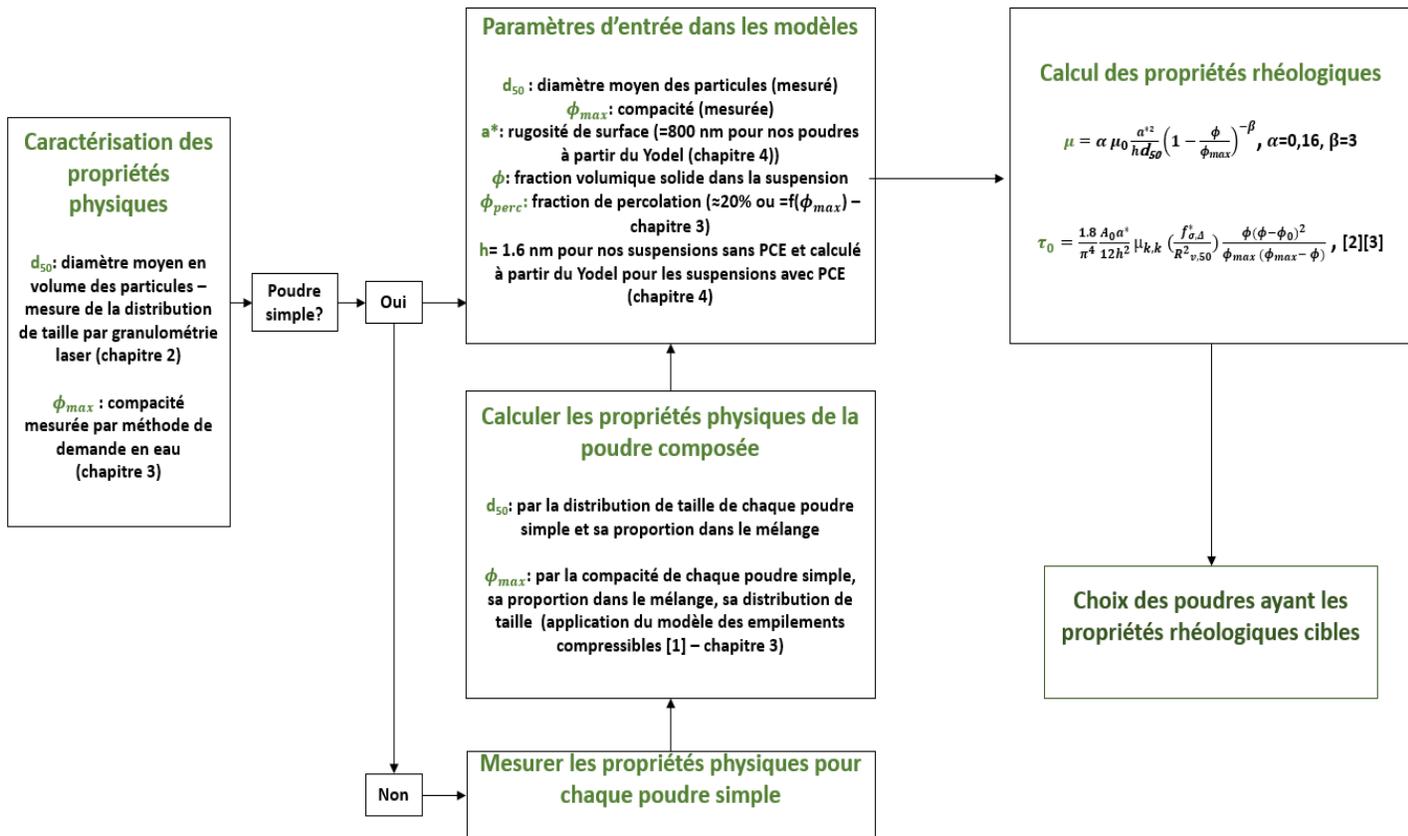


Figure 7-1. Synthèse de la méthodologie d'optimisation développée

A travers les travaux de cette thèse, il est devenu possible de prédire et d'optimiser les propriétés rhéologiques des suspensions de ciments composés en se basant sur une caractérisation physique simple de la taille et de compacité de chacune des poudres simples dans le ciment.

Néanmoins, il est primordial de garder en esprit que ces résultats n'ont été obtenus que sur des poudres d'une rugosité de surface plus ou moins similaire. Il serait, par la suite, intéressant d'étudier le cas des poudres lisses. Des travaux supplémentaires sur des poudres telles que la fumée de silice et les cendres volantes sphériques sont nécessaires. Particulièrement dans le cas des poudres cimentaires composées.

En outre, ce travail ne s'est intéressé qu'aux poudres cimentaires ayant des tailles plus ou moins similaires à celle de la poudre du ciment. Pour ces poudres, les forces attractives de Van der Waals

sont dominantes, et les distances interparticulaires sont les mêmes dans les suspensions en absence de superplastifiants. Des travaux complémentaires sur les nanoparticules sont nécessaires. Pour ces poudres, les distances interparticulaires dans les suspensions dépendent probablement de la taille de la poudre elle-même ce qui pourrait compliquer l'étude.

Finalement, il sera intéressant de compléter ce travail par l'étude de l'impact de la modification des propriétés morphologiques de la poudre non seulement sur la viscosité plastique et le seuil d'écoulement mais également sur le rhéopaisissement et la thixotropie de la suspension.

Références

[1] Sedran, Thierry. *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants*. Diss. École nationale des ponts et chaussées (France), 1999.

[2] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yodel: a yield stress model for suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* 89.4 (2006): 1244-1256.

[3] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress mODEL)." *Journal of the American Ceramic Society* 90.4 (2007): 1038-1044.

Annexes

Annexe 1 : Equations pour optimisation morphologique et rhéologique des suspensions cimentaires

Estimation de la compacité de classe granulaire β à partir de l'élongation de la poudre

$$\beta = \alpha * \text{élongation} + \omega$$

Avec : β est la compacité de classe granulaire

α et ω sont des paramètres d'ajustement. Ici $\alpha = -27,36$ et $\omega = 93$

Estimation de la compacité d'une poudre à partir de la compacité de la classe granulaire et de la polydispersité de la poudre

$$\text{Compacité} = \beta * n^\alpha$$

Avec : β est la compacité de classe granulaire

n est la polydispersité de la poudre

α est un paramètre d'ajustement. Ici $\alpha = 0,053$

Calcul de la compacité des poudres composées : Modèle des empilements compressibles [1]

$$y = \min(y_i, i = 1, \dots, n)$$

tel que :

$$y_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} [1 - \beta_i + b_{ij} \beta_i (1 - \frac{d_i}{\beta_j})] x_{vj} - \sum_{j=i+1}^n [1 - a_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_j}] x_{vj}}$$

$$a_{ij} = \sqrt{(1 - (1 - \frac{d_j}{d_i})^{1,02})} b_{ij} = 1 - (1 - \frac{d_j}{d_i})^{1,5}$$

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{y_i}{\beta_i}}{\frac{1}{c} - \frac{1}{y_i}}$$

Avec : y : Compacité de la poudre composée, β_i : Compacité de la poudre de classe i , d_i : Diamètre moyen en volume de la poudre de classe i , x_{vi} : Proportion volumique de la poudre de classe i , a_{ij} et b_{ij} sont les fonctions décrivant les interactions entre particules et C la compacité mesurée expérimentalement, K est l'indice de compaction de la méthode.

Modèle du seuil des suspensions cimentaires: YODEL [2] [3]

$$\tau_0 = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)}$$

Avec : τ_0 est le seuil d'écoulement, ϕ est la fraction volumique solide, ϕ_{max} est la compacité de la poudre, ϕ_0 est la fraction volumique solide de percolation, et m_1 un pré-facteur qui tient compte des forces interparticulaires, de la taille des particules, leurs rayons de courbures aux points de contact (a^*) et de leur distribution granulométrique. Il est donné par :

$$m_1 = \frac{1.8 A_0 a^*}{\pi^4 12 h^2} \mu_{k,k} \left(\frac{f_{\sigma,\Delta}^*}{R_{v,50}^2} \right)$$

Avec $R_{v,50}$ est le rayon moyen en volume, A_0 est la constante de Hamaker, h est la distance interparticulaire, a^* est le rayon de courbure moyen aux points de contact, c 'est un paramètre qui décrit la rugosité de surface de la particule, et $f_{\sigma,\Delta}^*$ est un paramètre décrivant la forme de la distribution granulométrique de la poudre.

Modèle de viscosité plastique des suspensions cimentaires

$$\mu = \alpha \mu_0 \frac{a^{*2}}{hd} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}}\right)^{-\beta}$$

Avec : μ est la viscosité plastique, μ_0 est la viscosité du fluide interstitiel, h est la distance interparticulaire, d est le diamètre moyen en volume, ϕ est la fraction volumique solide et ϕ_{\max} est la compacité de la poudre. α et β sont des paramètres d'ajustement. Ici, $\alpha = 0,16$ et $\beta = 3$.

Références

[1] Sedran, Thierry. *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants*. Diss. École nationale des ponts et chaussées (France), 1999.

[2] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yodel: a yield stress model for suspensions." *Journal of the American Ceramic Society* 89.4 (2006): 1244-1256.

[3] Flatt, Robert J., and Paul Bowen. "Yield stress of multimodal powder suspensions: an extension of the YODEL (Yield Stress model)." *Journal of the American Ceramic Society* 90.4 (2007): 1038-1044.

Annexe 2: Caractérisation technique des poudres cimentaires utilisées

Fumée de silice 1

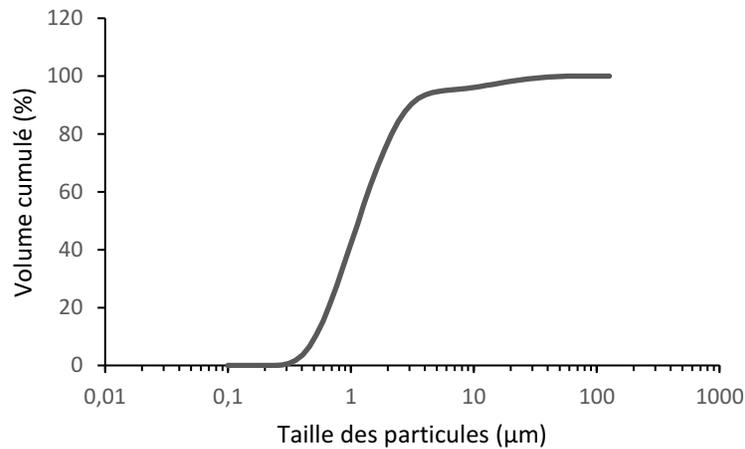
SICERMA
SILICON CONTAINING CERAMIC MATERIALS

3. Composition / Information on Ingredients

Composition (Analysis):	Weight %
SiO ₂ (amorphous)	85 - 99
Fe ₂ O ₃	0,1 - 3,0
Al ₂ O ₃	0,1 - 1,5
CaO	0,1 - 0,7
MgO	0,2 - 2,0
Na ₂ O	0,1 - 1,0
K ₂ O	0,2 - 3,0
C	0,2 - 3,0

9. Physical and Chemical Properties

Form:	Ultrafine dust, may forms lumps if stored in humidity
Colour:	Grey
Odour:	Odourless
Solubility (Water):	Insoluble / Hardly soluble
Solubility (Organic solvents):	Insoluble / Hardly soluble
Specific Gravity (water=1):	2,2 - 2,3
Bulk density (kg/m ³):	150 - 800
Particle size (µm / avge):	approx. 0,15 (approx. 80 weight % of single particles show a diameter of < 5 µm)



Ciment 8

USINE DE SAINT PIERRE LA COUR

CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

SERVICES EXCLUSIFS 

Centre de Relation Clientèle :
0935 889 425
Numéro Indigo : 0,19€ TTC/mn

Déclaration de
Performance n°
0333-CPR-4602



CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET MECANIQUES

	DP (min)	Stabilité (mm)	Résistances mécaniques (MPa)				MV (g/cm3)	SSB (cm³/g)	Demande en eau (%)	Q41 (J/g)	L'
			1 jour	2 jours	7 jours	28 jours					
Val. moyenne	132	1	24,7	35,3	48,5	59,5	3,13	3800	28,4	349	59,3
Val. garantie	> 60	< 10		> 18		> 50					

CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

	Valeur moyenne	Valeur garantie	Valeur moyenne
SO3 (%)	3,3	< 4,5	Alcalins équivalents [Na2O + 0,658 K2O] (%)
Chlorures Cl- (%)	0,02	< 0,1	Alcalins actifs [suivant la norme NF P 18-454] (%)
Perte au feu 950°C (%)	1,3	< 5	Vc coefficient de variation des alcalins actifs
Insolubles (%)	0,3	< 5	
S- (%)	0,01	< 0,2	

CONSTITUANTS PRINCIPAUX ET SECONDAIRES :

Clinker Portland SPL	98,0%			Constituant secondaire	2,0%
C3S + C2S (%)	76			Fines de cuisson	
CaO/SiO2	3,1				
MgO (%)	1				
C3S (%)	64				
C2S (%)	13				
C3A (%)	8				
C4AF (%)	10				
				Total des constituants	100%

AUTRES CONSTITUANTS

Gypse (%)	5,6
Agent de mouture ADM3 - Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,04
Réducteur de Chrome8 soluble - nature :solide : Teneur sous forme d'extrait sec (%)	0,02

LIVRAISON EN VRAC

Ciment 6



Marketing - ciment
Groupe CRH Canada Inc.
435, rue Jean-Neveu
Longueuil, Québec
J4G 2P9 Canada

Tél. 450-651-1117
Télec. 450-651-2695
www.crhcanada.com

13 août 2015

CERTIFICAT DE CIMENT Usine de Joliette

Ciment hydraulique à usage général
Type GU
Période de production : Juillet 2015

Analyses chimiques (%)

Alcalis (Na ₂ O équ.).....	0.78
Perte au feu (≤ 3.0 %).....	2.5
Insolubles (≤ 1.5 %).....	0.4
Chlorures	0.003
SiO ₂	20.0
Al ₂ O ₃	4.4
Fe ₂ O ₃	2.6
CaO.....	63.8
MgO (≤ 5.0 %).....	2.0
SO ₃	3.6

Propriétés physiques

Finesse: Blaine.....	405 m ² /kg
Retenu 45 µm (≤ 28 %)....	9 %
Expansion à l'autoclave (≤ 1.0 %)..... (A3004-B5)	0.02 %
Expansion dans l'eau (≤ 0.020 %)..... (A3004-C5) (mai 2015)	0.008 %
Temps de prise:	
Initial (≥ 45 et ≤ 375 minutes)....	140 min.
Final.....	225 min.

Composition minéralogique:

C ₃ S.....	63
C ₂ S.....	9.8
C ₃ A.....	7.1
C ₄ AF.....	8.1

Résistance à la compression:

à 3 jours (≥ 14.5 MPa).....	28.5 MPa
à 7 jours (≥ 20.0 MPa).....	34.1 MPa
à 28 jours (≥ 26.5 MPa)..... (mois précédent)	42.7 MPa

Ces résultats attestent que le ciment représenté par l'échantillon ci-dessus satisfait à toutes les exigences de la norme en vigueur CSA A3001-13.

Métakaolin 5



ARGICAL™ - M 1200S

METAKAOLIN

ARGICAL-M 1200S is an artificial pozzolan (metakaolin). It is obtained by calcining and micronising a kaolinitic clay from the Charentes basin.

ARGICAL-M 1200S is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.

APPLICATION

Additive for concretes, mortars and coatings, made from Portland cement or lime.

CHEMICAL ANALYSIS (%)

SiO ₂	55
Al ₂ O ₃	39
K ₂ O + Na ₂ O	1,0
Fe ₂ O ₃	1,8
TiO ₂	1,5
CaO + MgO	0,6
Loss on ignition	1

PHYSICAL PROPERTIES

Pozzolan index (Chapelle test)	1400 mg Co(OH) ₂ /g				
Brightness	L*: 90				
Specific area (BET)	19 m ² /g				
Specific gravity	2,2 g/cm ³				
Bulk density	<table border="0"> <tr> <td>LOOSE</td> <td>TAMPED</td> </tr> <tr> <td>250 kg/m³</td> <td>400 kg/m³</td> </tr> </table>	LOOSE	TAMPED	250 kg/m ³	400 kg/m ³
LOOSE	TAMPED				
250 kg/m ³	400 kg/m ³				

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

> 63 μm	0,2%
> 36 μm	1,0%
	d50 = 2 μm

Revision 1 • 2014 July

Métakaolin 10



ARGICAL™ - M 1000

METAKAOLIN (NORME NF P18-513)

ARGICAL-M 1000 is an artificial pozzolan (metakaolin). It is obtained by calcining and micronising a kaolinitic clay from the Charentes basin.

ARGICAL-M 1000 is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.

APPLICATION

Additive for concretes, mortars and coatings, made from Portland cement or lime.

CHEMICAL ANALYSIS (% on fired)

SiO ₂	55
Al ₂ O ₃	40
K ₂ O + Na ₂ O	0,8
Fe ₂ O ₃	1,4
TiO ₂	1,5
CaO + MgO	0,3
Loss on ignition	1

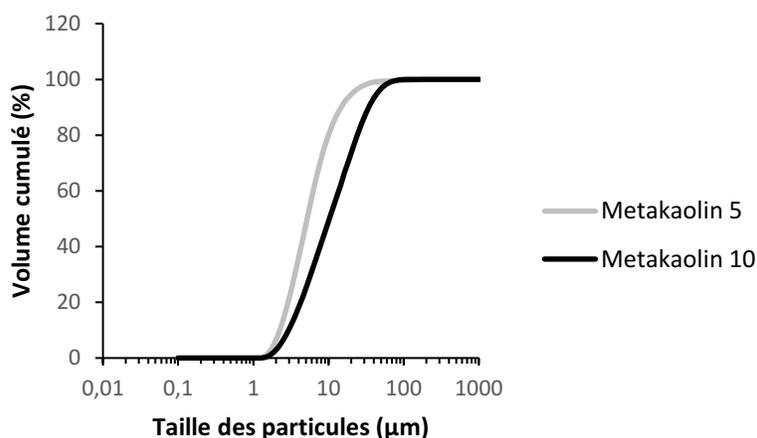
PHYSICAL PROPERTIES

Pozzolan index (Chapelle test)	1100 mg Co(OH) ₂ /g				
Brightness	L*: 90				
Specific area (BET)	17 m ² /g				
Specific gravity	2,4 g/cm ³				
Bulk density	<table border="0"> <tr> <td>LOOSE</td> <td>TAMPED</td> </tr> <tr> <td>400 kg/m³</td> <td>800 kg/m³</td> </tr> </table>	LOOSE	TAMPED	400 kg/m ³	800 kg/m ³
LOOSE	TAMPED				
400 kg/m ³	800 kg/m ³				

PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

> 200 μm	0,5%
> 100 μm	3%
> 63 μm	10%
	d50 = 6 μm

Revision 1 • 2014 July



Laitier 8.6



8.3 Contrôle de l'exposition
environnementale

Fiche de données de sécurité

Révision du 26 Novembre 2015

Version n° 7

Ecocem, laitier granulé de haut-fourneau moulu

Selon les techniques disponibles.

SECTION 9. PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES

9.1 Généralités

Le laitier moulu est un matériau inorganique finement broyé.
(poudre de couleur proche du blanc, sans odeur).

9.2 Données chimiques

Le laitier moulu est essentiellement constitué de CaO, SiO₂, Al₂O₃ et MgO. Il est, par nature, très pauvre en chrome soluble (Cr VI < 2 ppm) et en silice cristalline.

9.3 Données physiques

Dimensions des grains :	1 à 40 µm
Solubilité dans l'eau (T = 20°C) :	< à 1 g/l
Masse volumique absolue :	2,85-2,95 g/cm ³
pH (T = 20 °C dans l'eau) :	9 à 11
Point de fusion :	> 1250°C
Danger d'explosion :	aucun
Température d'inflammabilité :	sans objet
Taux d'évaporation :	sans objet
Point de congélation :	sans objet

Laitier 8.5

LAFARGE	MILL TEST CERTIFICATE - NewCem - Stoney Creek Plant	Production Period: September 2019
CHEMICAL DATA		
Parameter	Test Result	CSA A3001 Spec. Limit
Sulphide Sulphur (S ²⁻), % #	1.2	2.5 max.
Sulphate Sulphur (as SO ₃), %	0.1	4.0 max.
PHYSICAL DATA		
Parameter	Test Result	CSA A3001 Spec. Limit
Compressive Strength:		
28 Day (MPa) #	40.7	A
Slag Activity Index, %:		
28 Day #	104	80 min.
Fineness:		
Blaine (m ² /kg)	505	A
45 micron (% retained)	0.7	20 max.
Autoclave Expansion, %	0.1	0.5
Specific Gravity #	2.93	A
REFERENCE CEMENT		
Parameter	Test Result	CSA A3001 Spec. Limit
Reference Cement Strength:		
28 Day (MPa) #	39.0	35 min.
Total Alkalis as Na₂O_{eq}, %	0.8	0.6 - 0.9
<small>A Not Applicable # Data from previous month</small>		

Laitier 5.5

LAFARGE CEMENT		NewCem® Rapport Client			
Mois de publication: octobre 2019					
Usine:		Montréal Est, Québec			
Produit:		Laitier granulé moulu de haut fourneau type S			
Date de fabrication:		septembre 2019			
CSA A3001 EXIGENCES RELATIVES					
EXIGENCES CHIMIQUES			EXIGENCES PHYSIQUES		
	Limite	Résultat		Limite	Résultat
Méthode rapide, FRX (A3003-08)					
SiO ₂ (%)	---	33.8	Finesse par perméabilité (Blaine), m ² /kg	---	566
Al ₂ O ₃ (%)	---	8.1	Retenu 45 microns (A3004-A3)	20 max	5.9
Fe ₂ O ₃ (%)	---	1.2	Expansion à l'autoclave (A3004-B3)**	0.5 max	0.0
CaO (%)	---	40.8	Résistance à la compression (MPa) (A3004-C2)		
MgO (%)	---	9.4	7 jours	---	23.4
			28 jours **	---	38.6
Sulphate exprimé en SO ₃ (%)*	4.0 max	0.2	Index d'activité du laitier (%) (A3004-C7)		
Sulfure [S] (%)	2.5 max	0.7	7 jours	80 min	78
			28 jours **		99
Toutes formes de soufre exprimées en SO ₃ (%)	---	2.2	Ciment de référence (MPa)		
Na ₂ O _{eq} (%)	---	0.8	7 jours	---	29.86
			28 jours **	35 min	38.9
			Contenu en air (A3004-C6) (%)	---	2
			Expansion mortier (%) (A3004-C5)**	0.020 max	0.012
			Ajout au procédé (% Clinker)	---	10
			Densité (g/cc) **	---	2.90

Laitier 6.5

		Certification: NSF 61																																																																																																											
South Chicago Plant Grade 120 Newcem																																																																																																													
MILL TEST CERTIFICATE - NewCem																																																																																																													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="text-align: center;">Reference Results</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="3">Fineness:</td> </tr> <tr> <td>Blaine</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(cm²/g)</td> <td>3645*</td> <td></td> </tr> <tr> <td>45 micron retained (%)</td> <td>6*</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Compressive Strength (PSI)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td>7 Day</td> <td>4,620</td> <td>na</td> </tr> <tr> <td>28 Day**</td> <td>5,931</td> <td>5,000 minimum</td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">CHEMICAL</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td>Na₂O_{EQUIV} (%)</td> <td>0.83*</td> <td>0.6 to 0.9</td> </tr> </tbody> </table>	Reference Results			Fineness:			Blaine			(cm ² /g)	3645*		45 micron retained (%)	6*		Compressive Strength (PSI)				Actual	Limit	7 Day	4,620	na	28 Day**	5,931	5,000 minimum	CHEMICAL				Actual	Limit	Na ₂ O _{EQUIV} (%)	0.83*	0.6 to 0.9	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="3" style="text-align: center;">Test Results</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="3">Fineness:</td> </tr> <tr> <td>Blaine</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>(cm²/g)</td> <td>5,873</td> <td></td> </tr> <tr> <td>45 micron retained (%)</td> <td>0.5</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Compressive Strength (PSI)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td>7 Day</td> <td>4,737</td> <td></td> </tr> <tr> <td>28 Day**</td> <td>7,553</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3">Slag Activity Index (%)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td>7 Day</td> <td>103</td> <td>95 minimum</td> </tr> <tr> <td>28 Day**</td> <td>127</td> <td>115 minimum</td> </tr> <tr> <td colspan="3">Air Content, (%)</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td></td> <td>7.0</td> <td>12</td> </tr> <tr> <td colspan="3">S.G. NewCem</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td></td> <td>2.97</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="3" style="text-align: center;">CHEMICAL</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Actual</td> <td>Limit</td> </tr> <tr> <td>Sulfide Sulfur (S), (%)</td> <td>0.81</td> <td>2.5 maximum</td> </tr> <tr> <td>SO₃ (%)</td> <td>2.45</td> <td>4.0 maximum</td> </tr> <tr> <td>Chlorides (%)</td> <td>0.071</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	Test Results			Fineness:			Blaine			(cm ² /g)	5,873		45 micron retained (%)	0.5		Compressive Strength (PSI)				Actual	Limit	7 Day	4,737		28 Day**	7,553		Slag Activity Index (%)				Actual	Limit	7 Day	103	95 minimum	28 Day**	127	115 minimum	Air Content, (%)				Actual	Limit		7.0	12	S.G. NewCem				Actual	Limit		2.97		CHEMICAL				Actual	Limit	Sulfide Sulfur (S), (%)	0.81	2.5 maximum	SO₃ (%)	2.45	4.0 maximum	Chlorides (%)	0.071	
Reference Results																																																																																																													
Fineness:																																																																																																													
Blaine																																																																																																													
(cm ² /g)	3645*																																																																																																												
45 micron retained (%)	6*																																																																																																												
Compressive Strength (PSI)																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
7 Day	4,620	na																																																																																																											
28 Day**	5,931	5,000 minimum																																																																																																											
CHEMICAL																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
Na ₂ O _{EQUIV} (%)	0.83*	0.6 to 0.9																																																																																																											
Test Results																																																																																																													
Fineness:																																																																																																													
Blaine																																																																																																													
(cm ² /g)	5,873																																																																																																												
45 micron retained (%)	0.5																																																																																																												
Compressive Strength (PSI)																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
7 Day	4,737																																																																																																												
28 Day**	7,553																																																																																																												
Slag Activity Index (%)																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
7 Day	103	95 minimum																																																																																																											
28 Day**	127	115 minimum																																																																																																											
Air Content, (%)																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
	7.0	12																																																																																																											
S.G. NewCem																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
	2.97																																																																																																												
CHEMICAL																																																																																																													
	Actual	Limit																																																																																																											
Sulfide Sulfur (S), (%)	0.81	2.5 maximum																																																																																																											
SO₃ (%)	2.45	4.0 maximum																																																																																																											
Chlorides (%)	0.071																																																																																																												
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th colspan="2" style="text-align: center;">Sample Identification</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Sample#</td> <td>na</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">Mar-13 Mill Run Composite</td> </tr> </tbody> </table>			Sample Identification		Sample#	na	Mar-13 Mill Run Composite																																																																																																						
Sample Identification																																																																																																													
Sample#	na																																																																																																												
Mar-13 Mill Run Composite																																																																																																													
* Predetermined value ** Results for January 2013																																																																																																													

Filler calcaire 5



Fiche technique

Omya International AG
P.O. Box
CH-4665 Oftringen

+41 62 789 29 29
+41 62 789 20 77

www.omya.com

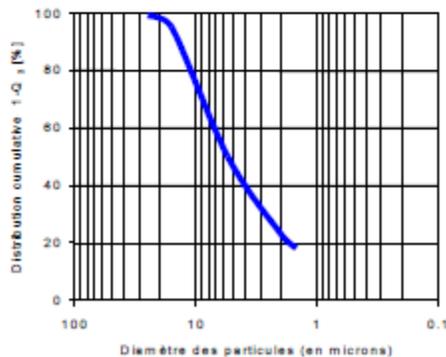
Durcal® 5

SITE:	SALSES, France (certifié ISO 9001, ISO 14001 et OHSAS 18001)		
DESCRIPTION DU PRODUIT:	Carbonate de calcium en poudre, naturel et fin, élaboré à partir d'un marbre blanc de grande pureté chimique.		
COMPOSITION DU PRODUIT:	CaCO ₃	98	%
	MgCO ₃	1.5	%
	Fe ₂ O ₃	0.05	%
	Insolubles HCl	0.2	%
CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:		
	- Refus à 45 µm (ISO 787-7)	0.1	%
	- Coupe granulométrique (d98%)	25	µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	5.5	µm
	- Particules < 2 µm	23	%
	Blancheur:		
	- Blancheur Ry (C/2°, DIN 53163)	93	%
	- CIE L*, a*, b* (ISO 11684-4)	98.9/0.9/3.6	
	Taux d'humidité départ usine (ISO 787-2)	0.3	%
CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787-11)	1.3	g/ml
	pH (ISO 787-9)	9	
	Prise d'huile (ISO 787-5)	16	g/100g
	Prise de VO (ISO 787-5)	26	g/100g

APPLICATIONS PRINCIPALES:

- Peintures
 - Peintures émulsion
 - Peintures satinées
 - Primaires
 - Peintures routières
- Finitions murales
 - Enduits à base d'émulsion
 - Plâtres à base de résine synthétique
- Plastiques
 - PVC plastifié
 - Revêtements de sols
 - Moulages de résine époxy/polyester insaturée
- Adhésifs

REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):



CONDITIONNEMENT STANDARD:

- VRAC
- SAC (papier) de 25 kg sur palette
- CONTENEUR SOUPLE sur palette

Filler calcaire 8



Fiche technique

Durcal® 10

SITE: SALSES, France (certifié ISO 9001)

DESCRIPTION DU PRODUIT: Carbonate de calcium en poudre, naturel et fin, élaboré à partir d'un marbre blanc de grande pureté chimique.

COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	CaCO ₃	98 %
	MgCO ₃	1.5 %
	Fe ₂ O ₃	0.05 %
	Insolubles HCl	0.2 %

CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:	
	- Refus à 45 µm (ISO 787/7)	0.5 %
	- Coupe granulométrique (d98%)	50 µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	9 µm
	- Particules < 12 µm	60 %

Blancheur:	
- Blancheur CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	97/08/29

Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.3 %
--	-------

CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.4 g/ml
	pH (ISO 787/9)	9
	Prise d'huile (ISO 787/5)	14 g/100g
	Prise de VO (ISO 787/5)	24 g/100g

APPLICATIONS PRINCIPALES:

- Peintures
 - Peintures émulsion
 - Peintures mates
 - Peintures industrielles en poudre
- Finitions murales
 - Enduits à base d'émulsion
- Plastiques
 - Plastisols PVC
 - Cuir synthétique
 - Revêtements de sols/murs
 - Thermodurcissables
 - Compound de résine époxy/ polyester insaturée (BMC-SMC)

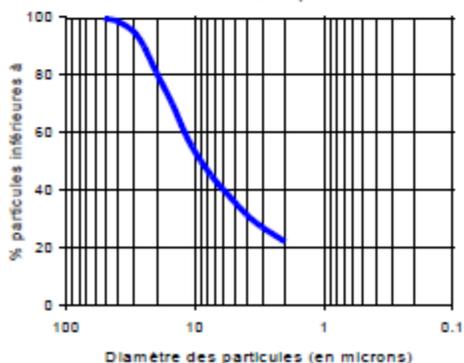
AUTRES APPLICATIONS:

- Adhésifs
- Produits d'entretien

CONDITIONNEMENT STANDARD:

- VRAC
- SAC (papier) de 25 kg sur palette
- CONTENEUR SOUPLE sur palette

REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):



Filler calcaire 20



Fiche technique

Calibrite® - SL

SITE:	SALSES, France (certifié ISO 9001)		
DESCRIPTION DU PRODUIT:	Carbonate de calcium naturel fin, élaboré à partir d'un marbre blanc de grande pureté chimique. La sélection granulométrique particulière de la CALIBRITE® - SL permet d'obtenir une courbe isodiamétrique.		
COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	CaCO ₃	98	%
	MgCO ₃	1.5	%
	Fe ₂ O ₃	0.05	%
	Insolubles HCl	0.2	%
CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:		
	- Refus à 45 µm (ISO 787/7)	1.1	%
	- Coupe granulométrique (d98%)	50	µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	20	µm
	- Particules < 12 µm	25	%
	Blancheur:		
	- Blancheur CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	96.5/0.7/3	
	Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.3	%
CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.5	g/ml
	pH (ISO 787/9)	9	
	Prise d'huile (ISO 787/5)	15	g/100g
	Prise de VO (ISO 787/5)	26	g/100g
APPLICATIONS PRINCIPALES:	REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):		
Peintures			
- Peintures émulsion			
- Peintures colorées			
- Peintures mates			
- Peintures industrielles en poudre			
Finitions murales			
- Enduits à base d'émulsion			
Produits d'entretien			
- Crèmes à récurer			
Plastiques			
- Plastisols PVC			
▪ Cuir synthétique			
▪ Revêtements de sols/murs			
AUTRES APPLICATIONS:			
Adhésifs			
CONDITIONNEMENT STANDARD:			
- VRAC			
- SAC (papier) de 25 kg sur palette			
- CONTENEUR SOUPLE sur palette			

Filler calcaire 50



Fiche technique

Durcal® 65

SITE: SALSES, France (certifié ISO 9001)

DESCRIPTION DU PRODUIT: Carbonate de calcium naturel et en poudre, élaboré à partir d'un marbre blanc de grande pureté chimique.

COMPOSITION TYPE DE LA ROCHE:	CaCO ₃	98 %
	MgCO ₃	1.5 %
	Fe ₂ O ₃	0.05 %
	Insolubles HCl	0.2 %

CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	Granulométrie:	
	- Refus à 355 µm (ISO 787/7)	0.2 %
	- Refus à 63 µm (ISO 787/7)	42 %
	- Coupe granulométrique (d98%)	180 µm
	- Diamètre moyen des particules (d50%)	45 µm
	Blancheur:	
	- Blancheur CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	94/15/48
	Taux d'humidité départ usine (ISO 787/2)	0.3 %

CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	Densité apparente tassée (ISO 787/11)	1.7 g/ml
	pH (ISO 787/9)	9

APPLICATIONS PRINCIPALES:

Finitions murales
- Enduits à base d'émulsion ou minéraux

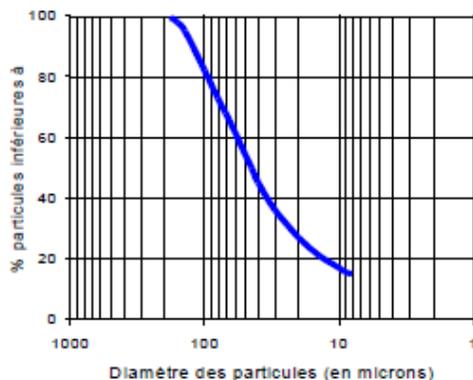
Marbre reconstitué
Bétons de résine
Terrazzo

AUTRES APPLICATIONS:

Plastiques
- PVC plastifié / Platisols PVC
▪ Revêtements de sols

Mortier
Revêtements de surface
Enduits de rebouchage
Produits d'entretien
- Poudres à récurer

REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):



CONDITIONNEMENT STANDARD:

- VRAC
- SAC (papier) de 25 kg sur palette
- CONTENEUR SOUPLE sur palette

Filler calcaire 10

Omya PULPROWHITE® 10 - SA Calcium Carbonate			
Categories:	Ceramic; Other Engineering Material; Additive/Filler for Polymer		
Material Notes:	A dry ground calcium carbonate with an intermediate and closely sized particle distribution. Information supplied by Omya North America.		
Vendors:	No vendors are listed for this material. Please click here if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.		
Printer friendly version Download as PDF Download to Excel (requires Excel and Windows) Add to Folder: <input type="checkbox"/> My Folder 0/0			
Physical Properties	Metric	English	Comments
Specific Gravity	2.71 g/cc	2.71 g/cc	
Brightness	88 %	88 %	Y - Brightness (dry)
Moisture Absorption at Equilibrium	0.050 %	0.050 %	Moisture Loss at 110°C % (dry)
Particle Size	10 µm	10 µm	Median Diameter
Compliance Properties	Metric	English	Comments
FDA	Yes	Yes	21 CFR 174.5, 175.300, 178.3297
Descriptive Properties			
Calcium Carbonate %		95	
Magnesium Carbonate %		2	
Retained in 325 mesh (dry) ppm		0.01	

Filler calcaire 11



Omya St-Armand,

a Division of Omya Canada Inc.

2020 University Street, Suite 2040
 Montreal, Quebec H3A 2A5
 Canada
 Tel: (514) 844-3425 Fax: (514) 849-4057
www.omya-na.com

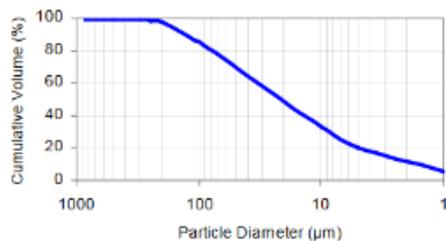
Product Data Sheet

PULPRO®WHITE 17 - SA

Production Plant	St. Armand, QC/Canada		
Short Description of Product	A dry ground calcium carbonate with a broad particle distribution and closely controlled top size.		
Chemical Analysis of Raw Material	Calcium Carbonate, percent		95
	Magnesium Carbonate, percent		2.5
Typical Properties	Y Brightness		81
	Retained on 200 mesh, percent		20
	Moisture Loss at 110°C, percent		0.05
	Specific Gravity		2.71
General Product Data	Top Cut, microns		275
	Median Diameter, microns		17

Regulatory Approvals

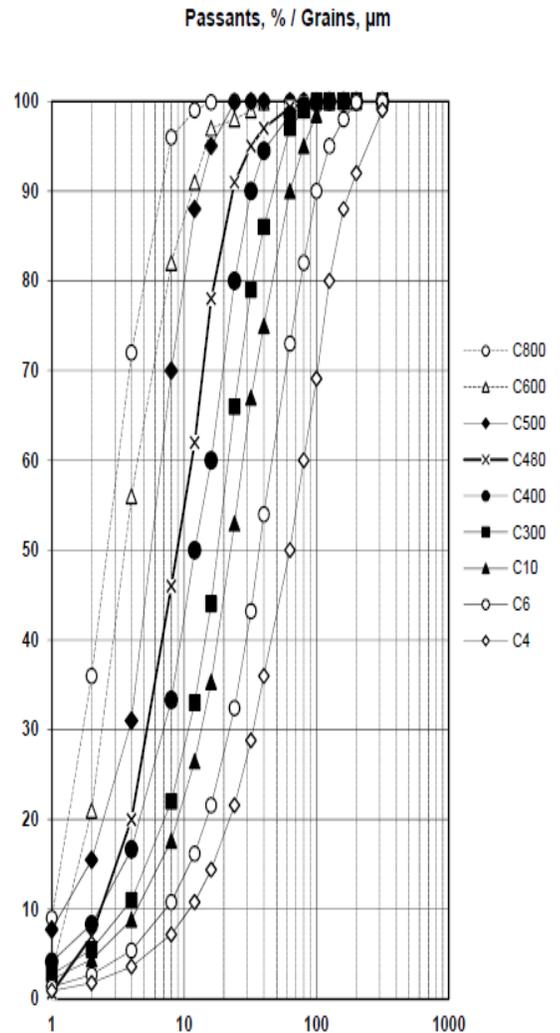
This product may be used as an indirect food additive in food packaging applications under 21 CFR (FDA) 174.5, 175.300, and 178.3297. It does not qualify as a substance permitted for direct addition to human food.



Quartz

Quartz (type A) - Compiègne (F)

Appellation	C4	C6	C10	C300	C400	C480	C500	C600	C800
315	99,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
200	92,00	99,90	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
160	88,00	98,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
125	80,00	95,00	99,90	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
100	69,10	90,00	98,50	100,00	99,90	99,90	100,00	100,00	100,00
80	60,00	82,00	95,00	99,00	99,50	99,70	100,00	100,00	100,00
63	50,00	73,00	90,00	97,00	98,50	99,30	100,00	100,00	100,00
40	36,00	54,00	75,00	86,00	94,50	97,00	100,00	99,90	100,00
32	28,80	43,20	67,00	79,00	90,00	95,00	100,00	99,00	100,00
24	21,60	32,40	53,00	66,00	80,00	91,00	99,90	98,00	100,00
16	14,40	21,60	35,33	44,00	60,00	78,00	95,00	97,00	99,90
12	10,80	16,20	26,50	33,00	50,00	62,00	88,00	91,00	99,00
8	7,20	10,80	17,67	22,00	33,33	46,00	70,00	82,00	96,00
4	3,60	5,40	8,83	11,00	16,67	20,00	31,00	56,00	72,00
2	1,80	2,70	4,42	5,50	8,33	7,00	15,50	21,00	36,00
1	0,90	1,35	2,21	2,75	4,17	0,70	7,75	3,00	9,00
d₉₅	230,0	125,0	80,0	60,0	40,0	40,0	16,0	15,0	8,5
d₅₀	63,0	35,0	22,0	17,0	12,0	8,8	6,0	4,0	3,0
Blaine	207	297	386	478	642	872	1078	1750	2200
Classe de finesse	-	M	M	M	H	H	H	H	H
i 28 jours	0,780	0,785	0,792	0,802	0,820	0,820	0,830	0,862	0,895
SiO ₂	98,57	98,49	98,57	98,56	98,62	98,62	98,31	98,14	98,12
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04	0,05	0,03	0,04	0,04	0,06	0,09	0,08
Al ₂ O ₃	0,58	0,64	0,63	0,61	0,54	0,54	0,76	0,83	0,84
TiO ₂	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04
CaO + MgO	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05
Na ₂ O + K ₂ O	0,45	0,47	0,45	0,43	0,42	0,42	0,50	0,55	0,57
Perte au feu	0,20	0,20	0,13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Densité réelle	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65
< 0,160 mm	88,00	98,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
< 0,063 mm	50,00	73,00	90,00	97,00	98,50	98,50	100,00	100,00	100,00
< 0,012 mm	10,80	16,20	26,50	33,00	50,00	50,00	88,00	91,00	99,00
Valeur/bleu	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
Chlorures	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
S total	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01



Quartz 3 : C800

Quartz 6 : C500

Quartz 12 : C400

Cendres volantes 10



SODELINE®

Cendre volante silico-alumineuse issue de la combustion dans un Lit Fluidisé Circulant à basse température (850° C) de produits secondaires et de produits cendreux de récupération sous la forme d'un mélange eau-charbon brûlé avec injection de calcaire dans le lit.

Compte tenu de la nature du charbon lorrain brûlé à Carling et de l'injection de ce calcaire, les cendres volantes de LFC sont de nature silico-alumineuse mais avec des taux de soufre et de chaux supérieur à ceux des cendres classiques.

Elles s'apparentent aussi aux schistes calcinés, activés thermiquement et devenus "pouzzolane artificielle".

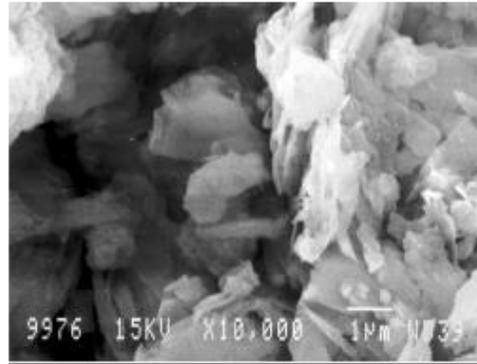


Photo microscopique de SODELINE®

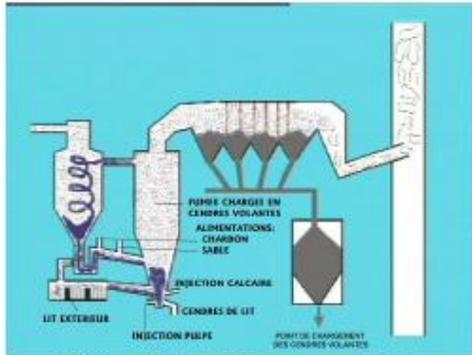


Schéma Lit fluidisé circulant – LFC –

La Sodeline® a une structure très poreuse et se présente sous la forme d'une poudre très fine et légère, assemblage de plaquettes et de fragments alvéolaires.

C'est un matériau calciné de la famille des argiles déshydroxylées non gonflantes.

PHYSIQUES		
Perte au feu # Carbone résiduel	%	6
Masse volumique	t/m ³	2,6
Granulométrie		
passants à 45 µ	%	89
passants à 80 µ	%	98
passants à 200 µ	%	99,9
passants à 315 µ	%	100
CHIMIQUES		
SiO ₂	%	48
Fe ₂ O ₃	%	7
Al ₂ O ₃	%	22
MgO	%	3,3
MnO ₂	%	0,6
CaO total	%	8,5
CaO libre	%	0,9
Na ₂ O	%	0,46
K ₂ O	%	4,4
SO ₃	%	4,0
TiO ₂	%	0,8
Chlore	%	0,10
P ₂ O ₅	%	0,19
Total Alcalins disponibles	%	0,38

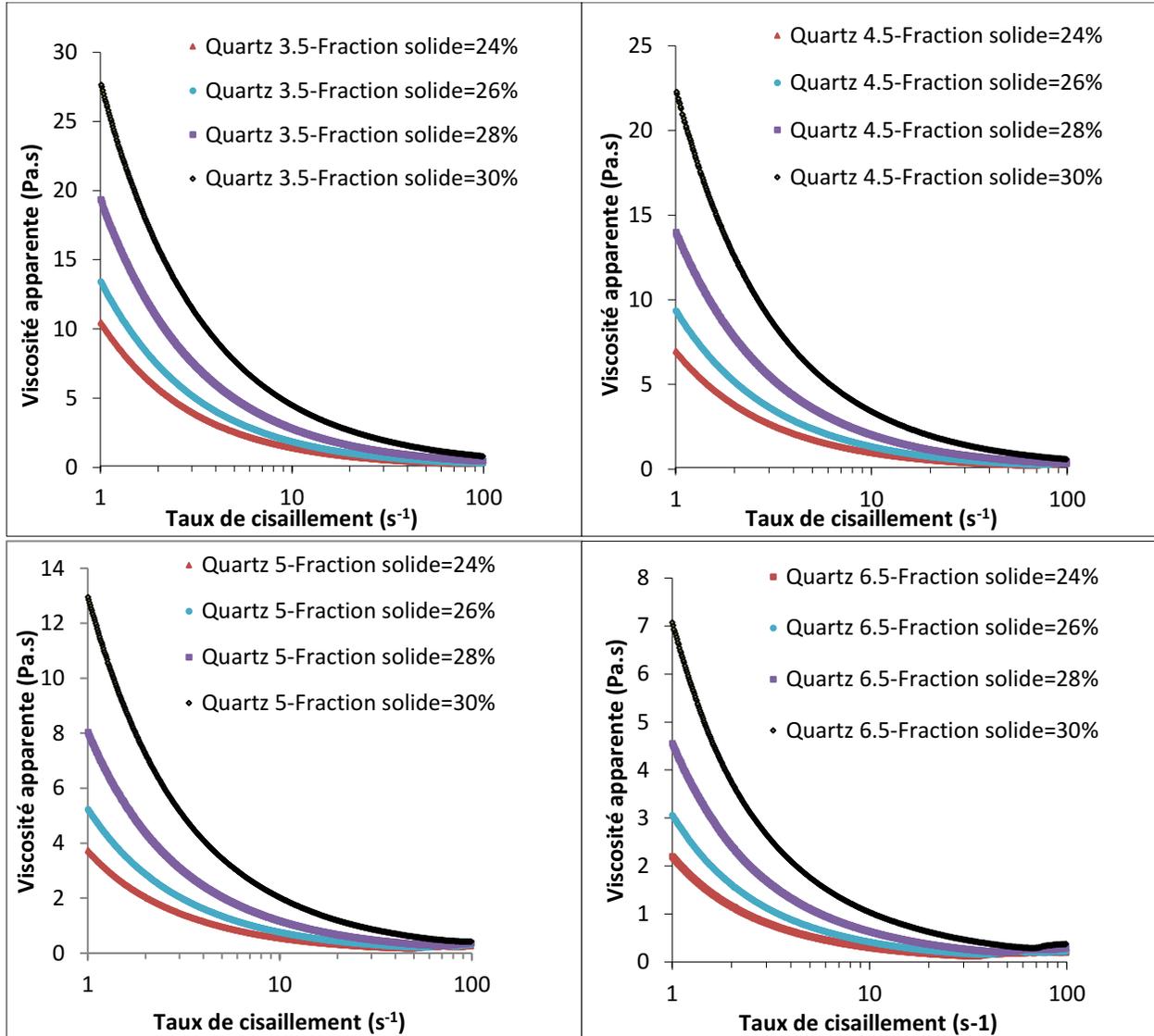
Siège Social : 299 rue Saint Sulpice – BP 513- 59500 DOUAI - Tél. 03 27 71 56 66

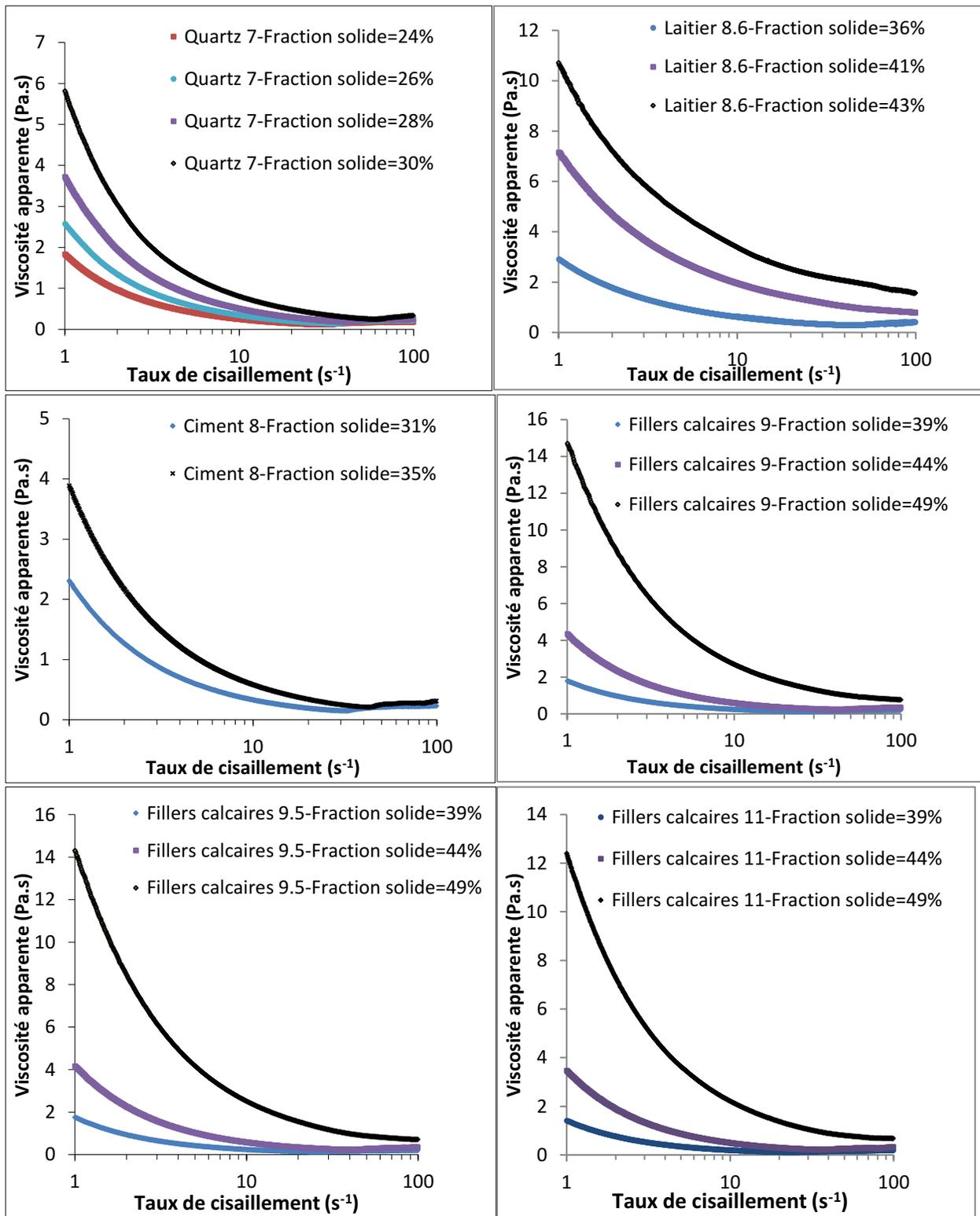
Fax 03 27 71 56 79

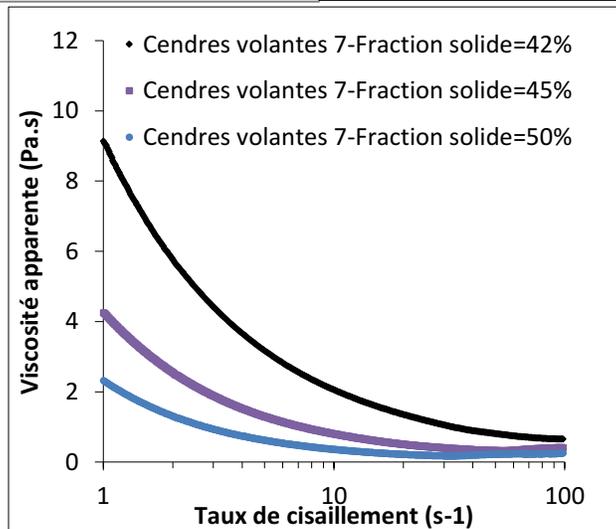
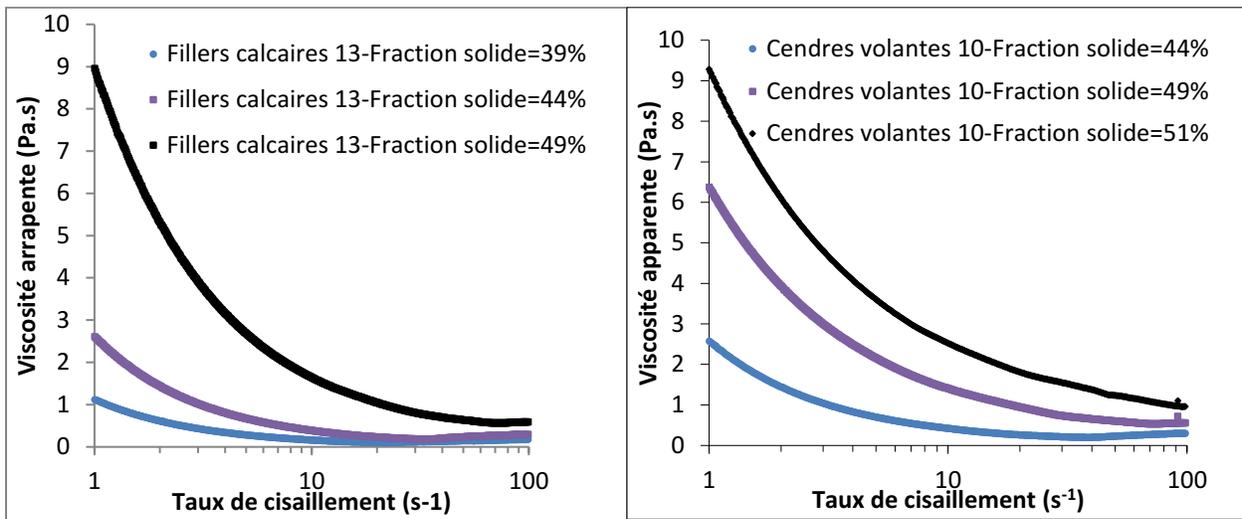
E-mail : siege@surschiste.com

Courbes d'écoulement

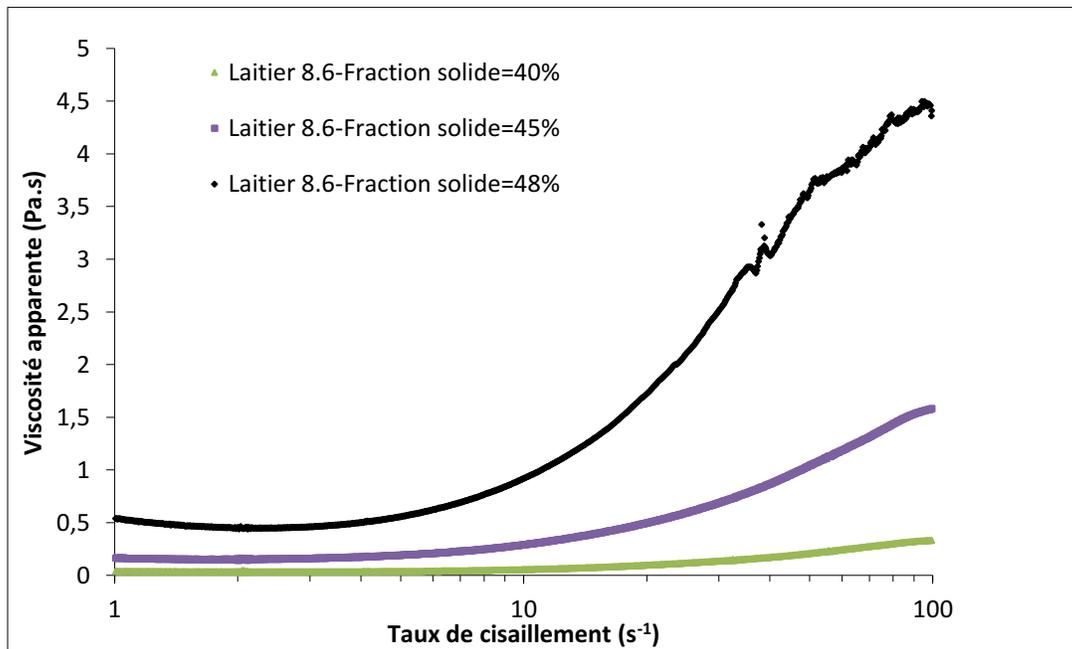
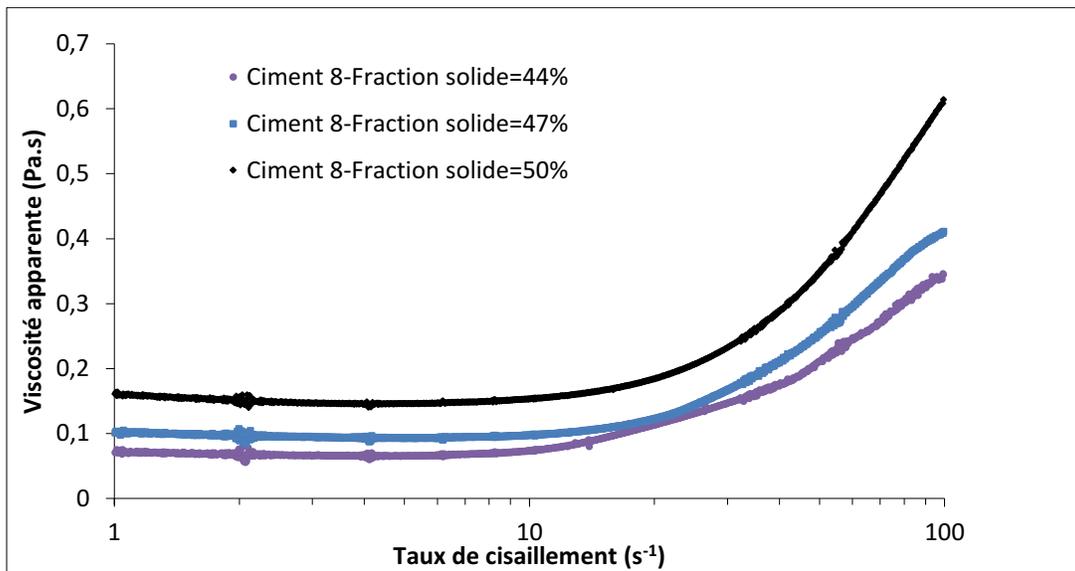
Suspensions fortement floculées

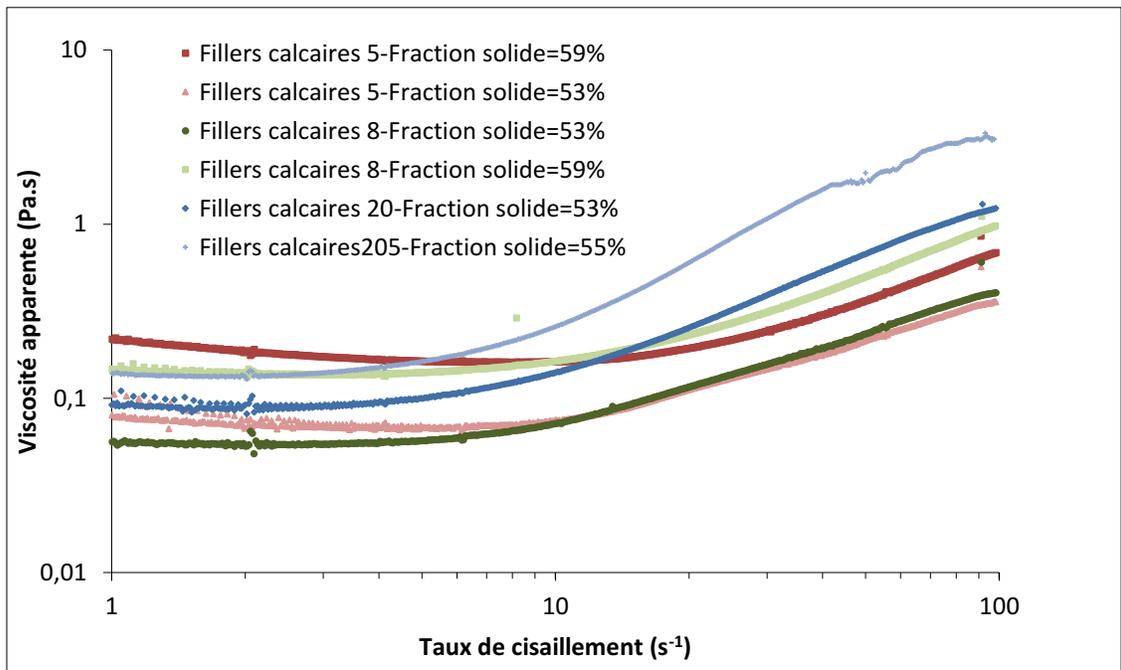




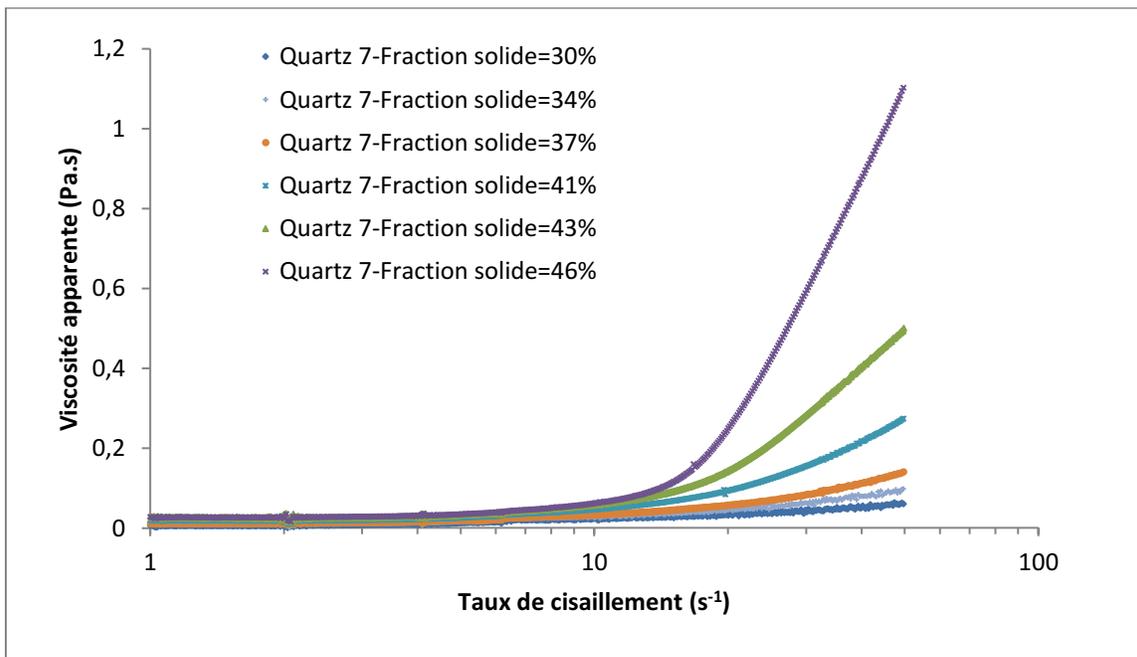
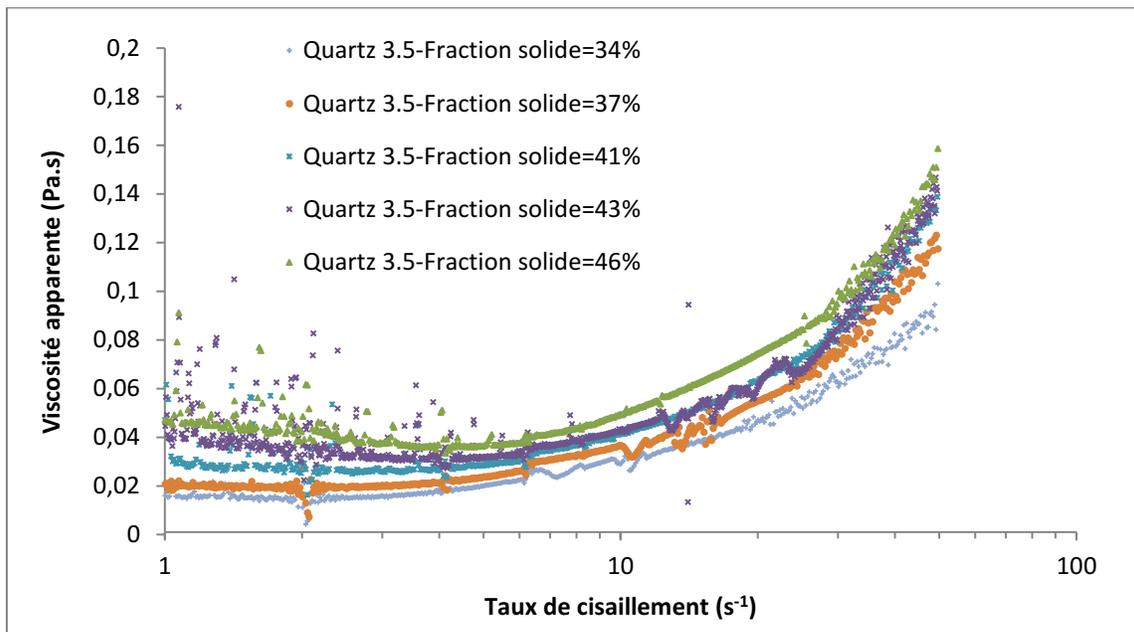


Suspensions faiblement floculées





Suspensions non-floculées



Liste des figures

<i>Figure 1-1. Diamètre moyen, rayon de courbure et séparation surface-surface aux points de contact [7]</i>	22
<i>Figure 1-2. Contrainte en fonction de la déformation mesurée à faible vitesse de déformation [36].</i>	29
<i>Figure 1-3. Classification rhéo-physique des suspensions de ciment. Toutes les caractéristiques des suspensions de ciment sont fixées, à l'exception du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide. Les phénomènes physiques dominants (en italique) sont indiqués au-dessus de leurs conséquences macroscopiques sur le comportement rhéologique (en gras). [7]</i>	32
<i>Figure 1-4. Courbe d'écoulement d'une suspension cimentaire : origines physiques [2]</i>	33
<i>Figure 1-0-5. Mécanisme d'un rhéomètre d'une géométrie Vane [Adapté de 2]</i>	34
<i>Figure 2-1 Les différentes définitions graphiques de la taille d'une particule [15]</i>	41
<i>Figure 2-2. Diffraction, Adsorption, Réflexion and réfraction d'un faisceau lumineux [24]</i>	44
<i>Figure 2-3. Représentation schématique d'un granulomètre laser [10]</i>	45
<i>Figure 2-4. Schéma de l'effet de l'agglomération des particules sur la diffraction d'un faisceau lumineux</i>	47
<i>Figure 2-5. Distributions particulières de taille des poudres simples de ciment, laitier, quartz, cendres volantes et fillers calcaires</i>	54
<i>Figure 2-6. Distributions particulières de tailles des poudres ciment 8, Laitier 8.6, Filler calcaire 8.5 et Quartz 12</i>	56
<i>Figure 2-7. Distributions particulières de taille des poudres de ciment-laitier mélangées à différentes proportions, comparaison entre trois méthodes de mesures au granulomètre laser.</i>	58
<i>Figure 2-8. Rapports de variation de d_{50} et d_{10} obtenus par les deux méthodes de mesure de granulométrie (Moyenne des indices optiques ou moyenne sur les intensités diffractées) par rapport aux valeurs réelles, sur mélanges ciment-laitier, ciment- calcaire</i>	61
<i>Figure 2-9. Estimation du pourcentage de mélange pour différents types de ciment mélangé</i>	63
<i>Figure 2-10. Représentation schématique du protocole de séparation d'une poudre composée dans une solution du sodium polytungstate</i>	65
<i>Figure 2-11. Variations de la masse volumique d'une solution de SPT par rapport à sa concentration à 25°C [47]</i>	66
<i>Figure 2-12. Variations de la viscosité d'une solution de SPT par rapport à sa masse volumique à 25°C [47]</i>	68
<i>Figure 2-13. Comparaison entre les distributions particulières de taille obtenues pour la poudre de laitier séparée par différents protocoles.</i>	70
<i>Figure 3-1. Schéma représentant la compacité d'une poudre. a) Arrangement aléatoire sans tassement. b) Arrangement aléatoire avec tassement. c) Arrangement ordonné avec tassement</i>	78
<i>Figure 3-2. Effet de la polydispersité de la poudre sur sa compacité à forme fixe de particules</i>	80
<i>Figure 3-4. Effet de la forme des particules sur la compacité d'une poudre</i>	82
<i>Figure 3-5. Schéma représentatif d'une particule [28]</i>	84
<i>Figure 3-6. Modèles de prédiction ou d'optimisation de la compacité [43]</i>	88
<i>Figure 3-7. Distributions particulières de taille des poudres utilisées pour l'optimisation des méthodes expérimentales de mesure de compacité</i>	91
<i>Figure 3-8. Représentation schématique de la méthode de filtration pour mesurer la compacité d'une poudre cimentaire</i>	93
<i>Figure 3-9. Compacité d'une pâte de ciment mesurée par essai de filtration, Homogénéité du Cake de la pâte compressée. La pression appliquée est 3 Bar.</i>	94
<i>Figure 3-10. Représentation schématique du système de centrifugation</i>	96

<i>Figure 3-11. Effet de la concentration du Polycarboxylate ether sur la compacité mesurée d'une poudre de ciment. La ligne en pointillés désigne la limite de saturation en PCE pour la mesure de compacité.</i>	97
<i>Figure 3-12. Isotherme d'adsorption du PCE utilisé sur la poudre de ciment 8, la ligne en pointillés désigne la limite de saturation en PCE mesurée au TOC. $E/C=0,35$. Pourcentage de PCE par rapport à la masse du ciment</i>	98
<i>Figure 3-13. Effet de l'ajout de superplastifiants sur la compacité mesurée des poudres de ciment, filler calcaire 5.5 et filler calcaire 8.5 par méthode de centrifugation</i>	99
<i>Figure 3-14. Effet de l'hydratation du ciment sur la compacité mesurée par méthode de centrifugation. Courbe de compressibilité de ciment par centrifugation en absence et en présence d'un retardateur de prise (4% de sucre par masse de poudre)</i>	102
<i>Figure 3-15. Courbe de compressibilité des (a) suspensions de ciment et des (a) suspensions des fillers calcaires préparées à différentes fractions volumiques solides.</i>	103
<i>Figure 3-16. Courbe de compressibilité des suspensions de ciment préparées à une fraction solide initiale constante et différentes fractions volumiques solides finales</i>	104
<i>Figure 3-17. Compacités mesurées par méthode de filtration sur des pâtes de ciments préparées à des fractions volumiques solides initiales variables et à la même fraction volumique solide finale</i>	105
<i>Figure 3-18. Correspondance entre les compacités mesurées par essai de demande en eau française en présence de PCE et l'essai de centrifugation avec PCE pour 3 différentes poudres cimentaires</i>	107
<i>Figure 3-19. Compacités des poudres simples mesurées à la méthode de demande en eau française (PCE à saturation)</i>	108
<i>Figure 3-20. Images MEB des particules : a) fumée de silice, b) filler calcaire 8.5, c) Ciment 8 d) Laitier 8.6, e) quartz 12 et f) Métakaolin g) Cendre volantes non sphériques</i>	110
<i>Figure 3-21. Elongation mesurée en fonction du nombre des particules prises en compte dans la mesure</i>	111
<i>Figure 3-22. Dépendance de l'élongation des particules à la taille des poudres</i>	112
<i>Figure 3-23. Elongations des poudres cimentaires étudiées</i>	113
<i>Figure 3-24. Comparaison entre les compacités mesurées par la méthode de demande en eau et les compacités calculées sur des poudres cimentaires composées (indice de compaction 6,7). Le ciment utilisé est le ciment 6</i>	114
<i>Figure 3-25. Compacités granulaires calculées pour les poudres cimentaires simples</i>	116
<i>Figure 3-26. Dépendance de la compacité de classes granulaire 6 à l'élongation des particules</i>	117
<i>Figure 3-27. Corrélation des compacités mesurées par la méthode de demande en eau pour les poudres simples aux paramètres de forme β et polydispersité n de la poudre. $\alpha = 0,053$. Les points représentent les poudres de fumée de silice, fillers calcaires, cendres volantes, ciment, laitier, quartz et métakaolins étudiées.</i>	119
<i>Figure 3-28. Compacités théoriques des mélanges ternaires de poudres de quartz 3,6 et 12 selon différentes proportions en volume.</i>	120
<i>Figure 3-29. Compacités expérimentales et distributions particulières de tailles des Poudres de quartz recomposées par le CPM</i>	121
<i>Figure 4-1. Distributions particulières de taille des poudres de ciment, laitier, fillers calcaires, cendres volantes et quartz</i>	136
<i>Figure 4-2. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement du ciment 8, laitier 8,6 filler calcaire 9, quartz 7 et cendres volantes 10</i>	139
<i>Figure 4-3. Seuils d'écoulement des suspensions fortement flocculées de poudres simples en fonction de la fraction volumique solide</i>	140
<i>Figure 4-4. Fractions de percolation des suspensions cimentaires simples fortement flocculées</i>	142
<i>Figure 4-5. Fractions de percolation des poudres cimentaires simples en fonction de la compacité des poudres</i>	143
<i>Figure 4-6. Paramètre de forme de distribution de taille des poudres cimentaires f_{σ}, Δ^*</i>	145

<i>Figure 4-7. Seuils d'écoulement des suspensions cimentaires fortement flocculées en fonction de τ_0/a^*. Le rapport τ_0/a^* a été déterminé par calcul</i>	149
<i>Figure 4-8. Rugosités de surface des poudres cimentaires simples</i>	149
<i>Figure 4-9. Validation du Yodel sur des suspensions des poudres simples. a) Seuils d'écoulement mesurés en fonction de la fraction volumique solide, les lignes en tirés représentent le Yodel. b) Seuils d'écoulement mesurés des suspensions fortement flocculées en fonction des seuils d'écoulement calculés</i>	152
<i>Figure 4-10. Distributions particulières de taille des poudres de ciment binaires composées</i>	153
<i>Figure 4-11. Seuil d'écoulement mesurés des suspensions de ciments composés en fonction de la fraction volumique solide</i>	155
<i>Figure 4-12. Fractions de percolations des poudres simples et composées en fonction des compacités des poudres</i>	155
<i>Figure 4-13. Seuils d'écoulement mesurés des suspensions de ciments simples et composés en fonction des seuils d'écoulement calculés à partir du Yodel</i>	156
<i>Figure 5-1. Distributions particulières de taille des poudres de ciment, laitier, cendres volantes et fillers calcaires et quartz.</i>	166
<i>Figure 5-2. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement (a) Suspensions fortement flocculées des ciment 8, laitier 8,6, filler calcaire 9, quartz 7 et cendres volantes 7 (b) Suspensions faiblement flocculées de ciment 8, laitier 8,6, filler calcaire 9, et suspension non flocculées du quartz 7</i>	170
<i>Figure 5-3. Viscosités plastiques des suspensions fortement, faiblement et non flocculées en fonction de la fraction volumique solide</i>	171
<i>Figure 5-4. Représentation schématique du diamètre moyen d, de la distance interparticulaire h et de la rugosité de surface a^*.</i>	175
<i>Figure 5-5. Viscosité plastique en fonction de la fraction solide volumique relative des suspensions de quartz dans l'eau. La ligne pointillée représente le modèle de Quemeda, avec un exposant égal à 1,7.</i>	176
<i>Figure 5-6. Viscosité plastique relative multipliée par $d a^*2$ en fonction de la fraction volumique solide relative des suspensions faiblement et fortement flocculées</i>	178
<i>Figure 5-7. Variations des viscosités plastiques relatives des suspensions fortement et faiblement flocculées divisées par a^*2hd en fonction des fractions volumiques solides relatives. ($h_{\text{suspension faiblement flocculée}}=30 \text{ nm}$)</i>	180
<i>Figure 5-8. Distributions particulières de taille des poudres cimentaires binaires composées</i>	182
<i>Figure 5-9. Viscosité plastiques des suspensions de ciments composés en fonction de la fraction volumique solide. a) Suspensions fortement flocculées. b) Suspensions faiblement flocculées.</i>	184
<i>Figure 5-10. Variations des viscosités plastiques relatives des suspensions fortement et faiblement flocculées divisées par a^*2hd en fonction de la fraction volumique solide relative. Validation pour les poudres de ciments composés</i>	186
<i>Figure 6-1. Particle-size distributions of Portland cement and slag powders</i>	201
<i>Figure 6-2. Particle-size distributions of Portland cement and limestone powders</i>	201
<i>Figure 6-3. Relationship between calculated and experimental packing density values of the investigated ternary binder systems</i>	206
<i>Figure 6-4. Relationship between calculated and measured plastic viscosity and yield stress of cement-based suspension made with ternary blended systems (solid volume fraction = 42.5%)</i>	209
<i>Figure 6-5. 7- and 28-days compressive strength of the investigated mortar mixtures</i>	212
<i>Figure 7-1. Synthèse de la méthodologie d'optimisation développée</i>	226

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Différentes définitions de la taille d'une particule [16]	41
Tableau 2-2. Indices optiques du ciment, laitier, filler calcaire et Quartz	52
Tableau 2-3. Diamètres caractéristiques de taille et polydispersité des poudres cimentaires simples	54
Tableau 3-1. Compacité d'un arrangement l'aléatoire avec tassement pour des particules de différentes formes [8]	82
Tableau 3-2. Paramètres physiques des poudres de quartz recomposées	121
Tableau 4-1. Propriétés physiques des poudres cimentaires simples	136
Tableau 4-2. Suspensions de poudres cimentaires fortement floculées, faiblement floculées et non floculées	137
Tableau 4-3. Constante de Hamaker des poudres de ciment, laitier, filler calcaire, quartz et cendres volantes	146
Tableau 4-4. Caractéristiques physiques des ciments composés	154
Tableau 5-1. Paramètres physiques des poudres de cendres volantes et fillers calcaires et quartz	166
Tableau 5-2. Dosage en superplastifiant pour une couverture complète de la surface et un seuil d'écoulement minimal. Le dosage se fait par le poids de la poudre	168
Tableau 5-3. Viscosités mesurées des fluides interstitiels des suspensions faiblement floculées	168
Tableau 5-4. Caractéristiques physiques des ciments composés	182
Tableau 5-5. Dosage en superplastifiant pour une couverture complète de la surface et un seuil d'écoulement minimal pour les poudres de ciment composé. Le dosage se fait par le poids de la poudre	183
Tableau 5-6. Viscosités mesurées des fluides interstitiels des suspensions faiblement floculées des ciments composés	183
Table 6-1. Expected dependencies of rheological and mechanical properties of cement paste mixtures to the morphological properties of powders	197
Table 6-2. Chemical and Bogue composition of the Portland cement	199
Table 6-3. Volume mean-diameter, maximum packing density, and density of the investigated powders	200
Table 6-4. Measured volume mean-diameter and maximum packing densities for the ternary investigated systems	205
Table 6-5. Calculated volume means diameter and maximum packing densities of ternary blended cements	207
Table 6-6. Rheological properties of cement pastes and mortars	211
Table 6-7. Characteristics of the optimized ternary binder	213
Table B-1. Parameter used to calculate yield stress and viscosity of ternary cements suspensions	217