

N° d'ordre

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Université d'Artois
Faculté des Sciences Appliquées de Béthune

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Option : Génie Civil

Présentée et soutenue publiquement par

Benjamin HELNAN-MOUSSA

*Influence de la température sur la thixotropie des
bétons autoplaçants*

Soutenue le 19 juin 2009 devant la commission d'examen composée de :

Monsieur Sofiane AMZIANE – Professeur, Université Blaise Pascal. Rapporteur

Monsieur Alain PONTON – Professeur, université Denis Diderot, Paris 7. Rapporteur

Monsieur Jean-Louis GALLIAS – Professeur, Université de Cergy Pontoise. Président

Monsieur Faber FABBRIS – Project Manager, Laboratoire Adjuvants et Produits Spéciaux.

Monsieur Yannick VANHOVE – Co-directeur de thèse, Maître de conférences HDR,
Université d'Artois

Monsieur Eric WIRQUIN – Professeur, Université d'Artois. Directeur de Thèse

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de la température sur la thixotropie des bétons autoplaçants (BAP). L'intérêt de ce travail s'inscrit dans la perspective d'optimiser les formulations des BAP dans une large gamme de température. Un plan factoriel composite centré a été adopté dans le but de minimiser le nombre d'essais tout en étudiant les effets des facteurs (température et dosage en agent de viscosité (AV)) et leurs interactions sur les propriétés rhéologiques des BAP.

La première phase de l'étude consistait à quantifier la thixotropie du béton juste après le malaxage et durant la période dormante en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C selon le protocole proposé par Wallevik sur le rhéomètre BML4. Les résultats ont montré que l'indice de thixotropie présente un minimum respectivement pour un dosage en AV de 0.28 % (par rapport à la masse d'eau) et une température de 24°C.

Cependant, ce protocole ne permet pas d'étudier la déstructuration des BAP, facteur recherché par exemple dans les coulages multicouches. Nous avons donc été amenés à retenir un protocole utilisé dans les gels et appelé protocole Dolz. L'application de ce dernier aux pâtes de ciment et aux BAP a permis de mettre en évidence une nouvelle grandeur, le potentiel de déstructuration K. Les valeurs du potentiel K montrent qu'au delà d'un certain dosage en AV et d'une certaine température, apparaissent des phénomènes d'encombrement qui réduisent le potentiel K. Ainsi, le potentiel K apporte des informations complémentaires pour l'aide à la sélection de dosages adéquats du couple superplastifiant – agent de viscosité en fonction de la température de coulage.

Mots clés

Thixotropie, potentiel de déstructuration, température, agent de viscosité (AV), superplastifiant, béton autoplaçant (BAP), plan d'expérience, protocole expérimental.

Abstract

The aim of this thesis was to study the influence of the temperature on the thixotropy of self-consolidating concretes (SCC). The research significance comes within the perspective to optimize the design of SCC in a wide range temperature. A factorial composite experimental plan was carried out in order to minimize the total number of tests while studying the effects of factors (temperature and dosage of viscosity modifying admixture (VMA)) and their interactions on the rheological properties of SCC.

The first phase of the study was to quantify the thixotropy of concrete proportioned with various dosage of VMA at different temperatures ranging from 11.3 to 30.7°C just after mixing and at different time during the dormant period using the protocol proposed by Wallevik in BML4 rheometer. The results indicated that the values of thixotropy index present a minimum respectively with a VMA dosage of 0.28 % (by mass of water) and a temperature of 24°C.

On the other hand, this protocol does not allow studying the destructurement of SCC, useful factor needed for example in the multi-layer casting. We therefore had to retain a protocol used in gels and called Dolz protocol. The application of this last to cement pastes and SCC has revealed a new grandeur, the potential of destructurement K. The values of K show that beyond a certain dosage in VMA and a certain temperature, the congestion phenomena appear that reduce the potential K. In this case, the potential of destructurement provides complementary information to assist in the selection of appropriate dosages of couple superplasticizer-VMA whatever the casting temperature may be.

Key words

Thixotropy, potential of destructurement, temperature, viscosity modifying admixture (VMA), self-consolidating concrete (SCC), superplasticizer, experience plan, experimental protocol.

Avant propos

S'il est vrai que la thèse reste un travail personnel, elle n'en demeure pas moins un travail de groupe. Aussi, Mes pensées se tournent vers toutes les personnes qui m'ont aidé à rassembler et agencer les pierres pour bâtir cette magnifique œuvre.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Eric WIRQUIN, Professeur à l'Université d'Artois, de m'avoir confié ce travail, de l'avoir dirigé et de l'avoir accompagné. J'ai beaucoup appris à son contact. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements pour sa disponibilité, son soutien et d'avoir mis à ma disposition les matériels nécessaires au bon déroulement de cette thèse. La confiance qu'il m'a témoignée, sa patience et son humanisme m'ont permis de supporter les difficultés rencontrées lors de la thèse.

J'exprime aussi ma profonde gratitude et ma reconnaissance à Monsieur Yannick VANHOVE, Maître de Conférences et H.D.R à l'Université d'Artois, de m'avoir confié cette thèse et de l'avoir encadrée. Ses orientations précieuses, ses conseils scientifiques, son suivi et sa grande disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères pour la confiance qu'il m'a témoignée, son humanisme et la précieuse formation qu'il a su me transmettre. Je lui suis gré de m'avoir pris sous ses ailes.

Je suis gré à Monsieur Jean-Louis GALLIAS, Professeur à l'Université de Cergy Pontoise, d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury de ma thèse. Ses critiques et ses précieuses observations ont permis d'améliorer la qualité de ce travail.

Monsieur Alain PONTON, Professeur à l'Université Paris 7 Denis Diderot et Monsieur Sofiane AMZIANE, Professeur à l'Université Blaise Pascal, ont accepté de juger et d'être rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime ma profonde reconnaissance pour leur lecture critique et éclairante sur ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont également à Monsieur Faber FABRIS, Project Manager, Laboratoire Adjuvants et Produits Spéciaux chez AXIM, qui malgré ses nombreuses occupations m'a fait l'honneur de participer au jury de ma thèse. Ses connaissances et son expérience dans le domaine des adjuvants et des produits spéciaux ont permis d'éclaircir certaines observations et résultats qui allaient à l'encontre de ceux généralement rencontrés dans les matériaux cimentaires.

Je suis très reconnaissant à toutes les personnes avec lesquelles j'ai pu entretenir des discussions et échanger des idées, qui m'ont fait avancer dans ce travail de recherche. Qu'elles trouvent dans ces quelques mots mes sincères remerciements. Je pense particulièrement à Monsieur Jean Yves PETIT, Maître de Conférences à l'Université d'Artois.

Monsieur Thierry CHARTIER m'a énormément aidé dans la mécanique et l'instrumentation du rhéomètre et du viscosimètre. Je lui témoigne ici toute ma gratitude et ma reconnaissance pour avoir maintes fois réparé l'enceinte climatique, le rhéomètre BML4 et m'avoir aidé à développer le logiciel permettant de réaliser le protocole Dolz sous BML4.

Cette thèse s'est déroulée dans le Laboratoire d'Artois Mécanique, Thermique et Instrumentation (LAMTI) de Béthune, Université d'Artois. Toute ma gratitude à Monsieur Bruno DUTHOIT et à Monsieur Didier DEFER, ancien et nouveau directeur du LAMTI de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire. Je tiens aussi à remercier le personnel technique et administratif qui m'a aidé dans ma tâche, notamment Monsieur Pascal MOUVEAUX, Madame Bernadette PHELLION, Madame Magali HOULETTE, Monsieur Oliver TURPIN,....

Mes remerciements vont aussi à mes collègues et amis dont le soutien m'a été très précieux au cours de cette thèse. Que tous ceux que je n'ai pu citer leur nom veuillent bien m'en excuser.

Aux rêves et aux sacrifices de mes parents Moussa HELNAN et Joseph HELNAN qui ont cru en moi.

A Madame Marie Thérèse SANNIER pour son soutien et son aide.

A mon amie Djazira MECHERI pour m'avoir supporté et soutenu tout au long de ce travail.

Je vous suis gré tous d'être à mes côtés dans cette passionnante aventure.

A la mémoire de mon père M'bangtaïda.

A la mémoire de mon frère Minguémra.

A la mémoire de ma sœur Adneli.

A la mémoire de ma grand Déhem.

Sommaire

Introduction	28
Chapitre I: Etude bibliographique	33
I.1: Notions fondamentales de rhéologie	34
I.1.1: Définition de la rhéologie	34
I.1.2: Seuil de cisaillement	36
I.1.3: Viscosité	37
I.1.4: Rhéofluidification et rhéoépaississement	37
I.1.5: Interactions dans les matériaux cimentaires	40
I.1.5.1: Interactions interparticulaires dans une pâte de ciment sans adjuvants	40
I.1.5.2: Effets du superplastifiant sur les interactions interparticulaires	45
I.1.6: La thixotropie	50
I.1.6.1: Un bref historique de la thixotropie	50
I.1.6.2: Tentatives de définition de la thixotropie	51
I.1.6.3: Approches du phénomène	53
I.1.6.4 : Caractéristiques du comportement des fluides thixotropes	56
<i>I.1.6.4.1: Etat de référence</i>	56
<i>I.1.6.4.2: Méthodes de caractérisation des comportements thixotropes</i>	58
<i>I.1.6.4.3: Quantification de la thixotropie</i>	65
I.1.7: Conclusion	70
I.2: Thixotropie des matériaux cimentaires	71
I.2.1: Effets du temps	71
I.2.2: Effets de la quantité totale de liant	73
I.2.3: Effets de la finesse des liants	73
I.2.4: Effets d'une augmentation du dosage en eau	74
I.2.5: Effets des adjuvants	74
I.2.6: Effets des agents de viscosité ou rétenteurs d'eau	74
I.2.7: Effets de la température	77
I.2.8: Conclusion	77
I.3: Appareils de mesures rhéologiques	78
I.3.1: Introduction	78
I.3.2: Rhéomètre Cemagref-IMG	80
I.3.3: Rhéomètre two-points test	82

I.3.4: Rhéomètre IBB	83
I.3.5: Rhéomètre BML	84
I.3.6: Rhéomètre BTRheom	85
I.3.7: Conclusion	86
I.4: Conclusion générale	88
Chapitre II: Méthodologie expérimentale	90
II.1: Plan d'expérience	91
II.1.1: Vocabulaire de bases des plans d'expériences	91
II.1.1.1: Modèle décrivant les réponses ou propriétés des BAP	91
II.1.1.2: Les différents écarts	92
II.1.1.3: Analyse des variances	93
II.1.1.4: Tests statistiques	94
II.1.1.5: Domaine expérimental	95
II.1.2: Plan factoriel composite centré	96
II.1.2.1: Variables codées ou variables centrées réduites	97
II.1.2.2: Analyse statistique des résultats d'essai et présentation des modèles	98
<i>II.1.2.2.1: Erreur et variance de répétabilité</i>	99
<i>II.1.2.2.2: Répartition de l'erreur standard</i>	100
<i>II.1.2.2.3: Répartition de la distribution des résidus</i>	101
II.2: Procédures d'essais rhéologiques	101
II.2.1: Vérification de l'étalonnage du rhéomètre à béton, le rhéomètre BML4	102
II.2.1.1: Etalonnage du lecteur de couple	102
II.2.1.2: Etalonnage du lecteur de vitesse	104
II.2.2: Protocole BML et méthodologie de détermination des grandeurs rhéologiques	105
II.2.2.1: Essais sur BAP selon le protocole BML	108
II.2.2.2: Essais sur pâtes de ciment selon le protocole BML	109
II.2.2.3: Détermination des grandeurs rhéologiques selon le protocole BML	109
II.2.3: Protocole Dolz et méthodologie de détermination des grandeurs rhéologiques	111
II.2.3.1: Développement d'un logiciel d'essai rhéologique	111
II.2.3.2: Protocole Dolz	113

II.2.3.2.1:Essais sur pâtes de ciment selon le protocole Dolz _____	114
II.2.3.2.2:Essais sur BAP selon le protocole Dolz _____	116
II.2.3.2.3:Méthode de détermination du potentiel de déstructuration _____	116
II.3: Conclusion générale _____	119
Chapitre III: Les matériaux _____	120
III.1: Composition des mélanges _____	121
III.2: Constituants des mélanges _____	123
III.2.1: Ciment _____	123
III.2.2: Addition calcaire _____	124
III.2.3: Granulats _____	125
III.2.3.1: Sable _____	126
III.2.3.2: Gravillon _____	126
III.2.4: Les adjuvants _____	127
III.2.4.1: Superplastifiant (SP) _____	127
III.2.4.2: Agents de viscosité (AV) _____	128
III.2.5: Eau _____	129
III.3: Procédures de malaxage et de conservation des mélanges _____	130
III.3.1: Procédure de malaxage des BAP _____	131
III.3.2: Procédure de malaxage des pâtes _____	132
III.3.3: Procédure de conservation des mélanges _____	132
III.4: Caractérisation des BAP _____	133
III.4.1: Essai d'étalement au cône d'Abrams _____	133
III.4.2: Essai d'écoulement à la boîte en L ou L - Box _____	135
III.4.3: Essai de stabilité au tamis _____	136
III.5: conclusion _____	137
Chapitre IV: Etude des BAP selon le protocole BML _____	138
IV.1: Quantité de superplastifiant à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm _____	139
IV.2: Etude du BAP selon le protocole BML à t_0 _____	140

IV.2.1: Evolution des courbes d'écoulement selon le dosage en agent de viscosité à 21 °C	141
IV.2.2: Evolution des courbes d'écoulements selon la température (AV de 0.48 %)	144
IV.2.3: Exploitation statistique des résultats à t_0	146
IV.2.3.1: Viscosité plastique	146
IV.2.3.2: Indice de thixotropie	149
IV.2.4: Interprétation physique des résultats à t_0	152
IV.2.4.1: Viscosité plastique	152
IV.2.4.2: Indice de thixotropie	153
IV.2.4.2.1: <i>Effet de la quantité de l'agent de viscosité AV sur l'indice de thixotropie</i>	154
IV.2.4.2.2: <i>Effet de la température sur l'indice de thixotropie</i>	155
IV.2.4.3: Relation indice de thixotropie – viscosité plastique	155
IV.3: Evolution de la thixotropie dans le temps	157
IV.3.1: Exploitation des courbes d'écoulement	157
IV.3.2: Exploitation statistique des résultats en fonction du temps	161
IV.3.3: Interprétation physique de l'évolution de l'indice de thixotropie en fonction du temps	166
IV.4: Conclusion	171
Chapitre V: Etude des Pâtes de ciment selon les Protocoles Dolz et BML	174
V.1: Effets du Collaxim L4 à 21°C - Protocole Dolz	176
V.1.1: Dosage en superplastifiant à ajuster pour un étalement de 300 mm	176
V.1.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps d'agitation	177
V.1.3: Potentiel de déstructuration à 21°C	180
V.1.3.1: <i>Effets du dosage en AV sur la surface de déstructuration</i>	180
V.1.3.2: <i>Effets du temps d'agitation sur la surface de déstructuration</i>	181
V.1.3.3: <i>Variation du potentiel de déstructuration K en fonction du dosage en AV</i>	184
V.1.4: Conclusion	186

V.2: Effets de la température et du Collaxim FF sur la déstructuration des pâtes de ciment - Protocole Dolz	188
V.2.1: Quantité de superplastifiant nécessaire pour maintenir l'étalement au mini cône à 300 ± 10 mm	188
V.2.2: exploitation des résultats de la surface de déstructuration	189
<i>V.2.2.1: Analyse statistique des résultats de la surface de déstructuration</i>	<i>189</i>
V.2.2.2: Interprétation des résultats de la surface de déstructuration à $t_a = 20$ s	192
V.2.3: Effets de la température et du dosage en Collaxim FF sur le potentiel de déstructuration K	193
V.2.3.1: Analyse statistique des résultats du potentiel de déstructuration	193
V.2.3.2: Interprétation des résultats du potentiel de déstructuration	196
V.2.4: Conclusion	198
V.3: Conclusions sur la pâte de ciment - protocole Dolz	198
V.4: Effets du Collaxim FF et de la température sur la thixotropie des pâtes - Protocole BML	199
V.4.1: Exploitation des résultats de la viscosité plastique à t_0	199
V4.1.1: Analyse statistique des résultats de viscosité plastique à t_0	199
V.4.1.2: Interprétation des résultats de viscosité plastique à t_0	202
V.4.2: Exploitation des résultats de l'indice de thixotropie à t_0	203
V.4.2.1: Analyse statistique des résultats de l'indice de thixotropie A_b à t_0	203
V.4.2.2: Interprétation des résultats de l'indice de thixotropie à t_0	206
V.4.3: Exploitation des résultats de la viscosité plastique dans le temps	208
V.4.4: Exploitation des résultats de l'indice de thixotropie dans le temps	209
V.4.5: Conclusion	212
V.5: Conclusion générale	213
Chapitre VI: Etude des BAP selon le protocole Dolz	214
VI.1: Quantité de superplastifiant à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm	215
VI.2: Etude du BAP selon le protocole Dolz	216

VI.2.1: Evolution des courbes d'écoulement selon le dosage en agent de viscosité à 21 °C pour un temps d'agitation de 5s	216
VI.2.2: Evolution des courbes d'écoulement selon la température pour un AV de 0.48%	217
VI.2.3: Exploitation statistique des résultats	218
VI.2.3.1: Surface de déstructuration	218
VI.2.3.2: Potentiel de déstructuration	221
VI.2.4: Interprétation physique des résultats	224
VI.2.4.1: Surface de déstructuration	224
VI.2.4.1.1: Effets de la quantité d'agent de viscosité AV sur la surface de déstructuration	225
VI.2.4.1.2: Effets de la température sur la surface de déstructuration	227
VI.2.4.2: Potentiel de déstructuration	227
VI.2.4.2.1: Effets de la quantité de l'agent de viscosité AV sur le potentiel de déstructuration	228
VI.2.4.2.2: Effets de la température sur le potentiel de déstructuration	229
VI.2.5: Conclusion	230
VI.3: Comparaison pâtes de ciment – Bétons – Protocole Dolz	231
VI.3.1: Surfaces de déstructuration des pâtes de ciment et des BAP	231
VI.3.2: Potentiels de déstructuration des pâtes de ciment et des BAP	231
VI.4: Conclusion générale	232
Conclusion générale et perspectives	234
Références bibliographiques	239
Annexe A: Estimation de l'erreur expérimentale de la viscosité plastique et de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental (protocole BML)	247
Annexe B: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de la viscosité plastique des pâtes de ciment (protocole BML)	249

Annexe C: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment (protocole BML)	255
Annexe D: Caractéristiques des matériaux utilisés	261

Liste des figures

Chapitre I: Etude bibliographique	33
Figure I. 1: Changement de configuration d'empilement des particules [WAL, 03a].....	36
Figure I. 2: Lois de comportement en régime stationnaire	38
Figure I. 3 : Différents cas possibles d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance entre leurs surfaces solides.....	44
Figure I. 4: Flocculation de ciment en absence de superplastifiant[RIX, 86], [BAR, 97].....	46
Figure I. 5: Adsorption de superplastifiant sur une particule de ciment [JOL, 94].....	46
Figure I. 6: Répulsion électrostatique entre deux particules de ciment de charges contraires munies des molécules de superplastifiant adsorbées sur leur surface	47
Figure I. 7: Répulsion stérique entre des molécules de superplastifiant adsorbées sur deux grains de ciment [JOL, 94]	48
Figure I. 8: Explication physique du comportement thixotrope d'une suspension de ciment [ROU, 06a]	54
Figure I. 9: Déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante	58
Figure I. 10: a) deux paliers de vitesse croissants, b) variation temporelle de la contrainte correspondant à chaque palier de vitesse.	60
Figure I. 11: a) paliers de vitesse décroissants (temps long), b) évolution temporelle de la contrainte de cisaillement après déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante. .	61
Figure I. 12: a) paliers de vitesse décroissants (temps court), b) évolution temporelle de la contrainte de cisaillement après déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante. .	62
Figure I. 13: a) paliers de vitesse constants après différents temps de repos, b) évolution temporelle de la contrainte après temps de repos.....	63
Figure I. 14: Variation de la différence des contraintes maximale et à l'équilibre $\Delta\tau$ en fonction du temps de repos.....	64
Figure I. 15: a) différents paliers de vitesse, b) variation temporelle de la contrainte pour chaque palier.	65
Figure I. 16: Détermination de la courbe de référence [FER, 07].....	69
Figure I. 17: Détermination de l'énergie spécifique de restructuration (SRE) [FER, 07]	69
Figure I. 18: Déstructuration de la pâte de ciment sous cisaillement [TAT, 03]	72
Figure I. 19: Réseau formé par les longues chaînes moléculaires en régime statique	76
Figure I. 20: Destruction du réseau en régime dynamique	76

Figure I. 21: a) dispositif thermocryostat, b) rhéomètre VT 550 avec son manchon thermostaté, c) vue générale du dispositif de mesure des propriétés rhéologiques des pâtes.	79
Figure I. 22: a) vue générale du rhéomètre Cemagref –IMG, b) cylindres intérieur et extérieur garnis respectivement de pales et de grillages [BAN, 00].	81
Figure I. 23: rhéomètres à béton : (sens indirect, de haut en bas), le BML, le BTRheom, le two point test, IBB, [KOE, 07].....	82

Chapitre II: Méthodologie expérimentale _____ **90**

Figure II. 1: Le résidu se décompose en deux écarts : l'écart expérimental et l'écart d'ajustement [GOU, 99].	93
Figure II. 2: Points expérimentaux du plan factoriel composite 2^2	96
Figure II. 3: Exemple de répartition de l'erreur standard de la réponse vue en 2D	100
Figure II. 4: Système poulies – masses servant à l'étalonnage du capteur de couple [CHA, 98].....	102
Figure II. 5: Courbe d'étalonnage du capteur de couple	103
Figure II. 6: Courbe d'étalonnage du capteur de vitesse.....	104
Figure II. 7: Protocole BML.....	106
Figure II. 8: Courbes d'écoulements avec surface d'hystérésis pour une durée d'application très courte comparée au temps de relation du matériau	107
Figure II. 9: Courbes d'écoulements avec boucles d'hystérésis pour une durée d'application très longue comparée au temps de relation du matériau	107
Figure II. 10: Exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps pour différents paliers de vitesse de cisaillement croissants et décroissants.	108
Figure II. 11: Temps de restructuration du BAP (E) comportant 0.95 % de A.V à 21°C après une déstructuration à 12 s^{-1} pendant 15 s	113
Figure II. 12: Protocole Dolz appliqué aux pâtes.....	114
Figure II. 13: Exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps après le temps d'agitation pour deux temps d'agitation de 40 s et de 480 s.....	115
Figure II. 14: Deux exemples de courbes montrant les variations de la surface de déstructuration en fonction de la racine carrée du temps d'agitation.....	118

Chapitre III: Les matériaux _____ **120**

Figure III. 1: Fuseau granulométrique de fabrication et de régularité du filler calcaire.	125
Figure III. 2: Analyse granulométrique du sable et du gravillon	126
Figure III. 3: Structure linéaire du PNS [AXI, 08].....	127
Figure III. 4: Essai d'étalement au cône d'Abrams.....	134
Figure III. 5: Essai d'écoulement à la boîte en L. Le ferrailage est formé de trois armatures de diamètre 14 mm.	136
Figure III. 6: Essai de stabilité au tamis	137

Chapitre IV: Etude des BAP selon le protocole BML _____ **138**

Figure IV. 1: Variation du dosage en SP exprimé en masse d'extrait sec (% masse de liant) en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement au cône d'Abrams constant à 650 mm.....	139
Figure IV. 2: Exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps pour différents paliers de vitesse de cisaillement pour le béton I (AV = 0.48%, 21°C).	141
Figure IV. 3: Variation de la boucle d'hystérésis en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48%) et E (AV = 0.95%).	142
Figure IV. 4: Variation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48%) et E (AV = 0.95%)	142
Figure IV. 5: Variation de la viscosité apparente des bétons G, I et E en fonction de la vitesse de cisaillement	143
Figure IV. 6: Variation de la boucle d'hystérésis pour un dosage en AV de 0.48% en fonction de la température de trois bétons H (11.7°C, SP = 0.7%) I (21°C, SP = 0.58%) et E (21°C, SP = 0.43%)	144
Figure IV. 7: Variation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique pour un dosage en AV de 0.48% en fonction de la température de trois bétons H (11.7°C), I (21°C) et F (30.7°C).....	145
Figure IV. 8: Variation de la viscosité apparente des bétons H, I et F en fonction de la vitesse de cisaillement	146
Figure IV. 9: Graphe d'adéquation pour la viscosité plastique à t_0	148
Figure IV. 10: Distribution des résidus en fonction de la viscosité plastique prédite à t_0	149
Figure IV. 11: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_0	151

Figure IV. 12: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédit	151
Figure IV. 13: Surfaces et courbes iso-réponses de viscosité plastique en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité.....	152
Figure IV. 14: Surfaces et courbes iso-réponses de l'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité.....	153
Figure IV. 15: Variation de l'indice de thixotropie en fonction du dosage en AV pour trois températures 11.3, 21 et 30.7°C	154
Figure IV. 16: Variation de l'indice de thixotropie en fonction de la viscosité plastique quels que soient le dosage en AV et la température.....	156
Figure IV. 17: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange H (AV = 0.48%, 11.7°C) en fonction du temps	157
Figure IV. 18: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange I (AV = 0.48%, 21°C) en fonction du temps	158
Figure IV. 19: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange F (AV = 0.48%, 30.7°C) en fonction du temps	158
Figure IV. 20: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange G (AV = 0%, 21°C) en fonction du temps	160
Figure IV. 21: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange E (AV= 0.95%, 21°C) en fonction du temps	160
Figure IV. 22: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_{30}	164
Figure IV. 23: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_{60}	164
Figure IV. 24: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédit à 30 minutes.....	165
Figure IV. 25: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédit à 60 minutes.....	165
Figure IV. 26: Variation de l'indice de thixotropie dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température.....	167
Figure IV. 27: Variation de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{30}}{A_0}$ en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température	169
Figure IV. 28: Variation de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température	170

Chapitre V: Etude des pâtes de ciment selon les protocoles Dolz et BML __ 174

Figure V. 1: Variation du dosage en superplastifiant (SP) en fonction du dosage en AV pour maintenir l'étalement constant à 300 ± 10 mm à 21°C	176
Figure V. 2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour deux temps d'agitation t_a (40 s et 480 s).....	177
Figure V. 3: (A, B, C) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour trois temps de palier de vitesse : A) $t = 5$ s, B) $t = 10$ s, C) $t = 25$ s. Le changement de vitesse est indiqué par les lignes verticales [GEI, 02]	180
Figure V. 4: Variation de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction du dosage en AV pour trois temps d'agitation 5 s, 20 s, 60 s à 21°C	181
Figure V. 5: Variation de la surfaces de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de $\sqrt{t_a}$ pour trois pâtes P1 (AV = 0%), P4 (AV = 0.35%) et P11 (AV = 0.99%) à 21°C	182
Figure V. 6: Evolution de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction du temps d'agitation pour différentes concentrations en hydrogels de carboxyméthyl cellulose de sodium. Les concentrations sont indiquées par les symboles suivants : cercle plein (2.4%), carré vide (2.2%), triangle plein (2.1%), cercle vide (2.0%), losange plein (1.9%), signe plus (1.8%); carré contenant le signe plus (1.7%), Astérisque (1.6%), carré plein (1.5%). Données tirées de [DOL, 97].....	183
Figure V. 7: Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour 2% de concentration en gel de carboxyméthyl cellulose de sodium à différents temps d'agitation. Cercle plein (courbe de montée, (0 min) ; carré vide (1 min), triangle plein (2 min), cercle plein (3 min), losange plein (4 min), signe plus (5 min), carré avec signe (10 min), Astérisque (15 min), carré plein (20 min) [DOL, 97].	184
Figure V. 8: Influence du dosage en AV sur le potentiel de déstructuration K des pâtes de ciment à 21°C	185
Figure V. 9: Variation du dosage en SP en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement à 300 ± 10 mm.....	188
Figure V. 10: Graphe d'adéquation pour la surface de déstructuration pour $t_a = 20$ s	191
Figure V. 11: Distribution des résidus en fonction des valeurs de surface de déstructuration prédite.....	191
Figure V. 12: Surfaces et courbes iso-réponses de la surface de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité.....	192

Figure V. 13: Adéquation entre les valeurs de potentiel de déstructuration mesurées et prédites	195
Figure V. 14: Distribution des résidus en fonction des valeurs du potentiel de déstructuration prédites	196
Figure V. 15: Surfaces et courbes iso-potentielle de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité.....	197
Figure V. 16: Graphe d'adéquation entre les valeurs de viscosité plastique mesurées et prédites à t_0	201
Figure V. 17: Distribution des résidus en fonction des valeurs de viscosité plastique prédites à t_0	201
Figure V. 18: Surfaces et courbes iso-réponses de viscosité plastique en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité à t_0	202
Figure V. 19: Variation de la viscosité plastique en fonction du dosage en AV pour trois températures 11.3, 21 et 30.7°C à t_0	203
Figure V. 20: Graphe d'adéquation entre les valeurs d'indice de thixotropie mesurées et prédites à t_0	205
Figure V. 21: Distribution des résidus en fonction des valeurs d'indice de thixotropie prédites à t_0	206
Figure V. 22: Surfaces et courbes des iso-réponses d'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité à t_0	207
Figure V. 23: Variation de la viscosité plastique dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température.	209
Figure V. 24: Variation de l'indice de thixotropie dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température.	211

Chapitre VI: Etude des BAP selon le protocole Dolz _____ 214

Figure VI. 1: Variation du dosage en SP en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm au cône d'Abrams.....	215
Figure VI. 2: Variation de la boucle d'hystérésis en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48 %) et E. (AV = 0.95%) pour $t_a = 5$ s.	217
Figure VI. 3: Variation de la boucle d'hystérésis de trois bétons H (11.3°C), I (21°C) et F (30.7°C) pour $t_a = 5$ s. Les trois bétons ont un même dosage de 0.48%.	218

Figure VI. 4: Adéquation entre la surface de déstructuration prédite et la surface de déstructuration mesurée pour $t_a = 5$ s	220
Figure VI. 5: Distribution des résidus en fonction de la surface de déstructuration prédite ($t_a = 5$ s)	221
Figure VI. 6: Graphe d'adéquation du potentiel de déstructuration pour $t_a = 5$ s	223
Figure VI. 7: Distribution des résidus en fonction du potentiel de déstructuration prédit.....	224
Figure VI. 8: surfaces et courbes iso-réponses de la surface de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité, $t_a = 5$ s.....	225
Figure VI. 9: Variation de la surface de déstructuration en fonction du dosage en AV pour trois températures (11°C, 21°C, 30.7°C).....	226
Figure VI. 10: Variation de la surface de déstructuration à 21 °C en fonction du dosage en AV pour trois temps d'agitation (5 s, 10 s, 60 s).....	227
Figure VI. 11: Courbes iso-potentiel de déstructuration des BAP en fonction de la température et du dosage en AV (Collaxim FF).	228
Figure VI. 12: Potentiel de déstructuration des BAP en fonction du dosage en AV (Collaxim FF) pour trois températures (11.3°C, 21°C et 30.7°C)	229
Figure VI. 13: Potentiel de déstructuration des BAP en fonction de la température pour différents dosages en AV.	230
Figure VI. 14: Courbes iso-potentiel de déstructuration : a) pâtes de ciment, b) BAP	231

Annexe B: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de la viscosité plastique des pâtes de ciment (protocole BML) _____ 249

Figure B. 1: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 15 min (t_{15}).....	252
Figure B. 2: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 30 min (t_{30}).....	252
Figure B. 3: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 45 min (t_{45}).....	253
Figure B. 4: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 15 min (t_{15}).....	253
Figure B. 5: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 30 min (t_{30}).....	254

Figure B. 6: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 45 min (t_{45}).....	254
---	-----

Annexe C: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment (protocole BML) _____ 255

Figure C. 1: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 15 min (t_{15}).....	258
---	-----

Figure C. 2: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 60 min (t_{60}).....	258
---	-----

Figure C. 3: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 45 min (t_{45}).....	259
---	-----

Figure C. 4: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 15 min (t_{15}).....	259
--	-----

Figure C. 5: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 45 min (t_{45}).....	260
--	-----

Figure C. 6: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 60 min (t_{60}).....	260
--	-----

Liste des tableaux

Chapitre I: Etude bibliographique	33
Tableau I.1: Vitesses maximales appliquées au béton dans différentes géométries d'écoulement. Données tirées de [ROU, 06a].....	57
Chapitre II: Méthodologie expérimentale	90
Tableau II. 1: Valeurs codées des facteurs du plan d'expérience	98
Tableau II. 2: Gamme de vitesse et temps de palier utilisés dans les pâtes et les BAP selon le protocole BML.....	110
Tableau II. 3: Gamme de vitesse et temps de palier utilisés dans les pâtes et les BAP selon le protocole Dolz.....	114
Chapitre III: Les matériaux	120
Tableau III. 1: Matériaux et proportions des BAP	122
Tableau III. 2: Matériaux et proportions des pâtes.....	122
Tableau III. 3: Caractéristiques physiques et mécaniques du ciment.....	123
Tableau III. 4: Caractéristiques chimiques du ciment (en % massique)	123
Tableau III. 5: Composition chimique du ciment (en % massique) déduite des formules de Bogue.	124
Tableau III. 6: Composition chimique (en % massique) et caractéristiques physiques du filler	124
Tableau III. 7: Caractéristiques physiques du sable	126
Tableau III. 8: Caractéristiques physiques du gravillon.....	127
Tableau III. 9: Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant.	128
Tableau III. 10: Caractéristiques physico-chimiques du collaxim L 4.....	129
Tableau III. 11: Caractéristiques physico-chimiques du collaxim FF.....	129
Tableau III. 12: Protocole de malaxage de la pâte	132
Tableau III. 13: Classe d'étalement des BAP [AFG, 08].....	135
Tableau III. 14: Critères de stabilité.....	137

Chapitre IV: Etude des BAP selon le protocole BML _____ 138

Tableau IV. 1: erreur expérimentale et moyenne de la viscosité plastique à t_0 146

Tableau IV. 2: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à t_0 147

Tableau IV. 3: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à t_0 147

Tableau IV. 4: erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie à t_0 149

Tableau IV. 5: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie 150

Tableau IV. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie. 150

Tableau IV. 7: erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie à t_0 162

Tableau IV. 8: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à t_{30} 162

Tableau IV. 9: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à t_{60} 162

Tableau IV. 10: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie à t_{30} 163

Tableau IV. 11: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie à t_{60} 163

Tableau IV. 12: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur l'indice de thixotropie à t_{30} et t_{60} 163

Chapitre V: Etude des pâtes de ciment selon les protocoles Dolz et BML __ 174

Tableau V. 1: Valeurs de $S(0)$, de K et de R^2 correspondant aux données de la figure V.5. 183

Tableau V. 2: Analyse de la variance de la surface de déstructuration pour $t_a=20$ s..... 189

Tableau V. 3: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la surface de déstructuration pour $t_a = 20$ s..... 190

Tableau V. 4: Erreur expérimentale et moyenne de la surface de déstructuration..... 190

Tableau V. 5: Analyse de la variance de la réponse du potentiel de déstructuration..... 194

Tableau V. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse du potentiel de déstructuration K 194

Tableau V. 7: Erreur expérimentale et moyenne du potentiel de déstructuration..... 195

Tableau V. 8: Analyse de la variance de la réponse viscosité plastique à t_0 199

Tableau V. 9: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse de la viscosité plastique à t_0 200

Tableau V. 10: Erreur expérimentale et moyenne de viscosité plastique	200
Tableau V. 11: Analyse de la variance de la réponse indice de thixotropie à t_0	204
Tableau V. 12: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à t_0	204
Tableau V. 13: erreur expérimentale et moyenne d'indice de thixotropie à t_0	205
Tableau V. 14: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur la viscosité plastique à 0, 15, 30 et 45 min.....	208
Tableau V. 15: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur l'indice de thixotropie à 0, 15, 45 et 60 min.....	210

Chapitre VI: Etude des BAP selon le protocole Dolz _____ 214

Tableau VI. 1: Erreur expérimentale et moyenne de la surface de déstructuration, $t_a = 5s$	218
Tableau VI. 2: Analyse de la variance pour les données de la surface de déstructuration, $t_a = 5s$	219
Tableau VI. 3: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse surface de déstructuration, $t_a = 5 s$	219
Tableau VI. 4: Erreur expérimentale et moyenne du potentiel de déstructuration.....	221
Tableau VI. 5: Analyse de la variance pour les données du potentiel de déstructuration.....	222
Tableau VI. 6: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur le potentiel de déstructuration.	222

Annexe A: Estimation de l'erreur expérimentale de la viscosité plastique et de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental (protocole BML) _____ 247

Tableau A. 1: Erreur expérimentale et moyenne de la viscosité plastique des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental à 0, 15, 30 et 45 min	248
Tableau A. 2: Erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental à 0, 15, 45 et 60 min	248

Annexe B: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de la viscosité plastique des pâtes de ciment (protocole BML) _____ 249

Tableau B. 1: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 15 min (t_{15}) 250

Tableau B. 2: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 30 min (t_{30}) 250

Tableau B. 3: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 45 min (t_{45}) 250

Tableau B. 4: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 15 min (t_{15})..... 251

Tableau B. 5: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 30 min (t_{30})..... 251

Tableau B. 6: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 45 min (t_{45})..... 251

Annexe C: Analyse de la variance et de la distribution des résidus de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment (protocole BML) _____ 255

Tableau C. 1: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 15 min (t_{15}) 256

Tableau C. 2: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 45 min (t_{45}) 256

Tableau C. 3: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 60 min (t_{60}) 256

Tableau C. 4: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 15 min (t_{15})..... 257

Tableau C. 5: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 45 min (t_{45})..... 257

Tableau C. 6: Estimation des effets et des interactions des principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 60 min (t_{60})..... 257

Introduction

Depuis plusieurs années, les exigences nouvelles en matière de propriétés des bétons ont incité les chercheurs et les praticiens à introduire dans les formulations de nouveaux produits. En effet, la complexité de plus en plus accrue des structures (formes variables, courbures multiples, forte concentration en armatures) rendant difficile l'utilisation des bétons ordinaires, ont conduit des chercheurs japonais au milieu des années 80 à développer des bétons de grande ouvrabilité, appelés bétons autocompactants ou autoplaçants [OKA, 03]. Les bétons autoplaçants (notés BAP) se différencient des bétons ordinaires par l'utilisation de fortes teneurs en additions minérales, de superplastifiant et éventuellement d'agents colloïdaux. Ces bétons se distinguent également par leurs propriétés à l'état frais et leur mode de mise en œuvre. En effet, les BAP sont des bétons très fluides qui se mettent en place sous le seul effet de la gravité, donc sans énergie de compactage supplémentaire (vibration mécanique ou damage).

Cependant, il est difficile d'assurer à la fois une grande fluidité et une bonne homogénéité. Un BAP homogène et stable se caractérise par une capacité à résister à la ségrégation et au ressuage [KHA, 99]. La ségrégation est un phénomène qui apparaît lorsque les plus gros éléments tendent à s'accumuler en partie inférieure des coffrages sous l'effet de la gravité tandis que les éléments fins et la phase fluide vont s'accumuler en partie supérieure de l'ouvrage. Ce phénomène qui peut être observé après la mise en œuvre du béton est qualifié de statique. La ségrégation dite dynamique est quant à elle observée durant l'écoulement du béton. Il est à noter également que la ségrégation et le ressuage (migration de l'eau vers la surface) peuvent apparaître simultanément. En plus de ces phénomènes, les BAP, du fait de leur grande fluidité, devraient exercer sur les coffrages des pressions hydrostatiques, donc très élevées, lorsqu'ils sont coulés dans des voiles de grande hauteur.

Par conséquent, afin de mieux comprendre les propriétés de ce béton, de nombreuses recherches ont été menées depuis plusieurs années. Dans cet objectif, le projet national PN B@P a été mis en place afin de rédiger des recommandations pour son utilisation. Les thématiques de recherches s'orientaient sur la formulation et la fabrication de ces bétons, la caractérisation de ces matériaux à l'état frais (ouvrabilité, rhéologie, ségrégation, cinétique d'hydratation,...) autant qu'à l'état durci (résistance mécanique, durabilité, retrait, fluage...). Ce projet national B@P a mis en place un chantier expérimental permettant de réaliser des essais en conditions réelles. A cette occasion, des voiles de 12 mètres de hauteur ont été réalisés afin d'étudier les propriétés de ces bétons vis-à-vis des poussées latérales sur les coffrages. Une de ces propriétés, déjà connue pour d'autres matériaux, est la thixotropie. Un matériau thixotrope se solidifie au repos ou lors d'un écoulement lent et se liquéfie lorsque

l'écoulement devient élevé [ROU, 06b]. Cette propriété permet non seulement d'améliorer la stabilité des BAP (absence de ségrégation, de sédimentation, de ressuage), mais aussi de réduire les poussées latérales sur les coffrages [ASS03], [BIL06] et de les rendre moins sensibles aux écarts de dosages en eau. En effet, dans les phases de mise en écoulement, la viscosité apparente diminue (le matériau se déstructure et tend à se liquéfier), facilitant une mise en place aisée. Au repos, la viscosité apparente augmente (le matériau se restructure et tend à se figer) permettant de stabiliser la suspension. Ceci permet d'élargir la frontière entre le domaine pour lequel la fluidité est maximale et celui pour lequel la ségrégation des composants sous l'effet de la gravité est significative. Cependant, une mauvaise maîtrise du niveau de thixotropie d'un béton peut engendrer des problèmes importants. En effet, un arrêt plus ou moins prolongé peut par exemple occasionner une impossibilité de redémarrage du pompage du béton dans les conduites. Ainsi, une meilleure connaissance de ce phénomène devrait permettre non seulement de mieux optimiser les conditions et les opérations de mise en œuvre mais aussi de garantir une meilleure qualité des parements en limitant les risques de ségrégation.

En outre, de nombreuses recherches [JOL, 97], [GOL, 03], [PET, 05] ont montré que les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires sont fortement influencées par la température. Cette dernière agit sur les mécanismes d'adsorption et de dispersion des superplastifiants, le mouvement brownien, l'efficacité des agents de viscosité, les processus d'hydratation.

S'il existe de nombreuses études sur les effets de la température sur les propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires, très peu de recherches ont été menées sur les effets de la température sur la thixotropie des BAP. C'est pourquoi, il apparaît nécessaire de mener des études fondamentales dans ce domaine.

Cette étude doit également prendre en compte l'histoire mécanique, les conditions d'essai (méthode de préparation, géométrie de mesure, protocole expérimental) et le temps. Ainsi, le choix du protocole expérimental doit se faire avec beaucoup de soin. Les différents protocoles appliqués aux pâtes et aux bétons sont généralement basés sur des vitesses de cisaillement croissantes et décroissantes (boucles d'hystérésis). D'autres protocoles [LAP, 83] consistent à soumettre le matériau à une séquence de vitesses de cisaillement croissantes, décroissantes ou constantes et à mesurer pour chaque vitesse de cisaillement les contraintes initiale τ_i et finale τ_f . La thixotropie est alors quantifiée par l'aire entre les contraintes τ_i et τ_f , appelée indice de

thixotropie. Il est généralement admis que plus l'aire est grande, plus le matériau est thixotrope [ASS, 03]. Cependant, cette idée peut être mise en doute dans certains cas, en particulier dans la comparaison du degré de thixotropie de matériaux de viscosités très différentes [DOL, 97], [DOL, 00]. Pour cela, un protocole expérimental visant à mieux appréhender la capacité d'un BAP en fonction de sa température à être thixotrope sera mis en place.

Ce mémoire est organisé en six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant l'état d'avancement des travaux et des connaissances sur la rhéologie des matériaux cimentaires et particulièrement la thixotropie. A la suite de l'étude bibliographique, deux protocoles ont été choisis. Ces protocoles sont présentés dans le chapitre II.

Une méthode d'analyse par plan composite a été retenue afin d'optimiser le nombre d'essais. Dans un premier temps, la méthodologie de l'analyse mathématique qui permet de modéliser les effets des facteurs et des interactions sera présentée. Les procédures expérimentales seront décrites dans un second temps.

Le chapitre III présente la formulation et les essais de caractérisation des BAP et des pâtes de ciment utilisés. Les résultats et discussions font l'objet des chapitres IV à VI.

Le chapitre IV aborde la thixotropie des BAP en fonction du dosage en agent de viscosité à des températures comprises entre 11 et 31°C selon le protocole proposé par Wallevik sur le rhéomètre BML. L'indice de thixotropie déterminé à l'aide de ce protocole ne permet pas d'étudier complètement la déstructuration des BAP. Nous avons donc été amené à retenir un autre protocole utilisé sur les gels, qui sera appelé dans la suite de ce mémoire le protocole Dolz et qui est présenté dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre V, l'étude a été réalisée sur des pâtes de ciment afin de mettre en place ce nouveau protocole qui n'a jamais été utilisé sur les matériaux cimentaires. Les effets de la température et du dosage en agent de viscosité sur la déstructuration des pâtes de ciment ont été étudiés. L'application du protocole Dolz aux pâtes a permis de mettre en évidence une nouvelle grandeur, le potentiel de déstructuration K. Les essais menés à l'aide du protocole

BML viennent compléter cette étude sur les pâtes. Certains phénomènes indécélables avec l'indice de thixotropie apparaissent avec le nouveau protocole.

Enfin, le chapitre VI est consacré à l'étude de la déstructuration des BAP en fonction du dosage en agent de viscosité à des températures comprises entre 11 et 31°C. Le protocole Dolz permet de sélectionner les dosages adéquats du couple superplastifiant - agent de viscosité permettant d'avoir des BAP qui se déstructurent plus ou moins vite en fonction de l'utilisation voulue.

Chapitre I: Etude bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant l'état d'avancement des travaux et des connaissances sur la rhéologie des matériaux cimentaires et particulièrement la thixotropie. Il est divisé en quatre parties:

- La première partie est consacrée aux notions fondamentales de rhéologie. Après avoir défini la rhéologie, les notions de seuil de cisaillement et de viscosité seront introduites. Puis, seront passés en revue de manière succincte les différents comportements rhéologiques des matériaux cimentaires. Ensuite, seront présentées de manière non exhaustive les interactions interparticulaires pouvant exister au sein de ces matériaux et notamment dans une pâte de ciment.
- La deuxième partie est consacrée à la thixotropie des matériaux à matrice cimentaire. Il s'agit surtout de faire un bilan des facteurs qui peuvent influencer le degré de thixotropie de ces matériaux.
- La troisième partie est dédiée aux appareils de mesure (viscosimètres et rhéomètres) des grandeurs rhéologiques des matériaux cimentaires.

I.1: Notions fondamentales de rhéologie

I.1.1: Définition de la rhéologie

Mot inventé en 1929 par Bingham à partir du verbe grec rhéo "couler" et du mot logos "étude", en référence à *panta rhei* "tout s'écoule" d'Héraclite ou la chanson "les montagnes s'écoulent devant l'éternel" de la prophétesse Deborah, la rhéologie est l'étude de l'écoulement et des déformations des matériaux. Le mouvement d'un fluide suite à l'application d'une force s'accompagne de déformations de celui-ci, compte tenu le cas échéant, de la vitesse ou du taux de déformation (dérivée par rapport au temps de la déformation). Ce qui a pour conséquence un changement de la forme et de la dimension de la matière. Ces déformations donnent naissance à un système de contraintes normales et tangentielles. Aux contraintes normales correspondent les efforts de pression tendant à comprimer la matière et aux contraintes tangentielles le travail dissipé en chaleur comme le frottement.

Le but de la rhéologie est de décrire les relations entre les contraintes, les déformations et les vitesses ou taux de déformation d'un élément de volume. Le résultat devrait être exprimé sous la forme d'une relation tensorielle (matrice à trois dimensions). La forme tensorielle des lois

de comportement est trop compliquée pour être déterminée expérimentalement [COU, 99]. C'est pourquoi les mesures des grandeurs rhéologiques sont effectuées sur les écoulements dans les géométries simples, aux profils de vitesses bien connus appelés écoulements viscosimétriques [QUE, 06]. Ces géométries d'écoulement seront rappelées plus tard. L'obtention de la contrainte de cisaillement τ et de la vitesse de cisaillement ou taux de déformation $\dot{\gamma}$ dans ces géométries permet d'établir des rhéogrammes ou courbes d'écoulement. Ces dernières relient généralement les contraintes de cisaillement aux vitesses de cisaillement et permettent d'accéder à la viscosité et au seuil de cisaillement du matériau.

La connaissance de ces deux dernières grandeurs est primordiale pour le choix et l'optimisation du dosage des constituants des bétons autoplaçants (BAP). En effet, les BAP sont des suspensions de particules de caractéristiques morphologiques, mécaniques et physico-chimiques très diverses dans l'eau. Une première simplification consiste à considérer leur comportement rhéologique à l'état frais comme résultant de l'interaction entre une phase visqueuse constituée par la pâte de ciment et une phase granulaire composée par l'ensemble des granulats [BAR, 86]. La pâte de ciment est une suspension de ciment dans l'eau à laquelle peuvent être ajoutées les additions minérales (filler calcaire, fumée de silice, cendres volantes), des superplastifiants et des agents de viscosité.

La phase granulaire (graviers et sable) résiste au cisaillement par un processus faisant intervenir essentiellement l'enchevêtrement et le frottement des grains. Le seuil de cisaillement est contrôlé par le nombre et la nature des contacts entre les grains.

La phase visqueuse agit sur l'écoulement par l'intermédiaire de sa viscosité. Par un processus de lubrification et d'écartement des granulats, la pâte interstitielle contribue à la réduction des frottements intergranulaires qui génèrent des contraintes empêchant l'écoulement.

Une meilleure connaissance des propriétés rhéologiques des BAP (seuil de cisaillement, viscosité) permet non seulement de contrôler la ségrégation, le pompage et le coulage multicouches des BAP mais aussi de réduire les poussées latérales sur les coffrages. Ce qui devrait permettre non seulement de mieux optimiser les conditions et les opérations de mise en œuvre mais aussi de garantir une meilleure qualité des parements en limitant les risques de ségrégation.

Les notions de seuil de cisaillement et de viscosité feront l'objet de la partie suivante.

I.1.2: Seuil de cisaillement

Le seuil de cisaillement est la contrainte de cisaillement minimale pour initier l'écoulement d'un matériau ou le stopper. Diverses appellations existent dans la littérature parmi lesquelles le point de fluage, le seuil de plasticité, le seuil de cisaillement, le seuil de rigidité, la contrainte seuil ou le seuil de cisaillement,...

En dessous du seuil de cisaillement, le matériau se comporte comme un solide élastique et ne s'écoule pas.

Il existe deux seuils d'écoulement conduisant à des notions physiques très différentes [WAL, 03a]:

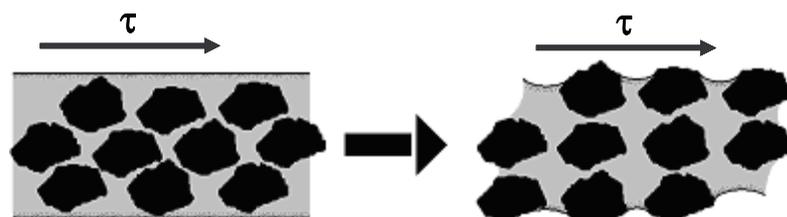
- Le seuil de cisaillement statique τ_s est la contrainte nécessaire à fournir pour déclencher l'écoulement du matériau. Il correspond à la contrainte minimale fournie pour obtenir le premier signe d'écoulement (passage de l'état solide à l'état viscoplastique). Sa mesure est faite sur une suspension totalement structurée et donc vierge de toute sollicitation par application d'une contrainte croissante jusqu'à la valeur provoquant l'écoulement du matériau.

- Le seuil de cisaillement dynamique τ_0 est la contrainte minimale pour stopper l'écoulement (passage de l'état viscoplastique à l'état solide). Il est obtenu par interpolation de la courbe d'écoulement à une vitesse de cisaillement nulle.

Le seuil de cisaillement statique est relié au seuil dynamique par la relation :

$$\tau_s = \tau_0 + \tau_d \quad (I.1)$$

Où τ_d est la résistance additionnelle causée par la variation de l'empilement des particules lorsque la vitesse de cisaillement passe de 0 (empilement dense, figure I.1 a) à une valeur non nulle (empilement ouvert, figure I.1 b).



a) Configuration fermée au repos b) configuration ouverte sous cisaillement

Figure I. 1: Changement de configuration d'empilement des particules [WAL, 03a]

Pour les bétons comportant une quantité importante de liant comme les BAP, la situation de la figure I.1 b prévaut toujours sous écoulement et τ_d est nul. Dans ce cas, les valeurs des seuils dynamique et statique sont égales.

Les seuils statique et dynamique ont des implications pratiques importantes en génie civil. Le seuil statique permet de réduire les pressions latérales et la ségrégation statique des BAP dans les coffrages de grande hauteur. Il intervient aussi dans les problèmes de coulage multicouches dans les dalles et de redémarrage de la pompe après un arrêt prolongé.

Le seuil dynamique peut être à l'origine de l'arrêt de l'écoulement dans les coffrages et les moules.

Les seuils d'écoulement doivent être faibles dans le cas des BAP pour leur permettre de s'écouler sous leur propre poids.

I.1.3: Viscosité

La viscosité dynamique μ ou viscosité apparente du fluide caractérise la facilité plus ou moins grande de déplacement (diffusion) d'une molécule dans un environnement encombré par d'autres molécules (friction). C'est la caractéristique du fluide qui engendre des forces de frottement lorsque ce dernier est mis en écoulement. Mathématiquement, elle est définie comme le rapport entre contrainte de cisaillement τ et vitesse de cisaillement ou taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (I.2)$$

Il existe aussi la viscosité plastique μ_p définie comme la pente de la courbe d'écoulement du matériau en chaque point.

En rhéologie, les matériaux sont classés suivant leur comportement rhéologique. Cette classification est basée sur les rhéogrammes reliant les évolutions de la viscosité apparente ou celles de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement.

I.1.4: Rhéofluidification et rhéoépaississement

Les comportements les plus rencontrés dans les fluides sont montrés sur la figure I.2.

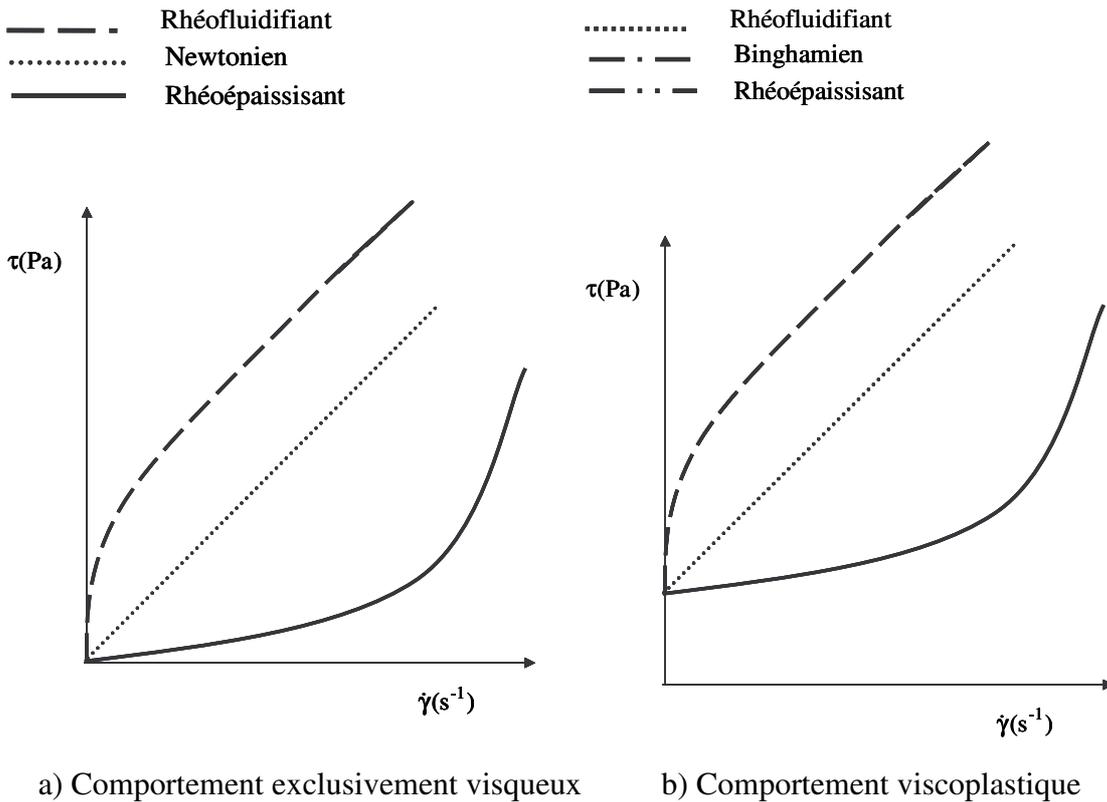


Figure I. 2: Lois de comportement en régime stationnaire

Certains fluides s'écoulent dès qu'ils sont soumis à une contrainte de cisaillement si petite soit-elle. Ce sont des fluides exclusivement visqueux (Figure I.2 a). Le plus simple de ces fluides est le fluide newtonien caractérisé par une relation linéaire entre la contrainte et la vitesse de cisaillement. Les viscosités apparentes sont égales à la viscosité plastique.

Si la courbe d'écoulement présente une concavité tournée vers l'axe des vitesses de cisaillement, le fluide est dit rhéofluidiant. Dans le cas contraire, il est rhéoépaississant. Autrement dit, le fluide rhéofluidifiant a une viscosité apparente qui diminue quand la contrainte augmente. La contrainte croît moins vite que la vitesse de cisaillement et l'écoulement est de plus en plus rapide quand la contrainte augmente.

La loi de comportement des fluides exclusivement visqueux est une loi de puissance ou loi d'Ostwald de Waele :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \tag{I.3}$$

Où k est l'indice de consistance et n indice de rhéofluidification.

D'autres fluides ne s'écoulent qu'une fois le seuil de cisaillement dépassé. Ce sont des fluides viscoplastiques (Figure I.2 b).

Plusieurs modèles existent dans la littérature pour décrire le comportement des matériaux cimentaires [FER, 99], [BAN, 03], [YAH, 01] en régime permanent. Il ressort de ces modèles que les matériaux cimentaires sont des fluides viscoplastiques obéissant généralement au modèle de Bingham :

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (\text{I.4})$$

La viscosité plastique μ_p est aussi appelée viscosité plastique de Bingham.

L'application du modèle de Bingham aux BAP et pâtes très fluides conduit parfois à des seuils d'écoulement négatifs, inacceptables physiquement. Pour palier ces problèmes, De Larrard [LAR, 98a], Ferraris [FER, 98] recommandent d'utiliser le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{I.5})$$

Certains auteurs [LAR, 98b], [FER, 98], [MOU, 03], [FRE, 08] ont montré que les BAP avaient généralement un comportement rhéoépaississant. Le comportement rhéologique des pâtes très fluides dépend fortement des ajouts (nature et dosage en superplastifiant, type et dosage en agent de viscosité, des additions minérales) [CYR, 00].

Puisque τ s'exprime en Pascal (Pa), l'unité de k est Pa.s^n . Par conséquent, la dimension de k dépend de n. Comme n dépend de chaque matériau, l'unité de k est variable et ne peut avoir une interprétation physique appropriée. En outre, quand la vitesse de cisaillement tend vers 0, le modèle de Herschel-Bulkley force la courbe vers l'axe des contraintes (rhéofluidification) ou l'axe des vitesses de cisaillement (rhéoépaississement) par rapport au modèle de Bingham. La conséquence est une surestimation du seuil de cisaillement des fluides rhéoépaississants. Afin d'éviter ces problèmes, le modèle de Bingham modifié a été proposé [FEY, 07], [FEY, 08] :

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + c \dot{\gamma}^2 \quad (\text{I.6})$$

c est une constante exprimée en (Pa.s^2) .

Les différents comportements rhéologiques des matériaux cimentaires traduisent macroscopiquement les interactions existant en leur sein.

I.1.5: Interactions dans les matériaux cimentaires

Les BAP sont des suspensions de particules de caractéristiques morphologiques, mécaniques et physico-chimiques très diverses dans l'eau. Une première simplification consiste à considérer le comportement rhéologique du béton frais comme résultant de l'interaction entre une phase visqueuse constituée par la pâte de ciment et une phase granulaire composée par l'ensemble des granulats. La pâte de ciment est une suspension de ciment dans l'eau. Elle peut contenir les additions minérales (filler calcaire, fumée de silice, cendres volantes), des superplastifiants et des agents de viscosité.

La phase granulaire (gravier et sable) résiste au cisaillement par un processus faisant intervenir essentiellement l'enchevêtrement et le frottement des grains. Le seuil de cisaillement est contrôlé par le nombre et la nature des contacts entre les grains.

La phase visqueuse intervient dans l'écoulement par l'intermédiaire de sa viscosité. Par un processus de lubrification et d'écartement des granulats, la pâte interstitielle contribue à la réduction des frictions et frottements intergranulaires qui génèrent des contraintes empêchant l'écoulement.

Les comportements non newtoniens (viscoplastiques) rencontrés dans les BAP trouvent leur origine dans la pâte de ciment. Aussi seules les interactions dans les pâtes de ciment seront décrites ici.

I.1.5.1: Interactions interparticulaires dans une pâte de ciment sans adjuvants

En plus de leurs faibles dimensions (1 à 100 microns), les grains de ciment anhydre ont des surfaces désorganisées (la surface présente des faces planes, des arrêtes et des pointes) par le broyage. Les liaisons électriques entre cations et anions rompues lors de cette opération à cause des chocs qu'ils subissent, laissent apparaître à leur surface des charges électriques. Les charges négatives sont plus importantes que les charges positives [BOM, 73].

Au contact de l'eau, les constituants les plus solubles du ciment se dissolvent rapidement et la solution est très vite saturée en ions. Ces derniers et les molécules d'eau sont attirés par les charges de surfaces des grains de ciment. Les ions de même signe que la charge de surface des particules sont repoussés loin de la surface, tandis que ceux de signe contraire (contre-ions) sont attirés et forment autour de la particule un nuage de charges qui écrante une partie

de la charge de surface. L'ensemble de ces distributions de charge forme une double-couche ionique. Cette dernière a une structure diffuse causée par les effets combinés du potentiel électrostatique qui tend à concentrer les ions vers la surface des particules et le mouvement brownien. Ce dernier est dû à l'agitation thermo-moléculaire des molécules du fluide suspendant qui par chocs incessants sur les particules suspendues dans la dispersion tendent à les éloigner de leur position initiale.

Un ordre de grandeur de l'épaisseur de la double couche est la longueur de Debye λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{2\varepsilon k_B T}{e^2 \sum c_j z_j^2} \right)^{1/2} \quad (I.7)$$

c_j , z_j , e , ε , T , k_B , représentent respectivement la concentration molaire des ions en solution, leur valence, la charge du proton, la constante diélectrique du fluide, la température et la constante de Boltzmann.

L'expression de λ_D montre que l'épaisseur de la double couche dépend de la concentration ionique, de la valence des ions et de la température. Ainsi une augmentation de la concentration ionique comprime la double couche alors qu'une augmentation de la température accroît sa portée. D'après Gouy et Chapman [BAR, 82], la concentration ionique décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de la surface des particules pour tendre asymptotiquement vers la concentration moyenne de la solution. Ainsi, la concentration en cations est plus importante au voisinage de la surface négative d'une particule de ciment et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne d'elle. Par contre, les anions sont déficitaires au voisinage de la surface, repoussés loin par les forces électrostatiques et browniennes.

La différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique ψ donné par la loi de Boltzmann :

$$\psi = \psi_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \quad (I.8)$$

ψ_0 est le potentiel de surface de la particule et d est la distance à la surface de la particule.

La double couche peut être scindée en deux couches. La première couche appelée couche de Stern est la couche la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à elle. La deuxième couche est la couche diffuse où les ions sont beaucoup plus mobiles. La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est le plan externe de Helmholtz. Le plan qui suit le plan de Helmholtz est le plan de cisaillement ou encore plan de glissement. Le potentiel sur ce plan est le potentiel zêta (ζ), seul potentiel accessible expérimentalement.

Le mouvement brownien permet aux particules entourées de leur double couche de pouvoir s'approcher les unes des autres. Mais dès que la distance entre ces particules est de l'ordre de quelques dizaines de diamètres, alors entrent en jeu les forces interparticulaires. Les plus importantes sont les forces d'attraction de Van der Waals, les forces électrostatiques, les forces de répulsion de Born.

- Interactions coulombiennes directes

Ce sont des forces coulombiennes classiques, attractives entre les ions de charges opposées et répulsives entre les ions de mêmes charges.

Ces forces donnent naissance à des interactions attractives de type pointe–pointe, pointe–face [BAR, 82].

- Interaction répulsive de double couche

Lorsque deux particules chargées de mêmes signes se rapprochent, leurs doubles couches interagissent et créent un potentiel répulsif U_R dont l'expression est :

$$U_R = 2\pi\epsilon a\zeta^2 \ln\left[1 + \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right)\right] \quad (I.9)$$

a et r sont le rayon de la particule et la distance entre les surfaces des deux particules.

A ce potentiel répulsif, vient s'ajouter le potentiel répulsif de Born.

- Interaction répulsive de Born

Elle résulte de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques à très courte distance et augmente très rapidement lorsque la distance entre particules est faible. Ce qui empêche un contact trop étroit entre ces dernières.

- Interaction attractive de Van der Waals

Elle est la somme de trois termes (interaction de Keeson entre deux dipôles permanents, interaction de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit, interaction de London entre deux dipôles induits). Les trois interactions résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique induit dans chaque molécule par les fluctuations de leur structure électronique. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant à son tour un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle. L'interaction de Van der Waals apparaît dans le vide et dans les liquides. Cette interaction diminue rapidement quand la distance r entre les particules augmente et n'a pratiquement plus d'effet au-delà de 100 angströms. Pour des particules sphériques identiques de rayon a et de distance centre-à-centre r , ce potentiel attractif U_A s'exprime comme suit :

$$U_A = \frac{-A_{eff}}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (I.10)$$

A_{eff} est la constante effective d'Hamaker qui prend en compte les caractéristiques de la particule et du fluide interstitiel.

Les potentiels répulsifs électrostatiques, de Born et le potentiel attractif de Van der Waals peuvent être exprimés à partir du potentiel dit complet ou total issu de la théorie DLVO (Deryaguin - Landau - Verwey - Overbeck). L'application de la théorie DLVO permet de mieux comprendre le comportement global de la suspension. La variation de ce potentiel totale est présentée sur la figure I.3.

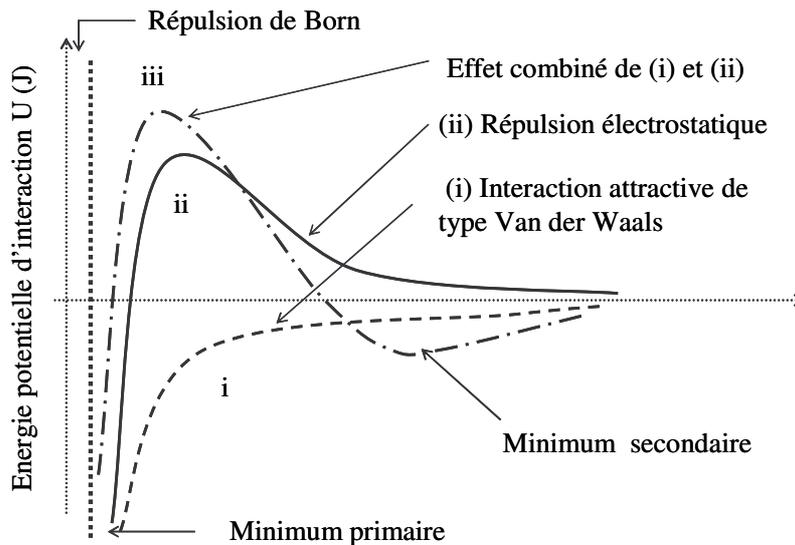


Figure I. 3: Différents cas possibles d'interaction totale entre deux particules en fonction de la distance entre leurs surfaces solides

- courbe (i): un seul minimum proche de la surface des particules. Le potentiel attractif domine largement. Les particules vont s'attirer mutuellement et conduire à une agrégation ou coagulation de la suspension.
- courbe (ii): un minimum proche de la surface des particules mais une répulsion à grande distance. Le potentiel répulsif domine le potentiel attractif à grande distance. Les particules se repoussent mutuellement et resteront le plus éloignées possible les unes des autres : la suspension est stable.
- courbe (iii): un premier minimum proche de la surface des particules et un second minimum un peu éloigné. La répulsion n'est pas suffisamment grande pour empêcher toute floculation. Les particules vont se mettre dans le second minimum et former une suspension floculée. L'état de floculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond (de l'ordre de $k_B T$). Dans ce cas, Les floculats formés ne sont pas compacts mais plutôt lâches. Par contre, si le minimum secondaire est très profond (supérieur à $20 k_B T$), la suspension est dans un état de floculation irréversible.

La théorie DLVO peut-elle s'appliquer aux pâtes de ciment?

En principe, elle ne s'applique qu'aux colloïdes. Dans la littérature, le terme colloïde désigne tout système dispersé ou assemblages d'éléments dont les dimensions varient entre quelques nanomètres (nm) à quelques micromètres (μm) dénotant un rapport surface sur volume très

élevé. De ce fait, les systèmes colloïdaux ont les propriétés des interfaces et non pas celles des phases qui les composent.

Or, les grains composant la poudre de ciment anhydre ont des tailles comprises entre quelques microns et cent microns. Malgré cette polydispersité, leur diamètre moyen est d'environ 10 microns. En effet, dans une poudre de ciment de granulométrie normale, les grains de taille inférieure à 2 μm représentent 20 % en nombre et seulement 3 % en poids. Ce qui montre que les forces colloïdales pourraient être plus importantes qu'on l'imagine dans une pâte de ciment [HU, 95]. En outre, Wallevik [WALL, 05] a montré que le comportement des grains de ciment de diamètre d'environ 20 microns peut être assimilé à celui des colloïdes, et donc régi par le potentiel complet de DLVO.

Toutefois, les interactions dans une pâte de ciment sont beaucoup plus complexes que celles utilisées dans cette théorie. Par conséquent, cette dernière doit être prise comme une approche symbolique permettant de comprendre un temps soit peu la structuration de la pâte de ciment. Dans ce cas, dans une pâte de ciment sans adjuvants, l'équilibre entre les forces d'attraction dues aux interactions coulombiennes directes (pointe-pointe, pointe-face) et de Van der Waals et les forces de répulsion électrostatiques de double couche et de Born, conduisent à une structure floculente ou coagulante, c'est-à-dire composée de flocons jointifs formant un réseau continu. Les effets de pointe contribuent à former des floculats ouverts tandis que la répulsion des doubles couches empêche une agrégation compacte. Cette dernière peut être accentuée par les forces de tension superficielle.

L'addition de superplastifiant permet de disperser les grains de ciment.

1.1.5.2: Effets du superplastifiant sur les interactions interparticulaires

Ajoutés en faible dose (n'excédant pas 5 % de la masse du ciment), les superplastifiants ont pour rôle de contrer le phénomène naturel d'agglomération et de floculation de la pâte de ciment en interagissant avec les grains de ciment et en se plaçant à la surface de ces derniers. La figure I.4 montre la floculation des grains de ciment.

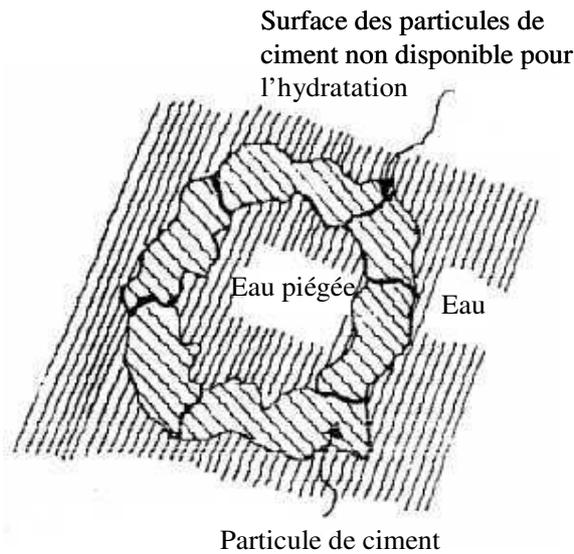


Figure I. 4: Floc de ciment en absence de superplastifiant [RIX, 86], [BAR, 97]

L'effet général est une répulsion lorsque la distance entre particules est faible. Ceci aura pour conséquence de libérer l'eau piégée dans les floes (figure I.4) et augmenter la quantité d'eau libre pour assurer une bonne fluidité du mélange.

Le mécanisme de défloculation et de dispersion dans les matériaux cimentaires créé par les superplastifiants peut se résumer en deux étapes : l'adsorption et la défloculation.

⇒ Adsorption

C'est le processus par lequel le superplastifiant vient se fixer à la surface des grains de ciment par attraction électrostatique ou via une complexation avec les ions calcium présents en solution [JOL, 94] comme illustré sur la figure I.5.

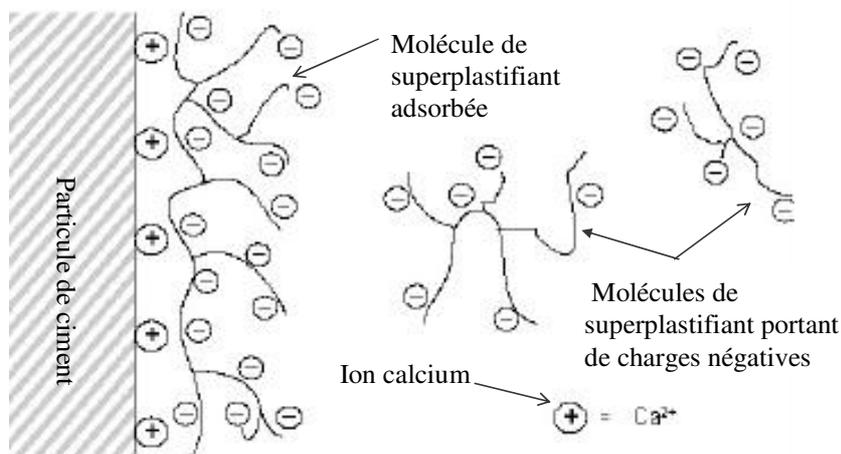


Figure I. 5: Adsorption de superplastifiant sur une particule de ciment [JOL, 94]

Par définition, la complexation est la transformation d'un ion métallique en un ion nouveau par l'intervention de molécules comportant au moins un groupement donneur d'électron.

L'état d'adsorption et l'épaisseur de la couche adsorbée dépendent du type de ciment, du dosage et du type de superplastifiant et de sa masse molaire. Des études [JOL, 97] ont montré que l'adsorption augmente avec la masse molaire et la concentration en ions calcium dans la solution interstitielle, alors qu'elle diminue quand la température diminue ou la concentration en ions sulfates augmente. Une fois les molécules de superplastifiant adsorbées à la surface des particules de ciment, deux effets principaux peuvent être à l'origine de la dispersion :

- augmentation du potentiel ζ et donc des forces répulsives (effet électrostatique)
- augmentation de l'effet stérique.

Ces deux effets se résument comme suit :

⇒ Défloculation et dispersion par répulsion électrostatique (Figure I.6)

Par adsorption à l'interface solide - liquide, les molécules de polyélectrolyte neutralisent les différentes charges des particules et donnent la même charge électrostatique à chaque grain de ciment contribuant à modifier les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. Ces charges de mêmes signes causent des forces répulsives qui favorisent la dispersion et améliorent la fluidité du mélange. La défloculation par répulsion électrostatique est plus marquée dans les polymères à structure linéaire et à radicaux courts comme le polynaphtalène sulfonate (PNS) et le polymélanine sulfonate (PMS).

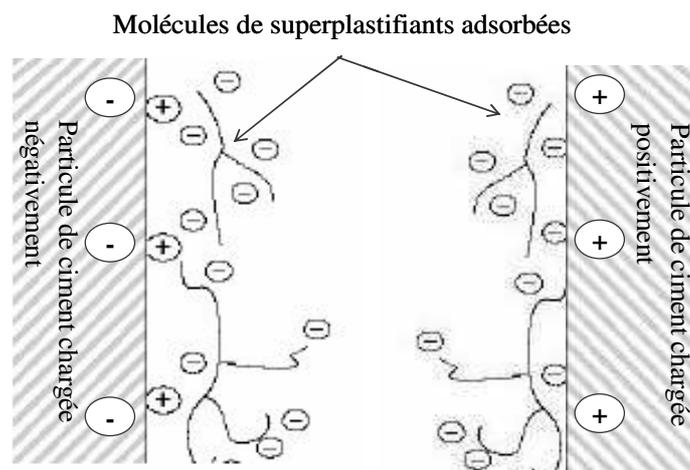


Figure I. 6: Répulsion électrostatique entre deux particules de ciment de charges contraires munies des molécules de superplastifiant adsorbées sur leur surface

⇒ Défloculation et dispersion par répulsion stérique (figure I.7).

En plus de leurs charges ioniques, certaines molécules ont une structure chimique très encombrée. Dans la solution, une partie de la molécule se fixe à la surface du grain de ciment tandis que l'autre se déploie dans la solution en raison de son affinité avec cette dernière. Ainsi lorsque deux particules "chevelues" se rapprochent au point que les chaînes puissent s'interpénétrer, il se crée une forte répulsion entre elles. Cela résulte de la perte d'entropie causée par le rapprochement des chaînes et de la pression osmotique créée par l'augmentation de la concentration en polymères entre les particules. Cet effet est accentué avec la masse molaire et le degré de ramification du polymère. Les polycarboxylates (PCP) et les polyacrylates (PA) agissent principalement par effet stérique.

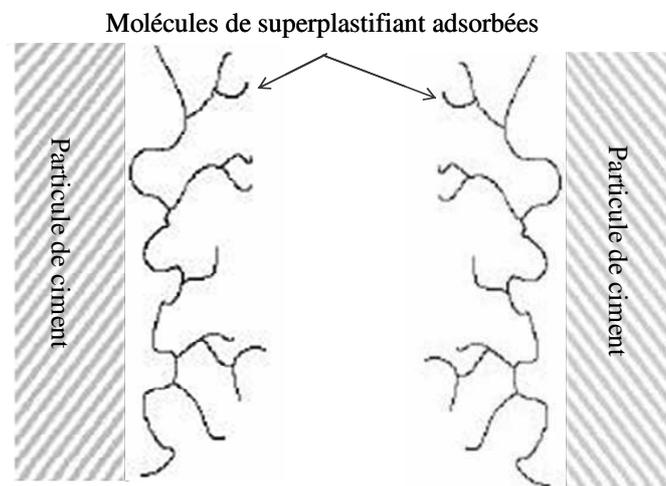


Figure I. 7: Répulsion stérique entre des molécules de superplastifiant adsorbées sur deux grains de ciment [JOL, 94]

Des superplastifiants (PNS) et (PMS) portant des terminaisons RSO_3^- et SO_3^- peuvent s'adsorber préférentiellement sur les sites hautement réactifs (C_3A et C_4AF) et entrent en compétition avec les sulfates, des sulfates alcalins ou des sulfates de calcium qui contrôlent l'hydratation des aluminates [AÏT, 01]. En effet, Yoshioka et al [YOS, 02] ont montré par des mesures de potentiels zêta que les aluminates ont un potentiel zêta positif alors que celui des silicates est négatif. Aussi, l'adsorption de superplastifiants portant une charge négative s'effectue préférentiellement sur les aluminates.

Cette adsorption a deux conséquences majeures :

- une partie du superplastifiant est consommée et n'est plus disponible dans la solution interstitielle pour écartier les grains de ciment : ce qui se traduit par une perte de maniabilité du béton.

- cette compétition terminaisons (RSO_3^- et SO_3^-) et ions sulfates (SO_4^{2-}) peut modifier profondément l'équilibre entre la vitesse de mise en solution du C_3A du ciment et celle du sulfate de calcium et conduire à une fausse prise ou à une prise éclair [AÏT, 01]. Cette interaction ciment-superplastifiant est très dépendante de la température, du mode d'introduction du superplastifiant et de son dosage et, peut modifier de manière importante les propriétés rhéologiques du béton. Une combinaison ciment/superplastifiant est dite robuste lorsqu'un écart de 0.2 à 0.3 % par rapport au dosage optimal n'entraîne pas de conséquences catastrophiques sur la rhéologie du béton (perte rapide de fluidité dans le cas d'un sous-dosage, ségrégation et ressuage dans le cas d'un surdosage).

Pour un ciment portland donné, le dosage nécessaire en superplastifiant pour obtenir une pâte d'une certaine fluidité augmente avec la finesse du ciment [AÏT, 01].

La quantité de superplastifiant dans une suspension cimentaire est divisée en trois catégories [FLA, 01] :

- la première partie est consommée par les réactions d'hydratation, notamment au cours de la formation de l'ettringite et du C-S-H. Celle-ci n'est plus disponible pour disperser les particules de ciment.

- la deuxième partie s'adsorbe sur les surfaces des particules de ciment et participe à leur dispersion.

- la troisième partie reste disponible dans la solution interstitielle. Cette fraction est la plus importante pour la dispersion des particules. En effet, c'est elle qui va non seulement remplacer les molécules consommées par complexation mais aussi couvrir les surfaces naissantes des hydrates. Ainsi pour avoir un bon maintien rhéologique, le dosage en superplastifiant doit être suffisant sans toutefois tomber dans le surdosage pour qu'une quantité suffisante de molécules de polymère puisse rester dans la solution interstitielle.

Les superplastifiants confèrent au béton une grande fluidité. Toutefois, ils peuvent augmenter leur instabilité (risques de ressuage, de sédimentation et de ségrégation). La stabilité dépend de la cohésion de la pâte ou du mortier. D'où la possibilité souvent offerte de combiner à la fois les superplastifiants et les agents de viscosité dans la formulation des BAP.

Une augmentation de la concentration volumique en solide rapproche les particules les unes des autres et donc multiplie le nombre de points de contact entre particules, conférant à la pâte une grande cohésion. Les particules forment alors un réseau tridimensionnel où les forces

colloïdales deviennent considérables. Cette cohésion est accentuée par l'utilisation d'agent de viscosité qui donne à la pâte le comportement d'un système gélifié [KHA, 97], [KHA, 98].

L'ajout de superplastifiant dans la pâte a comme conséquence de modifier cette structure coagulante en dispersant les grains de ciment. Les études menées par Otis [OTI, 00] sur l'influence de divers superplastifiants sur le ressuage ont montré que l'ajout de superplastifiant dans une pâte de ciment ne supprime pas complètement la floculation des particules mais permet seulement de réduire la taille des floccs formés. Ainsi, au repos, la pâte de ciment est le siège d'une microstructure ou unité structurelle formée de floccs. La taille et l'architecture de ces unités structurelles jouent un rôle important sur le comportement de la pâte et celui du béton.

Les comportements rhéologiques décrits jusqu'à présent sont indépendants du temps d'essai. Ils sont obtenus en régime stationnaire. Cependant la grande majorité des matériaux cimentaires (béton, mortier, pâte) ont des comportements dépendants du temps et des conditions d'essai. Leur viscosité varient en fonction du temps d'essai alors que les conditions aux limites sont fixes (vitesse de rotation de l'outil ou couple appliqué). C'est le phénomène de thixotropie. De nombreux auteurs Mewis [MEW, 79], Barnes [BAR, 97], Mujumdar [MUJ, 02], [MEW, 09] ont décrit de manière exhaustive ce phénomène.

I.1.6: La thixotropie

I.1.6.1: Un bref historique de la thixotropie

La thixotropie a été initiée en 1923 par Schalek et Szegvari [SCH, 23] au laboratoire Herbert Freundlich à l'institut Wilhelm Kaiser à Berlin. Ils observaient que les suspensions aqueuses de gel d'oxyde de fer avaient la remarquable propriété de devenir complètement liquide par simple agitation, de se resolidifier et de revenir à l'état gel après un temps de repos. L'expérience pouvait se répéter plusieurs fois sans changement visible du système. Ce changement d'état pouvait être induit non seulement par des changements de température mais également par simple sollicitation mécanique à température constante. Le terme thixotropie a été inventé par Peterfi en 1927 [BAR, 97], [MEW, 79] à partir des mots grec thixis (action de toucher, de solliciter) et tropos (matière sensible à la façon de la toucher, de la solliciter). A l'origine, la thixotropie désignait des changements réversibles d'un état liquide à un état gel par sollicitation mécanique sans référence au facteur temps. Ce terme fut graduellement étendu aux matériaux dont la viscosité pouvait être modifiée par l'écoulement sans référence à l'état gel, ni au temps.

En 1949, Scott-Blair, dans la seconde édition de son livre intitulé "a survey of general and applied rheology" a énuméré les différents articles portant sur les instruments spécialement destinés à la caractérisation de la thixotropie, appelés thixotromètres. Il souleva dans son livre une question très intéressante qui apparaîtrait aujourd'hui anodine, mais qui était une véritable controverse à l'époque, à savoir, si la thixotropie devrait être étudiée à vitesse de cisaillement ou à contrainte constante.

1.1.6.2: Tentatives de définition de la thixotropie

Depuis Peterfi, dans la littérature traitant de la rhéologie existent plusieurs définitions de la thixotropie, dont certaines sont incomplètes et parfois erronées. Ces définitions répertoriées par Barnes [BAR, 97] montre une constante évolution au cours des années. Ainsi:

- en 1927, Freundlich et Rawtzing définissaient la thixotropie comme la propriété des gels de suspensions concentrées de passer de l'état de gel à l'état liquide, et vice versa. La resolidification pouvait se répéter plusieurs fois et de manière réversible à température et vitesse constante. Cette définition ne fait pas référence au facteur temps.
- le phénomène de thixotropie fut graduellement étendu aux matériaux dont la viscosité pourrait être modifiée par l'écoulement sans toutefois faire référence à l'état gel, ni au temps. Partant de cette base, Pryce - Jones en 1934 définissait la thixotropie comme une augmentation de la viscosité au repos, et une diminution de celle-ci sous une contrainte de cisaillement constante.
- en 1949, la société américaine de rhéologie appréhendait la thixotropie comme la propriété d'un corps dont le rapport (viscosité apparente) contrainte de cisaillement et vitesse de cisaillement diminue en fonction du temps sous une vitesse de cisaillement constante. Cette définition ne fait mention ni de l'état gel, ni de la réversibilité du phénomène.
- en 1967, Bauer et Collins ont défini la thixotropie comme une diminution réversible et isotherme en fonction du temps d'application de la contrainte des propriétés rhéologiques d'un système, telles que le module élastique, la contrainte seuil, la viscosité.
- en 1979, Mewis la définissait comme une diminution dans le temps de la viscosité apparente sous un cisaillement constant suivi d'un retour à l'état initial quand le cisaillement est supprimé. Cette définition ne fait pas référence à l'état de gel
- en 1987, Barnes, Hutton, et Walters ont défini la thixotropie comme la diminution dans le temps de la viscosité apparente sous une vitesse de cisaillement ou une contrainte constante, suivi par une recouvrance graduelle quand la contrainte ou la vitesse de cisaillement est supprimée.

- le dictionnaire de rhéologie, édité par le groupe français de rhéologie en 1999, définit la thixotropie de la manière suivante : un corps est dit thixotrope si, après un long temps de repos, une sollicitation mécanique (contrainte ou vitesse de cisaillement) est brusquement appliquée, puis maintenue constante, la viscosité apparente diminue en fonction du temps d'application de la sollicitation. Après un repos plus ou moins long après la suppression de la sollicitation mécanique, le corps retrouve son état initial.

Cette pléthore de définition est due au fait que bien que la thixotropie corresponde à l'un des comportements non Newtoniens plus ou moins bien identifié depuis longtemps, elle reste difficile à appréhender et à maîtriser. La difficulté dans la compréhension et la maîtrise de la thixotropie est liée d'une part à la complexité de la microstructure et d'autre part au fait que le phénomène dépend :

- de l'histoire mécanique et thermique antérieure du matériau et du temps,
- des caractéristiques de l'excitation (amplitude, durée, taux de variation,...),
- de la manière d'appliquer les sollicitations (sollicitations constantes, croissantes, décroissantes, ...),
- des conditions d'essai (instruments, protocoles expérimentaux,...).

De plus la thixotropie étant un phénomène instationnaire, elle peut interférer avec les effets d'inertie du fluide et/ou de l'appareil, et parfois avec la viscoélasticité du matériau (si les temps caractéristiques de la thixotropie et de la viscoélasticité sont de même ordre de grandeur). Cette difficulté d'appréhender la thixotropie conduit souvent à confondre la thixotropie avec la rhéofluidification, alors que les deux phénomènes sont différents. En effet, la rhéofluidification correspond à une diminution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée. De plus, elle ne donne aucune information sur un éventuel régime transitoire [JAR, 04b]. Cette différence est également bien soulignée par Coussot [COU, 99]. Pour ce dernier, la thixotropie correspond à une évolution temporelle du comportement du fluide ou de sa viscosité alors que les conditions aux limites sont fixées (la vitesse de rotation de l'outil ou le couple appliqué) tandis que la rhéofluidification correspond aux évolutions de la viscosité en fonction du régime d'écoulement. Cette évolution temporelle de la viscosité reflète le temps mis par la microstructure pour se modifier sous cisaillement ou au repos. La modification de la microstructure d'un matériau rhéofluidifiant est instantanée tandis que celle d'un fluide thixotrope dépend du temps de regroupement ou de la destruction de la microstructure. Ainsi, si la relaxation ou la récupération du matériau est rapide, il est rhéofluidifiant, si elle est lente, il est thixotrope.

Cependant, les différentes définitions peuvent être réparties en deux groupes et conduisent à des applications pratiques distinctes :

- Le premier groupe, celui des rhéologues, comprend la thixotropie selon le point de vue de Pryce-Jones, donc l'aspect temporel, c'est-à-dire, les évolutions temporelles de la structure du système en réponse à un cisaillement ou à un repos, et les effets rhéologiques qui en résultent, comme par exemple les évolutions temporelles de la viscosité. Cette définition est plus pratique expérimentalement.

- Le deuxième groupe, celui généralement des industriels, appréhende le phénomène selon le point de vue de Freundlich et Rawtzig, donc uniquement sous l'aspect des évolutions de la structure (passage réversible de l'état de gel à l'état liquide) du matériau sous l'action d'une sollicitation mécanique, en conférant aux liquides, des propriétés de gel. Cette propriété particulière a des avantages pratiques considérables, comme par exemple, les peintures, les adhésifs, le ketchup, les vernis... L'aspect temporel, bien qu'essentiel, est ignoré. En effet, pour que les coulures par exemple ne puissent apparaître après l'étalement d'une peinture, il est nécessaire que la cinétique de restructuration (qui donnera une forte viscosité au film de peinture après étalement) soit beaucoup plus rapide que la mise en écoulement (coulure) de ce film sous la gravité.

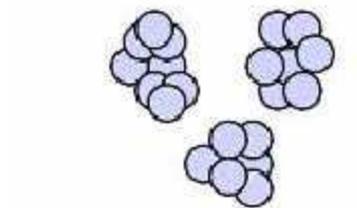
Une définition complète de la thixotropie doit réunir à la fois la transition phase liquide/phase gel, et les évolutions temporelles de la microstructure du fluide.

Aujourd'hui, la définition de la thixotropie communément utilisée dans la communauté des rhéologues est celle du groupe français de rhéologie. C'est cette définition qui sera retenue dans cette thèse.

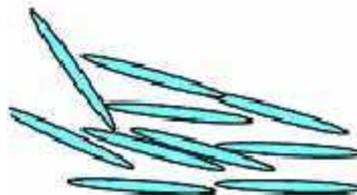
1.1.6.3: Approches du phénomène

Tout liquide, possédant une structure interne ou microstructure, peut avoir un comportement thixotrope. A la notion de microstructure [BAR, 97] ou unité structurelle [QUE, 06] correspond :

- les floculats, les agrégats, les amas, les amas d'amas, dans les suspensions, qui emprisonnent une fraction du fluide suspendant,



- un taux moyen d'orientation favorable des fibres ou des molécules asymétriques dans l'écoulement, une distribution spatiale favorable des particules, des gouttes qui déforment leur surface dans les émulsions, pour se placer dans une position de minimum d'énergie,



- une densité d'enchevêtrements dans les polymères, un nombre de liens, de jonctions, de liaisons, des associations moléculaires dans les polymères.



L'existence de la microstructure dans les suspensions entraîne un couplage entre la structure du fluide et l'écoulement [QUE, 06]. La sensibilité de ces microstructures aux forces engendrées par l'écoulement est à l'origine des modifications des propriétés du fluide. La thixotropie résulte du caractère non instantané de l'évolution de la structure de la suspension. Une des approches expliquant la thixotropie donnée par Scott et Blair en 1949 est basée sur l'existence du potentiel secondaire où les particules forment des liaisons, des liens ou jonctions faibles, faciles à détruire par agitation mécanique et qui se reforment au repos [BAR, 97]. Cette approche va dans le sens de celle basée sur l'évolution des puits de potentiel emprisonnant les particules donnée par Coussot [COU, 05], [ROU, 06a] et présentée sur la figure I.8.

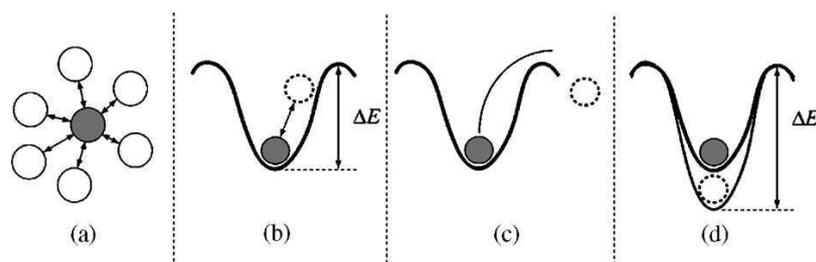


Figure I. 8: Explication physique du comportement thixotrope d'une suspension de ciment [ROU, 06a]

Pour Coussot, les fluides thixotropes sont des matériaux coincés. En effet, à l'échelle des éléments constitutifs, chaque particule au repos se trouve dans un minimum de puits de potentiel (Figure I.8 a) causé par diverses forces émanant des particules environnantes. Cette énergie potentielle varie en fonction de la distribution spatiale des autres particules, de la concentration et de l'histoire de la suspension. Pour les suspensions concentrées, les particules forment un réseau interconnecté. Pour avoir un écoulement macroscopique du fluide, il faut casser ce réseau et sortir les éléments de leur puits de potentiel en lui fournissant une énergie mécanique suffisante. Tant que l'énergie mécanique ΔE fournie à la particule est inférieure à la barrière de potentiel, elle ne peut pas sortir du puits de potentiel. Elle retombera dans cette dernière à la cessation de la contrainte de cisaillement ou de la vitesse de cisaillement (Figure I.8 b), la particule ayant un comportement élastique. Par contre, si l'énergie fournie est supérieure à la barrière de potentiel, la particule quittera son puits de potentiel (Figure I.8 c), ce qui provoque l'écoulement de la matière.

La particularité des fluides thixotropes est que la profondeur de leur puits de potentiel augmente en fonction du temps de repos et de la concentration des particules colloïdales. Le temps et la concentration des particules colloïdales augmentent le degré de coincements des particules. Cette variation du puits de potentiel s'explique par des mouvements browniens et une évolution probable des interactions colloïdales. Au repos, l'énergie $\Delta E'$ (Figure I.8 d) nécessaire à la particule pour quitter le puits de potentiel est plus importante qu'en écoulement mais une fois que la particule quitte son puits, ce dernier reprendra sa profondeur initiale.

Cette approche émise pour expliquer la thixotropie des suspensions concentrées montre que la restructuration ou la déstructuration de la microstructure modifie la profondeur des puits de potentiel.

Ainsi, la dynamique engendrant la thixotropie résulte d'une compétition entre la destruction de la microstructure causée par le cisaillement et sa structuration due aux collisions induites par l'écoulement et le mouvement brownien. Cette dynamique assure la réorganisation interne du matériau. Cette réorganisation de la microstructure est une forme de minimisation de l'énergie interne du système lui assurant un état d'équilibre par rapport à la sollicitation imposée. Cette réorganisation s'effectue de plusieurs manières. Pour Baravian [BAR, 06], le nombre de liens entre macromolécules en réponse à une augmentation du cisaillement peut diminuer, ou des fibres peuvent s'orienter afin de minimiser la dissipation hydrodynamique, ou encore des amas cohésifs peuvent être rompus ou érodés par un cisaillement de surface en

unités plus petites dont les mouvements relatifs sont plus aisés. Ce qui conduit logiquement à diminuer provisoirement la profondeur de puits de potentiel des particules. La déstructuration induite par le cisaillement se manifeste de façon différée. Ce qui se traduit par une diminution de la viscosité en fonction du temps. En effet, les réarrangements internes du matériau, en réponse à une transition (solllicitation mécanique ou repos) ne sont pas instantanés, puisqu'ils doivent s'homogénéiser à l'échelle de l'échantillon étudié [ROU, 06b].

La définition de la thixotropie et les mécanismes qui l'engendrent ont été présentés. Il s'agit maintenant de passer en revue de manière succincte les différents protocoles permettant de la caractériser et de la quantifier. La contrainte et la vitesse de cisaillement ont le même effet sur la microstructure, c'est-à-dire sa déstructuration ou sa restructuration. La solllicitation mécanique utilisée dans les protocoles qui seront présentés sera la vitesse de cisaillement.

1.1.6.4 : Caractéristiques du comportement des fluides thixotropes

La thixotropie dépend fortement des traitements antérieurs. Pour avoir des résultats reproductibles, il est important de maîtriser l'état initial du matériau. Cet état est appelé état de référence.

1.1.6.4.1: Etat de référence

Pour pouvoir réaliser des comparaisons entre échantillons, il est nécessaire que les essais soient faits strictement dans les mêmes conditions expérimentales. Or, le seul fait d'introduire la matière dans la cellule de mesure soumet celle-ci à une contrainte non maîtrisable et donc non reproductible pouvant induire des artefacts de mesure. Dans ces conditions, le comportement réel du matériau n'est pas observé et il est difficile d'étudier la thixotropie des matériaux faiblement thixotropes. Pour éviter cela, il est important de mener les essais à partir d'un même état initial reproductible. Deux états de référence (état complètement structuré, état complètement déstructuré) sont généralement utilisés. En réalité, aucun de ces deux états ne peut être atteint en pratique. L'état de référence idéal correspond à une structuration complète obtenue après un repos suffisant pour que la structure interne du matériau n'évolue sensiblement plus [COU, 96]. En pratique, pour les matériaux dont le temps de restructuration est très long, c'est-à-dire au minimum égal à quelques heures, il n'est pas facile d'utiliser cet état de référence. Cela est d'autant vrai pour les systèmes réactifs tels que les matériaux cimentaires. En effet, l'évolution temporelle de la structure interne de ces derniers est liée d'une part aux évolutions réversibles dues à la thixotropie et d'autre part aux évolutions

irréversibles causées par le vieillissement du matériau ou les processus d'hydratation du ciment. Ainsi, pour les temps de repos assez longs (supérieurs à 30 minutes), les évolutions irréversibles liées à l'hydratation du ciment deviennent prépondérantes et viennent se superposer aux évolutions réversibles responsables de la thixotropie. Pour cette raison, l'état de référence souvent utilisé correspond à une déstructuration complète obtenue après un cisaillement à vitesse élevée. En outre, aucun malaxeur n'est assez puissant pour déstructurer complètement le matériau [ROU, 06a]. En théorie, une déstructuration complète est obtenue à des vitesses de cisaillement infinies. Dans ces conditions, l'état de déstructuration pris en compte comme état de référence est celui correspondant à une déstructuration maximum. Ce dernier est obtenu en soumettant le matériau à un cisaillement maximal. La vitesse de cisaillement maximale dépend de l'appareil utilisé. Par exemple, le tableau I.1 ci-dessous donne les gammes de vitesses utilisées dans les malaxeurs à béton et les principaux rhéomètres.

Géométrie d'écoulement	Vitesse de cisaillement maximum estimée (s^{-1})
Malaxeur à béton	10 -60
Camion toupie	10
Pompage	20 - 40
Coulage du béton	10
Tattersall two-point test (MKIII)	5
Rhéomètre BML	10
Rhéomètre BTRheom	15

Tableau I.1: Vitesses maximales appliquées au béton dans différentes géométries d'écoulement. Données tirées de [ROU, 06a]

A la sortie du malaxeur, le matériau est dans un état de défloculation ou de déstructuration maximal. Cependant, il faut garder à l'esprit qu'après un temps de repos du matériau, aucun rhéomètre n'est assez puissant pour le défloculer et l'amener au même état de déstructuration à la sortie du malaxeur à cause des limites des rhéomètres. En effet, la vitesse de cisaillement maximale subie par le matériau dans le rhéomètre est toujours inférieure à celle du malaxeur. Ce qui signifie que le comportement rhéologique mesuré immédiatement après le malaxage ne pourra jamais être obtenu de nouveau après un temps de repos du matériau dans le rhéomètre. Ainsi, l'état de référence idéal des matériaux cimentaires est celui obtenu

immédiatement après le malaxage. Cependant, pour effacer les artéfacts liés à l'introduction du matériau dans la coupe du rhéomètre ou viscosimètre, il est préférable d'utiliser un état de référence correspondant à une structuration suffisante. Cette dernière est obtenue en soumettant le matériau après sa mise en place dans la coupe de l'appareil à un cisaillement élevé permettant d'obtenir rapidement un état de déstructuration stable, suivi d'un repos pendant une durée donnée. Après chaque essai, le matériau est déstructuré de la même manière quelle que soit son histoire préalable, puis on le laisse se restructurer pendant la même période de temps.

I.1.6.4.2: Méthodes de caractérisation des comportements thixotropes

Il n'existe pas de méthode standard de caractérisation de la thixotropie. Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été utilisées.

L'expérience de base permettant d'étudier la déstructuration des matériaux thixotropes est la mesure de la contrainte de cisaillement en fonction du temps (Figure. I.9) lors de l'imposition d'une vitesse de cisaillement constante, l'échantillon étant complétement structuré au départ après un repos suffisant.

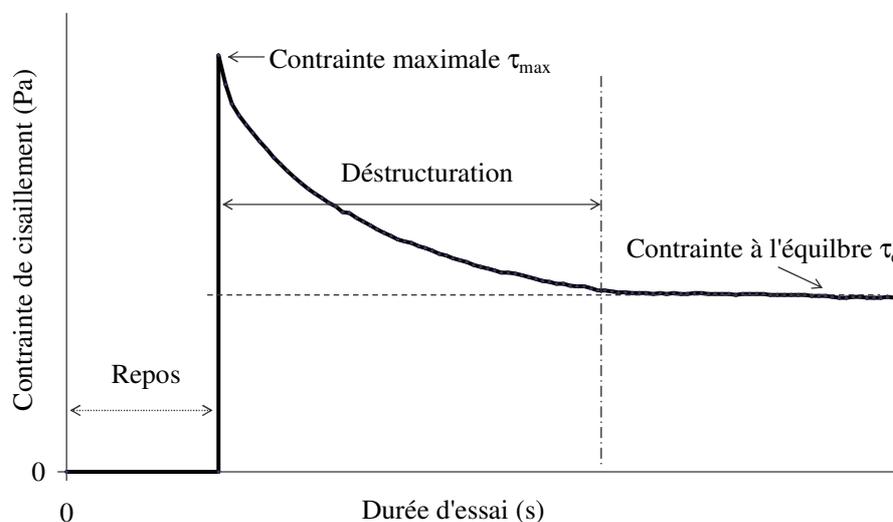


Figure I. 9: Déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante

L'évolution temporelle de la contrainte montre que la contrainte initialement nulle croît très rapidement pour atteindre une valeur maximale τ_{max} . Ensuite, elle décroît lentement vers une droite horizontale pour finalement atteindre une valeur constante τ_{ϵ} .

Cette montée quasi-instantanée de la contrainte à la valeur maximale indique qu'il faut fournir plus d'énergie au départ pour briser un certain nombre de liens préexistants (liens qui ne se reformeront pas en cours d'écoulement mais seulement au cours d'un repos ultérieur) [COU, 99]. La diminution lente de la contrainte est due à une déstructuration progressive du matériau qui se stabilise à long terme (régime permanent).

En cas de phénomènes perturbateurs (creusement, évaporation, fracturation, sédimentation, ...), la contrainte diminue lentement sans atteindre une valeur constante [COU, 99].

Certains auteurs [LAP, 79] ont trouvé que l'évolution de la contrainte en fonction du temps (t) entre τ_{\max} et $\tau_{\acute{e}}$ est une exponentielle décroissante du type :

$$\tau = \tau_{\acute{e}} + (\tau_{\max} - \tau_{\acute{e}}) e^{-Bt} \quad (\text{I.11})$$

Avec B une constante dépendant de la vitesse de cisaillement.

La thixotropie peut être caractérisée de manière simple par un indice I, définie par exemple par [LAP, 83]:

$$I = \frac{\tau_{\max} - \tau_{\acute{e}}}{\tau_{\acute{e}}} \quad (\text{I.12})$$

Plus l'indice est élevé, plus le matériau est thixotrope.

Une autre manière de caractériser la déstructuration est basée sur le protocole présenté sur la figure I.10 a.

Après un repos assez long, une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ est appliquée au matériau et maintenue constante pendant une certaine durée. Celui-ci se déstructure : la contrainte de cisaillement passe d'une valeur maximale $\tau_{1\max}$ à une valeur minimale τ_1 (Figure I.10 b).

Si la vitesse de cisaillement augmente de nouveau de $\dot{\gamma}_1$ à $\dot{\gamma}_2$, la contrainte augmente aussi de manière quasi instantanée de $\tau_{1\acute{e}}$ à une valeur maximale $\tau_{2\max}$ supérieure à $\tau_{1\max}$. Puis, la contrainte décroît progressivement vers une valeur constante $\tau_{2\acute{e}}$ supérieure à $\tau_{1\acute{e}}$ quand $\dot{\gamma}_2$ est maintenue constante : le matériau se déstructure.

Pour certains matériaux évolutifs tels que les pâtes de ciment, les mortiers, les bétons, l'équilibre des contraintes ne peut être atteint (temps d'équilibre des contraintes très long)

sans changement de l'état du matériau (perte de fluidité). Pour des temps de cisaillement (t) petits par rapport aux temps d'équilibre (figure I.10), les contraintes de cisaillement finale τ_m (τ_{1m} , τ_{2m}) sont comprises entre τ_{\max} ($\tau_{1\max}$, $\tau_{2\max}$) et τ_ϵ ($\tau_{1\epsilon}$, $\tau_{2\epsilon}$).

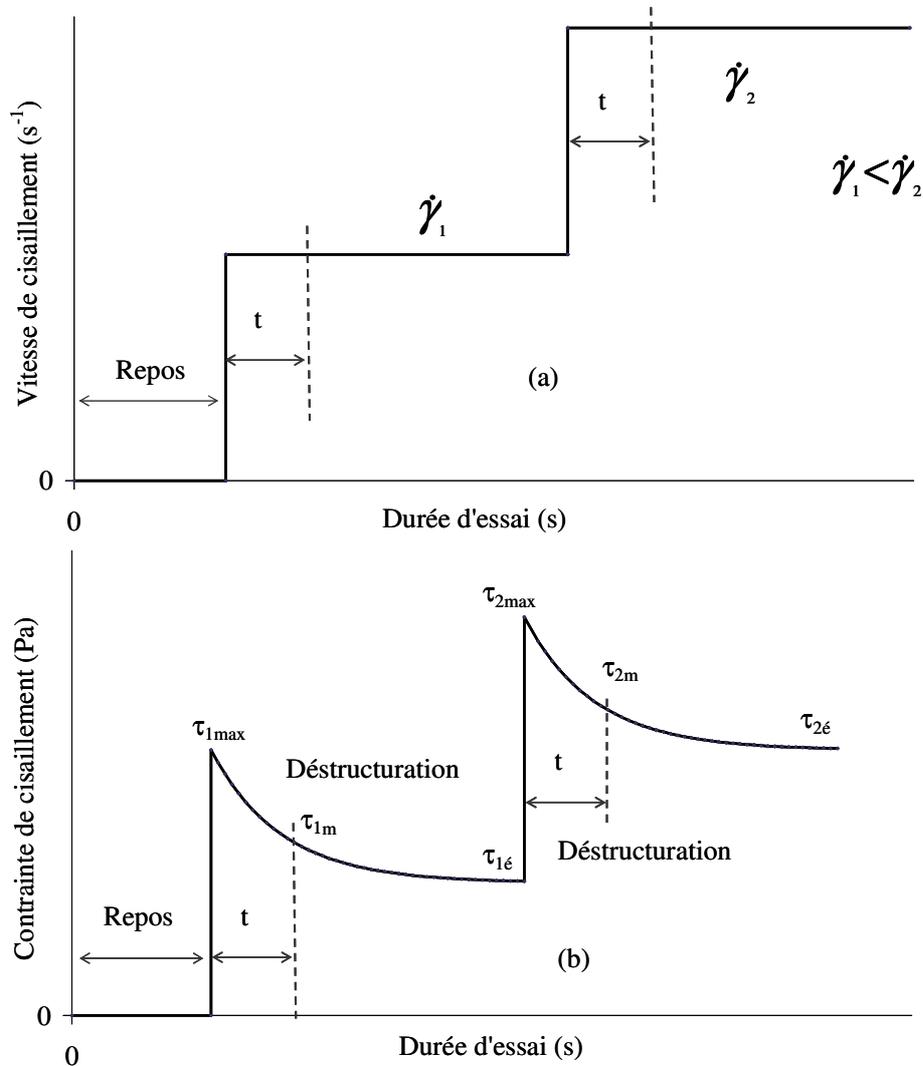


Figure I. 10: a) deux paliers de vitesse croissants, b) variation temporelle de la contrainte correspondant à chaque palier de vitesse

Le comportement thixotrope peut être caractérisé par l'étude de sa capacité à se restructurer. L'un des protocoles utilisés est présenté sur la figure I.11 a.

Le matériau au repos est soumis brusquement à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ maintenue constante pendant un temps suffisamment long. Puis la vitesse de cisaillement diminue instantanément à une valeur $\dot{\gamma}_2$ plus petite (Figure I.11 a).

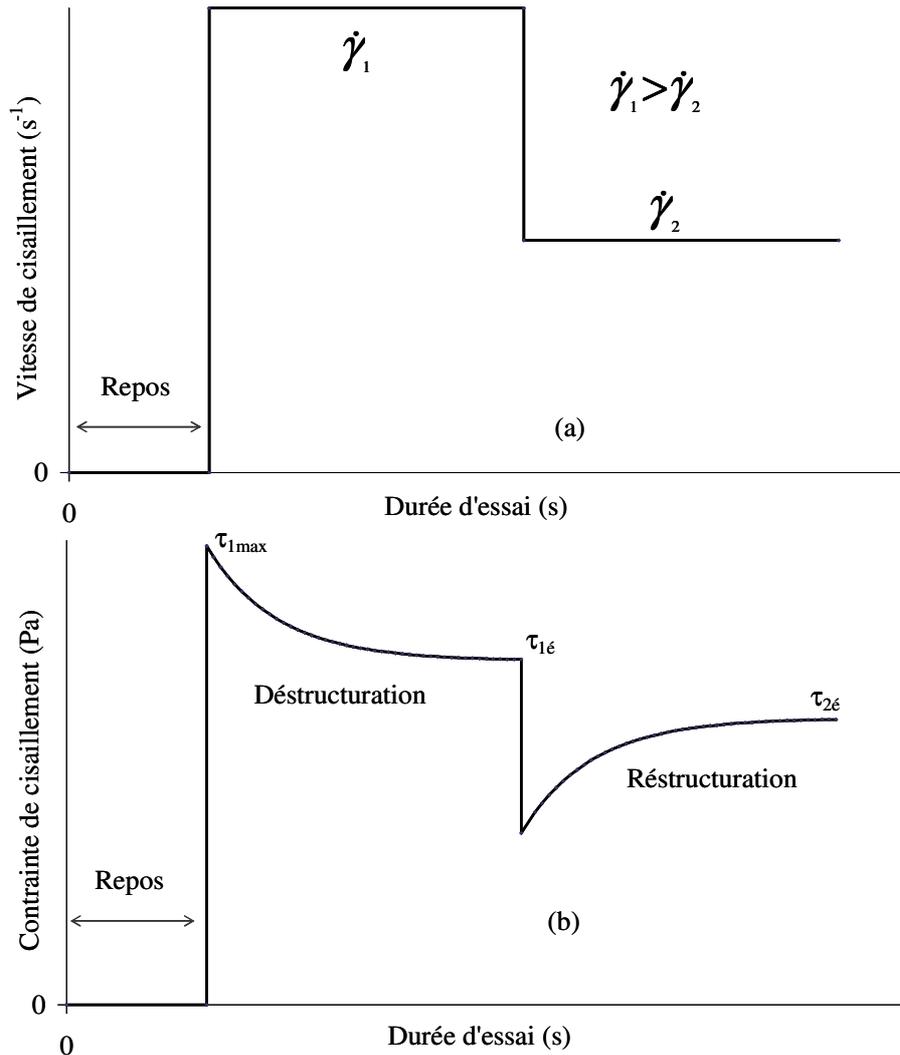


Figure I. 11: a) paliers de vitesse décroissants (temps long), b) évolution temporelle de la contrainte de cisaillement après déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante

L'augmentation de la vitesse de cisaillement déstructure le matériau : la contrainte diminue d'une valeur maximale τ_{1max} à une valeur d'équilibre $\tau_{1\epsilon}$ (Figure I.11 b).

Quand la vitesse de cisaillement diminue de $\dot{\gamma}_1$ à $\dot{\gamma}_2$, la contrainte chute instantanément à une valeur plus petite que $\tau_{1\epsilon}$. Puis la contrainte croît à une valeur d'équilibre $\tau_{2\epsilon}$ plus petite que $\tau_{1\epsilon}$ quand la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_2$ est maintenue constante. La suspension se restructure au cours du temps et regagne progressivement sa structure d'origine.

Si maintenant, la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$ (Figure I.12a) est appliquée pendant un temps (t) court comparé au temps de relaxation de la suspension, cette dernière n'a pas le temps de se déstructurer suffisamment pour atteindre le niveau de déstructuration correspondant à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_1$: la contrainte de cisaillement finale τ_{1f} (Figure I.12b) est supérieure à la contrainte à l'équilibre τ_{1e} (Figure I.11b).

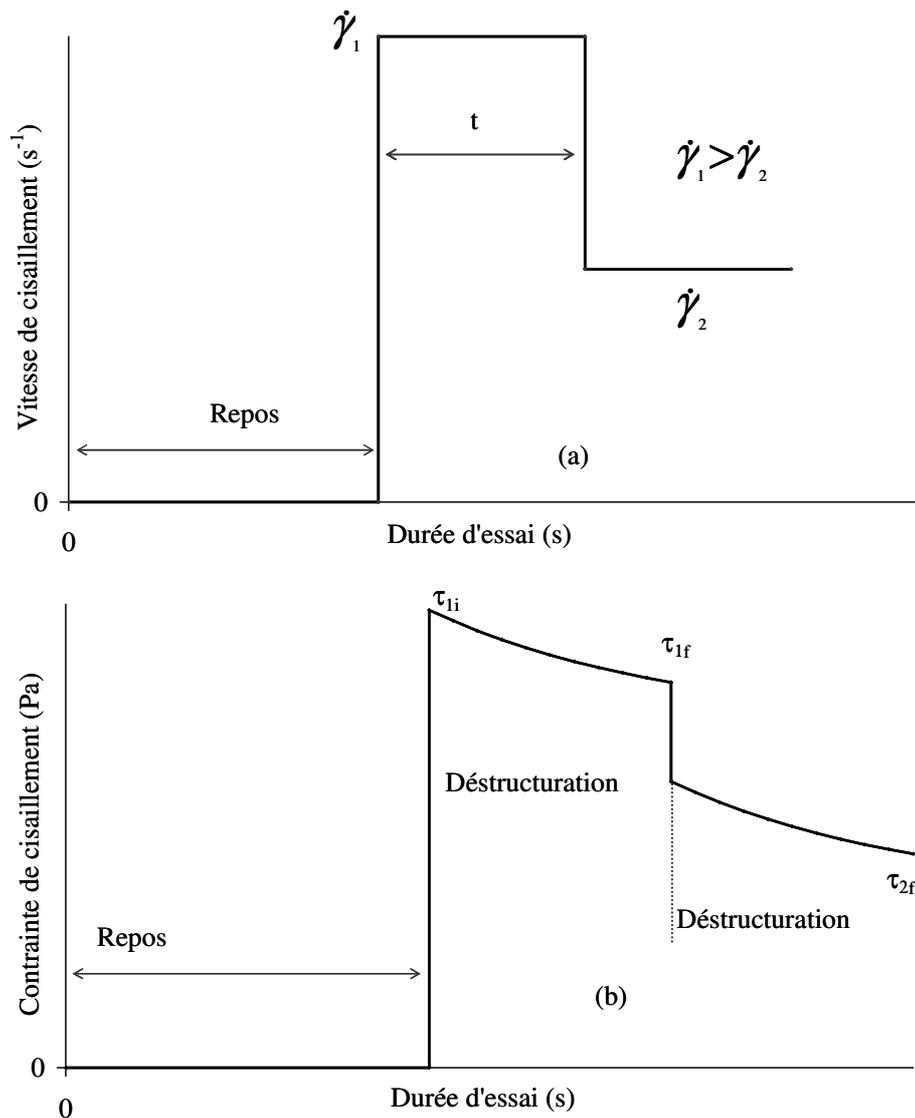


Figure I. 12: a) paliers de vitesse décroissants (temps court), b) évolution temporelle de la contrainte de cisaillement après déstructuration sous une vitesse de cisaillement constante

Quand la vitesse de cisaillement diminue de $\dot{\gamma}_2$ à $\dot{\gamma}_1$, la contrainte chute instantanément (effet visqueux), puis, elle continue à diminuer progressivement quand la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_2$

est maintenue constante (Figure I.12b). En effet, la suspension sous $\dot{\gamma}_1$ n'a pas eu suffisamment de temps pour se détruire (temps de cisaillement court par rapport aux temps de relaxation du matériau) et continue par conséquent à se détruire sous $\dot{\gamma}_2$: la contrainte de cisaillement finale τ_{2f} sous $\dot{\gamma}_2$ pendant le temps t est comprise entre τ_{1f} et τ_{2e} (contrainte à l'équilibre sous $\dot{\gamma}_2$). Ces phénomènes ont été observés par Geiker et al [GEI, 02] dans les bétons autoplaçants.

Un autre protocole de caractérisation de la restructuration est présenté sur la figure I.13 a.

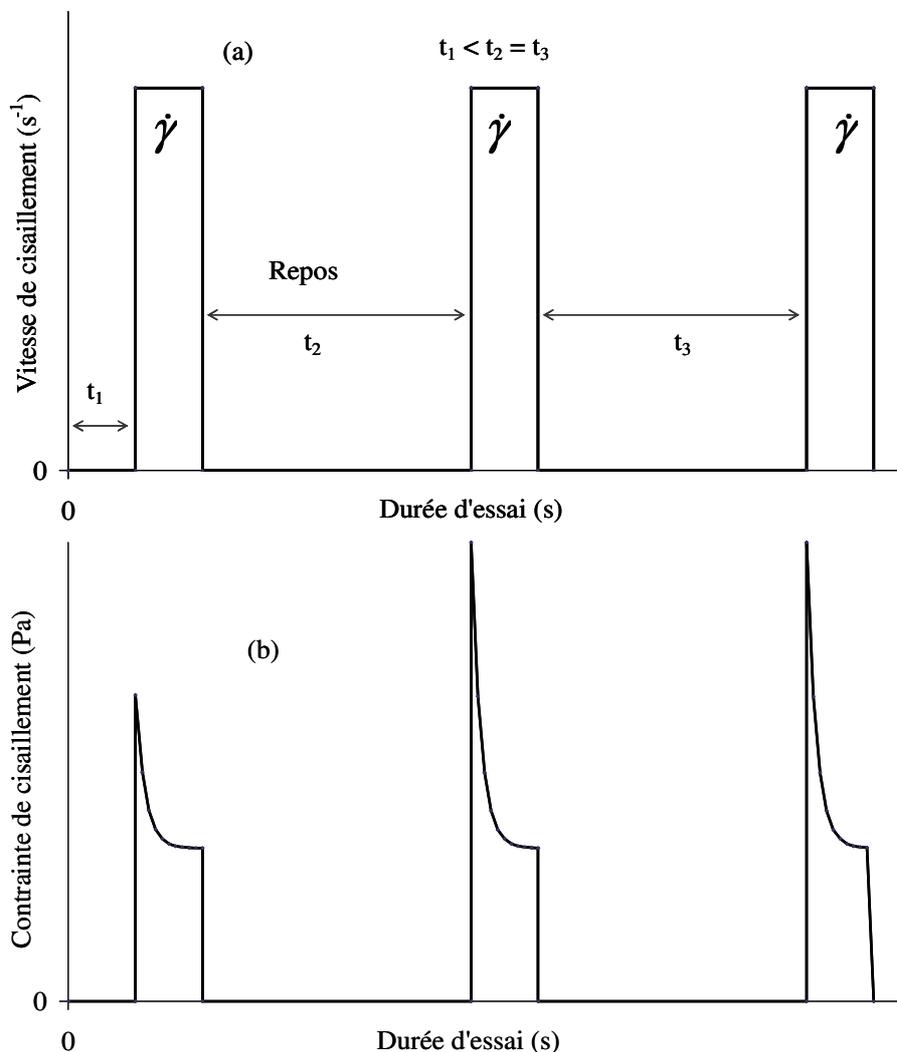


Figure I. 12: a) paliers de vitesse constants après différents temps de repos, b) évolution temporelle de la contrainte après temps de repos

La figure I.13 b montre les variations de la contrainte pour une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ constante à différents temps de repos. Cette évolution de la contrainte indique que plus le temps de repos est long, et plus grande est la contrainte maximale mesurée après l'application de la vitesse de cisaillement. La thixotropie étant d'origine structurelle, la structure du matériau évolue avec le temps de repos. Cette structure formée va augmenter le niveau du seuil de cisaillement de la suspension. Quand le temps de repos est court, le matériau n'a pas suffisamment de temps pour se restructurer d'où une valeur de la contrainte maximale faible. L'évolution des contraintes maximales obtenues après différents temps de repos est alors représentative de la cinétique de structuration du matériau au repos et donc de la thixotropie. Quel que soit le temps de repos, les contraintes atteintes à l'équilibre ont la même valeur.

La figure I.14 montre l'évolution de $\Delta\tau$ (la différence de contrainte entre les valeurs maximale et à l'équilibre pour chaque temps de repos) en fonction du temps de repos.

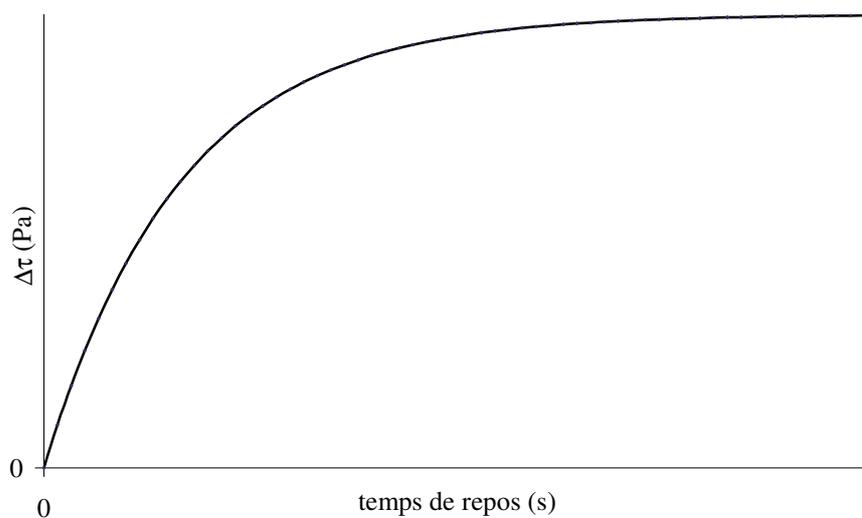


Figure I. 13: Variation de la différence des contraintes maximale et à l'équilibre $\Delta\tau$ en fonction du temps de repos.

Un protocole combinant à la fois la déstructuration, la restructuration et la réversibilité est présenté sur la figure I.15.

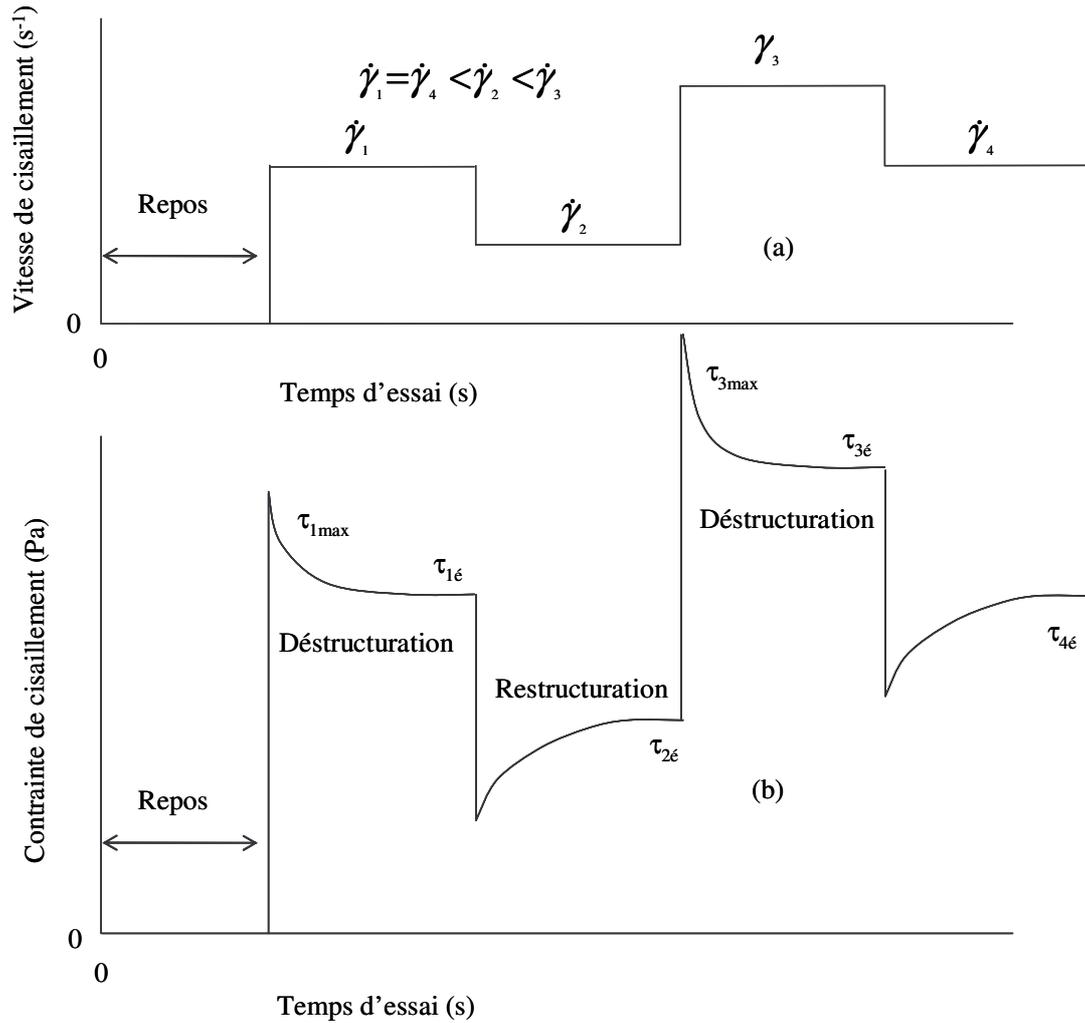


Figure I. 14: a) différents paliers de vitesse, b) variation temporelle de la contrainte pour chaque palier

Ce protocole est d'un très grand intérêt puisqu'il permet en un seul essai d'étudier la déstructuration, la restructuration et de vérifier que le matériau n'a pas vieilli au cours du temps. En effet, la microstructure des matériaux évolutifs tels que les matériaux cimentaires évolue au cours du temps. Aussi, il est important de vérifier que les contraintes à l'équilibre obtenues pour une même vitesse de cisaillement après différents temps sont égales.

1.1.6.4.3: Quantification de la thixotropie

Les méthodes de quantification de la thixotropie sont généralement basées sur des expériences rhéologiques effectuées en soumettant le matériau à des boucles d'hystérésis, à une rampe croissante ou décroissante de vitesse de cisaillement, à des vitesses de cisaillement constantes. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients selon le matériau étudié.

• Palier de vitesse de cisaillement

Certains auteurs [LAP, 79], [LAP, 83], [PAP, 88], [ASS, 03], [ASS, 04] quantifient la thixotropie par l'aire A_b comprise entre les courbes des contraintes τ_{\max} et τ_e en soumettant le matériau à des paliers de vitesses de cisaillement. τ_{\max} et τ_e sont les contraintes maximale et à l'équilibre pour chaque vitesse de cisaillement (Figure. I.9). Cette surface correspond à l'amplitude des modifications structurales. Elle représente la puissance volumique ou énergie fournie par unité de temps et de volume au matériau pour le déstructurer et le faire passer de l'état initial (état structuré) à l'état d'équilibre (état déstructuré).

Avantages du protocole :

- obtention de τ_{\max} , donc de la capacité du matériau à se restructurer au repos,
- obtention de τ_e , donc du niveau de déstructuration (état d'équilibre) obtenu pour un palier de vitesse de cisaillement donnée.
- obtention de l'indice A_b , par conséquent de la puissance volumique pour casser les liens entre particules et passer de l'état structuré à l'état déstructuré.

Inconvénients du protocole :

- ce protocole peut requérir beaucoup de temps. En effet, pour obtenir la viscosité plastique, le seuil de cisaillement ou l'indice de thixotropie A_b , il faut au minimum quatre vitesses de cisaillement,
- il peut poser des problèmes dans le cas des matériaux évolutifs tels que les matériaux cimentaires (pâte de ciment, mortier, béton, ...) si les différents paliers de vitesse de cisaillement sont appliqués à un même échantillon, puisque la structure du matériau évolue de manière irréversible au cours du temps. Une interférence entre la thixotropie (phénomène réversible) et les phénomènes irréversibles (phénomène d'hydratation du ciment, vieillissement, ...) peut se produire pour de longues durées d'essais. Les résultats obtenus sur les pâtes de ciment par certains auteurs Otsubo [OTS, 80], Lapasin [LAP, 83], Papo [PAP, 88] ont montré que pour un palier de vitesse de cisaillement, la courbe de contrainte en fonction du temps diminue jusqu'à un minimum, puis augmente à cause de l'établissement de nouvelles liaisons dues au phénomène d'hydratation du ciment au cours du temps,
- si chaque essai requiert un nouvel échantillon, la dispersion des résultats peut être importante. En outre, le volume de béton testé est élevé dans le cas des rhéomètres à béton (BML, IBB,...),

- les mesures de la contrainte pour des temps courts dépendent fortement de la sensibilité de l'appareil. Par conséquent, pour des vitesses de cisaillement très lentes, la probabilité d'avoir une interférence entre la contrainte mesurée et les effets d'inertie de l'appareil et/ou du fluide augmente.

• **Rampe croissante ou décroissante de paliers de vitesse de cisaillement**

La thixotropie peut être aussi évaluée par l'aire A_b comprise entre les rhéogrammes ($\tau_{\max} = f(\dot{\gamma})$ et $\tau_e = f(\dot{\gamma})$) réalisés en rampes de paliers de vitesses croissantes (Figure I.10 a) ou décroissantes (Figure. I.11 a) [LAP, 83]. τ_{\max} et τ_e sont les contraintes maximale et à l'équilibre déterminées pour chaque vitesse de cisaillement (Figure I.10 b) et (Figure I.11 b).

Rampe de paliers de vitesse décroissants

Avantages du protocole :

- obtention des contraintes maximale et à l'équilibre pour chaque vitesse de cisaillement,
- étude de la capacité de restructuration du matériau,
- obtention de l'énergie de restructuration,
- plus pratique : l'échantillon est testé en une seule fois sur toute la gamme de vitesses. Le problème des dispersions de résultats dues à la multiplication des essais est évité,
- très adapté pour l'étude des matériaux évolutifs : il prend moins de temps que le protocole à palier de vitesse constant.

Inconvénients du protocole :

- Impossibilité d'avoir les lois de comportements si le temps sur les paliers n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre.
- la valeur de la contrainte maximale peut être entachée par des effets élastiques (dépassement de contrainte).

Rampe de paliers de vitesse croissants

Avantages du protocole :

- obtention de l'énergie de déstructuration du matériau,
- étude de la capacité de déstructuration des matériaux,

- plus pratique: l'échantillon est testé en une seule fois sur toute la gamme de vitesses. Le problème des dispersions de résultats dues à la multiplication des essais est évité,
- très adapté pour l'étude des matériaux évolutifs : il prend moins de temps que le protocole à palier de vitesse constante,
- obtention du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique si les temps sur les paliers sont suffisamment longs pour que l'équilibre soit atteint.

Inconvénients du protocole :

- impossibilité d'avoir les lois de comportements si le temps sur les paliers n'est pas suffisant pour atteindre l'équilibre,
- la valeur de la contrainte maximale peut être entachée par des effets élastiques (dépassement de contrainte),
- dans le cas des matériaux évolutifs, les phénomènes irréversibles peuvent se superposer à la thixotropie. Les études effectuées par Lapasin [LAP, 83] sur les pâtes de ciment en utilisant ce protocole ont montré que la valeur de la contrainte à l'équilibre à vitesse de cisaillement élevée est particulièrement grande. En effet, l'essai commence à une vitesse de cisaillement faible engendrant une faible déstructuration. A vitesse de cisaillement élevée, les processus d'hydratation ont le temps de se développer et de se superposer à la thixotropie.

• **Boucle d'hystérésis**

Le matériau dans un état de référence donné, est soumis à des rampes de vitesse de cisaillement croissantes et décroissantes de même durée. La vitesse de cisaillement varie de manière linéaire ou par palier. Les rhéogrammes correspondant aux vitesses de cisaillement croissantes et décroissantes ne se superposent pas. Ils forment une boucle d'hystérésis dont l'aire est l'indice de thixotropie.

Le protocole peut être modifié en laissant par exemple le matériau sous cisaillement maximal pendant un temps suffisamment long pour que les propriétés rhéologiques n'évoluent plus avant d'appliquer la rampe de vitesse décroissante. Cette méthode a été utilisée par Ferron et al [FER, 07] pour étudier la restructuration des pâtes de ciment. La pâte est soumise à des rampes linéaires croissante et décroissante de vitesse de cisaillement. A la fin de la rampe croissante, la pâte est laissée sous cisaillement maximal $\dot{\gamma}_{\max}$ jusqu'à ce que les propriétés rhéologiques n'évoluent plus avant d'être soumise à la rampe décroissante. Le rhéogramme

correspondant à la rampe décroissante est la courbe d'équilibre ou courbe de référence présentée sur la Figure I.16.

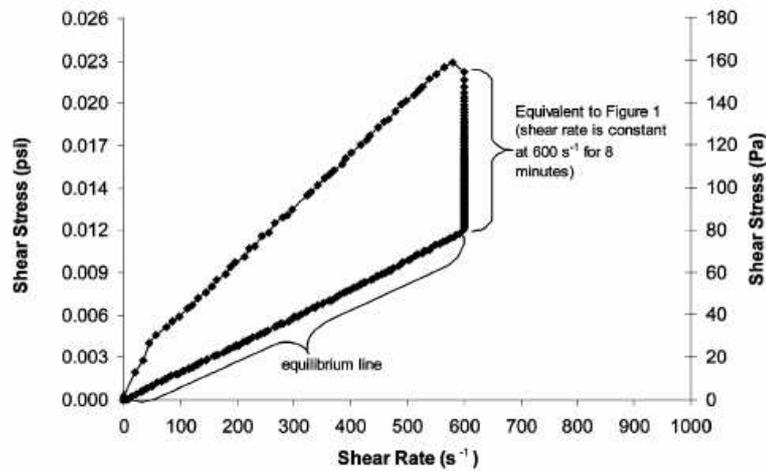


Figure I. 15: Détermination de la courbe de référence [FER, 07]

La restructuration du matériau est étudiée après chaque temps de repos (t_{rest}) en soumettant la pâte à des rampes linéaires croissante et décroissante de vitesse de cisaillement de 0 à $\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_1$ étant inférieure à $\dot{\gamma}_{max}$. L'aire comprise entre le rhéogramme des vitesses de cisaillement croissantes et la courbe de référence est l'énergie spécifique de restructuration (SRE) illustrée sur la figure I.17.

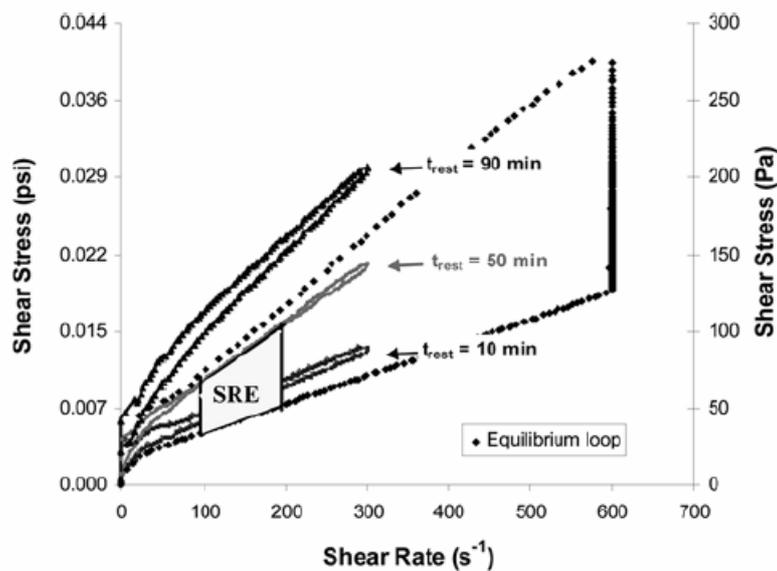


Figure I. 16: Détermination de l'énergie spécifique de restructuration (SRE) [FER, 07]

Avantages du protocole:

- état d'équilibre généralement obtenu dans la partie descendante des vitesses de cisaillement. Par conséquent, les lois de comportement peuvent être déterminées dans la partie descente des vitesses de cisaillement,
- détermination de l'indice de thixotropie,
- détermination de l'énergie de restructuration,
- estimation de la vitesse de restructuration,
- bonne base de comparaison de la capacité de restructuration de divers matériaux par l'intermédiaire de l'énergie de restructuration,
- bon moyen d'évaluation rapide de la restructuration initiale et de sa variation dans le temps.

Inconvénients du protocole:

- Comme l'a bien souligné Quemada [QUE, 06], les courbes d'hystérésis de contraintes correspondant à des rampes continues de vitesse de cisaillement ne sont pas les meilleures méthodes pour caractériser la thixotropie car la structure du matériau change dans le temps et en fonction de la sollicitation. Il est préférable de mesurer l'évolution de la structure sous une vitesse de cisaillement constante,
- mélange de la déstructuration et de la restructuration,
- par rapport aux autres protocoles précités, l'indice de thixotropie est très sensible aux conditions d'essais.

I.1.7: Conclusion

La thixotropie des suspensions en général a été présentée. Il ressort de cette étude bibliographique qu'il n'existe pas de méthode standard de caractérisation de la thixotropie. Les différentes méthodes sont généralement basées sur des vitesses de cisaillement croissantes et décroissantes (boucle d'hystérésis), des vitesses de cisaillement constantes, des rampes croissantes ou décroissantes de vitesse de cisaillement. Dans ces méthodes, la thixotropie est quantifiée par l'aire entre les contraintes maximale τ_{\max} et à l'équilibre τ_e ou de la boucle d'hystérésis.

I.2: Thixotropie des matériaux cimentaires

Le phénomène de thixotropie des matériaux cimentaires (pâte, mortier, béton) ne provient pas du squelette granulaire inerte mais de la pâte de ciment [ROU, 06b]. Il est dû aux processus de coagulation, dispersion et recoagulation des particules de ciment sous l'effet de l'énergie potentielle totale d'interaction des forces attractives de Van der Waals, des forces répulsives électrostatiques et stériques [WAL, 05].

Dans cette étude, la pâte de ciment est considérée comme une suspension des particules de ciment dans l'eau à laquelle peuvent être ajoutés des superplastifiants, des agents de viscosité et des additions. Ces dernières comprennent les fumées de silice, les cendres volantes, les fillers, les laitiers de haut fourneau, etc. Par conséquent, la thixotropie sera interprétée comme résultant des phénomènes de floculation, dispersion et refloculation de la microstructure décrite au paragraphe I.1.6.3.

Dans cette partie, l'accent sera mis sur les effets du temps, de la quantité de liant, des adjuvants (superplastifiants, agents de viscosité) et de la température sur le degré de thixotropie des matériaux cimentaires.

I.2.1: Effets du temps

Les matériaux cimentaires sont des systèmes réactifs. C'est leur caractère évolutif qui rend difficile l'étude de la thixotropie.

Dès que le ciment et l'eau entrent en contact, apparaissent les réactions d'hydratation. Celles-ci reposent sur des mécanismes complexes, résumées de manière simplifiée en trois étapes, et qui agissent simultanément: dissolution des constituants, formation d'une solution sursaturée, précipitation des hydrates. Les hydrates sont les produits insolubles d'hydratation du ciment.

Le processus d'hydratation du ciment est divisé en cinq phases :

- période pré-dormante ou réactions initiales de courte durée et très exothermique
- période dormante
- accélération de la réaction
- ralentissement de la réaction
- réactions finales très lentes

La rhéologie du béton est étudiée essentiellement pendant la phase dormante. Cette dernière est marquée par une inertie thermique liée à un ralentissement de la dissolution des constituants du ciment. Même si les réactions d'hydratation sont ralenties au cours de cette période, diverses réactions prennent toujours place et conduisent à une augmentation lente de la viscosité. C'est pourquoi le facteur temps doit être pris en compte lors de l'étude de la rhéologie des matériaux cimentaires. En effet, la poudre de ciment anhydre est constituée de particules individuelles et de floccs formés de paires ou de groupes de particules. La formation des floccs est causée par des forces d'attractions électriques et de Van der Waals. Ainsi, en contact avec l'eau, une membrane gélatineuse de sulfate de calcium hydraté (étringite) se forme autour des floccs. La résistance de cette membrane dépend de son épaisseur et de la géométrie du contact. La figure I.18 décrit les différentes étapes de formation, de déstructuration et de reformation de la membrane gélatineuse.

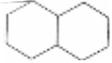
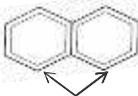
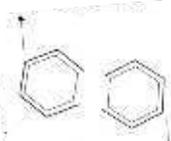
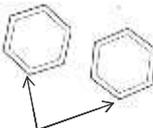
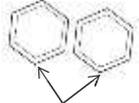
1- Poudre de ciment anhydre	2- Poudre de ciment dans l'eau
 Flocc de ciment (particules en contact)	 Formation d'une membrane gélatineuse d'hydrate autour des grains
3- Pendant le cisaillement	4- Pendant le cisaillement
 Rupture de la membrane et séparation des particules	 Formation d'une membrane autour de chaque grain
5- Repos	
 Position d'équilibre des grains de ciment munis de leur membrane gélatineuse	

Figure I. 17: Déstructuration de la pâte de ciment sous cisaillement [TAT, 03]

Durant un cisaillement suffisant, la membrane gélatineuse entourant les floccs est progressivement détruite. La destruction des liens conduit à la libération des particules et à

leur séparation. Un plus grand nombre de petites particules est présent dans la solution: la viscosité apparente diminue en fonction du cisaillement.

Les parties anhydres, protégées avant la rupture de la membrane, entrent en contact avec la solution et poursuivent leur hydratation. A la cessation du cisaillement, à cause de ces processus d'hydratation, les particules séparées, entourées de leur couche d'hydrates, ne peuvent plus reformer un floc identique à l'initial. Ce qui conduit certains auteurs parmi lesquels Lapasin [LAP, 83], Tattersall [TAT, 83] à considérer la pâte de ciment comme un matériau partiellement thixotrope. A cause des processus d'hydratation, la quantité d'hydrates formés augmente dans le temps : le seuil et la viscosité augmentent.

En plus des phénomènes d'hydratation, la viscosité et le seuil de cisaillement peuvent varier également au cours du temps sous l'effet par exemple d'une incompatibilité ciment-superplastifiant, d'une absorption d'eau ou d'une ségrégation.

Il faut cependant noter que les pâtes de ciment sont beaucoup plus sensibles à la déstructuration irréversible et aux processus d'hydratation que les bétons.

Il est donc primordial de dissocier la thixotropie, phénomène réversible d'une évolution irréversible du matériau due à ses propriétés chimiques [OTS, 80], [BAN 81].

Les mécanismes engendrant la thixotropie étant d'origine colloïdale, tout paramètre de composition (nature et dosage des constituants) susceptible de modifier les barrières d'énergie contre la coagulation ou la dispersion aura un impact important sur la thixotropie.

I.2.2: Effets de la quantité totale de liant

Une augmentation de la quantité de liant (ciment et addition minérale) augmente la concentration volumique [CYR, 99], ce qui rapproche les particules les unes des autres, et donc multiplie le nombre de points de contact entre elles. Celles-ci forment alors un réseau tridimensionnel où les forces colloïdales sont considérables : la cohésion du mélange augmente. La barrière d'énergie contre la dispersion se réduit, la floculation augmente et accroît la thixotropie.

I.2.3: Effets de la finesse des liants

La diminution de la taille des particules augmente la finesse. Une augmentation de la finesse des particules augmente les forces Browniennes et colloïdales et la thixotropie augmente

[LAP, 79], [LAP, 83], [ASS, 03], [BIL, 06]. Le seuil de cisaillement et la viscosité plastique augmentent quand la finesse du mélange augmente [BIL, 97].

I.2.4: Effets d'une augmentation du dosage en eau

Une augmentation du dosage en eau à concentration en liant constante augmente la distance entre particules. Le seuil de cisaillement lié à la friction entre particules et la viscosité plastique liée à la concentration en solide diminuent [TAT, 83]. La barrière d'énergie contre la coagulation augmente et la thixotropie diminue.

I.2.5: Effets des adjuvants

Les adjuvants (nature et dosage) modifient les interactions colloïdales par effets électrostatique et stérique. Cependant leur effet sur la thixotropie est difficile à prévoir à cause des interactions physiques et chimiques entre les différents constituants du mélange [FLA, 04], [PHA, 06b].

- Les superplastifiants ont généralement tendance à réduire la thixotropie [FER, 06]. En effet, comme décrit au paragraphe I.1.5, ils ont pour rôle principal de contrer le phénomène naturel de floculation et d'agglomération des particules en augmentant la barrière d'énergie potentielle contre la coagulation. Ils s'adsorbent sur les particules de ciment et forment autour d'elles une mince couche qui modifie les propriétés de surface. Cette couche crée des forces de répulsion empêchant un contact étroit entre les surfaces des particules. Par conséquent, la thixotropie diminue.

- Les accélérateurs et les retardateurs de prise respectivement augmentent et diminuent la thixotropie [ASS, 03]. La différence entre un retardateur et un accélérateur de prise est le fait que le dernier accélère la formation des hydrates. Ce qui augmente la cohésion du milieu.

I.2.6: Effets des agents de viscosité ou rétenteurs d'eau

Une augmentation du dosage en agent de cohésion augmente la thixotropie des mélanges [BIL, 97], [KHA, 98], [GHE, 02], [ASS, 03], [PHA, 06a], [SON, 06]. Cette propriété permet d'augmenter la cohésion et la stabilité des matrices cimentaires [KHA, 98]. Cela permet d'améliorer les propriétés rhéologiques des bétons (déformabilité, cheminement dans les coffrages,...) ainsi que la résistance au ressuage et à la ségrégation. En effet, les molécules

contenues dans les agents de cohésion sont généralement des produits épaississants ou gélifiants qui vont modifier à l'état frais la structure de l'eau présente entre les grains de ciment après le gâchage, appelée eau interstitielle. Les agents de cohésion vont stabiliser cette dernière en la rendant plus visqueuse, plus collante, empêchant ainsi toute ségrégation. Parfois, les agents de cohésion jouent le rôle de ponts entre les grains lorsqu'il existe une bonne affinité entre eux et les grains de ciment ou les fines des granulats. Ce qui conduit à la formation d'un réseau entre les différentes particules : le système est alors stabilisé par la présence de ce réseau.

Les agents de cohésion vendus sur le marché [KAW, 87], [KHA, 97], [KHA, 98] sous forme liquide ou de poudre sont de deux types : minéral ou organique. Leur mode d'action dépend du type et de la concentration du polymère utilisé.

Les agents minéraux sont des particules nanométriques. Elles sont fortement soumises aux forces Browniennes et colloïdales, ce qui génère un comportement fortement thixotrope.

Khayat [KHA, 98] distingue trois mécanismes d'action dans le cas des gommes welan et des dérivées cellulosiques : adsorption d'eau, association de chaînes, chevauchement de chaînes.

⇒ Adsorption d'eau

Les longues chaînes de polymères adsorbent et fixent des films de molécules d'eau interstitielle sur leur surface tout en se déployant dans tout le mélange. Cette fixation d'eau induit un gonflement du polymère, augmente la viscosité de l'eau et par conséquent celle du mélange.

⇒ Association de chaînes de polymères

Les chaînes de polymères proches les unes des autres développent des forces d'attraction (forces de Van der Waals et des ponts d'hydrogène) jusqu'à bloquer le mouvement d'eau libre, conduisant ainsi à la gélification de la suspension : le seuil de cisaillement et la viscosité plastique augmentent, la fluidité diminue.

⇒ Chevauchement de chaînes

Quand la concentration en polymères est élevée, les chaînes de ces derniers se chevauchent, s'entrelacent et s'enchevêtrent, provoquant une augmentation de la viscosité. Ce chevauchement donne à la solution un comportement thixotrope. Ainsi, au repos ou à faibles vitesses de cisaillement, les longues chaînes moléculaires forment un réseau : la viscosité

augmente contribuant à la cohésion et à la stabilité du mélange (augmentation de la résistance au ressuage, à la ségrégation, à la sédimentation,...) (Figure. I.19).

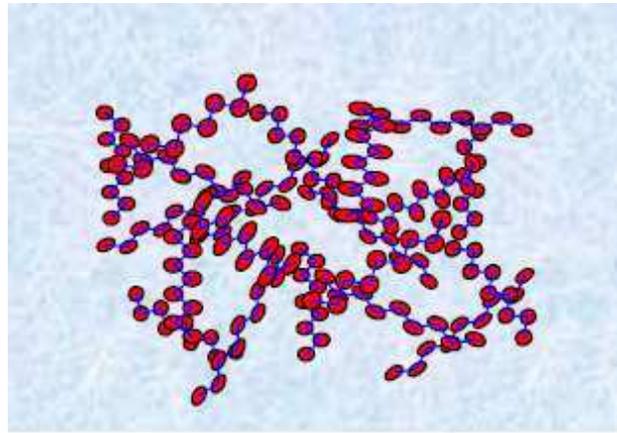


Figure I. 18: Réseau formé par les longues chaînes moléculaires en régime statique

En régime dynamique à vitesse de cisaillement élevée, l'enchevêtrement est disloqué (Fig. I.20): le milieu se déstructure. Les longues chaînes de polymère s'orientent dans la direction de l'écoulement, provoquant une diminution des collisions interparticulaires et une meilleure déformabilité du béton : la viscosité apparente du béton diminue contribuant à un meilleur écoulement. Par conséquent, l'effet des agents de cohésion sur la viscosité dépend beaucoup du régime d'écoulement (comportement thixotrope).

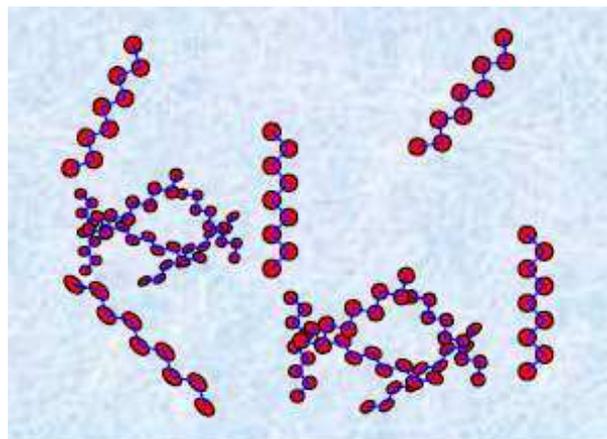


Figure I. 20: Destruction du réseau en régime dynamique

I.2.7: Effets de la température

Les mécanismes de dispersion des molécules de superplastifiant et le mouvement Brownien dépendent fortement de la température. Cependant très peu d'études ont été faites sur les effets de la température sur la thixotropie. Habituellement la température diminue la viscosité des liquides. Dans le cas spécifique des matériaux cimentaires adjuvantés, la température agit sur la fluidité ou la thixotropie suivant deux effets opposés [JOL, 97]:

- une augmentation de la température accélère la vitesse de formation des hydrates. Cette croissance des hydrates diminue la fluidité du mélange. En effet, l'enchevêtrement des hydrates formés et la forme très irrégulière de la couche superficielle hydratée des grains de ciment conduit à la formation des microstructures incassables par la puissance du malaxeur. Ce sont des microstructures ou liens irréversibles ou permanents.

- une augmentation de la température accélère également l'adsorption des superplastifiants sur les grains de ciment [JOL, 97] et la fluidité augmente. Les surfaces des particules sont éloignées les unes des autres et la thixotropie diminue.

A court terme, le dernier effet est prédominant alors qu'à long terme c'est le premier effet qui est déterminant.

Ainsi, pour les matériaux cimentaires sans adjuvants, le seuil de cisaillement et la viscosité augmentent [MUR, 92]. Pour les bétons faiblement adjuvantés, une augmentation de la température augmente le seuil de cisaillement et diminue la viscosité plastique [GOL, 03].

Cependant, le deuxième effet est dominant pour des températures inférieures à 21°C. En effet, la formation des hydrates est modérée à ces températures. Pour les températures inférieures à 21°C, la dispersion est d'autant meilleure que la température augmente: le seuil de cisaillement et la thixotropie diminuent.

Pour les températures supérieures à 21°C, c'est le premier effet qui est dominant. La dispersion diminue : le seuil et la viscosité plastique augmente. Zhuguo et al [ZHU, 04] ont montré que le seuil de cisaillement d'un béton très fluide présente un minimum à 21°C.

En général, la thixotropie diminue quand la température augmente [FER, 06].

I.2.8: Conclusion

Un grand nombre de facteurs (temps, quantité de liant, dosages et type d'adjuvants, température,...) peuvent agir sur le degré de thixotropie des matériaux cimentaires. A ces facteurs s'ajoutent le protocole et l'appareil de mesure. En effet, plusieurs résultats obtenus

sur la rhéologie des pâtes de ciment ne peuvent être comparés à cause des conditions de malaxage, de la configuration de l'appareil et de la procédure expérimentale différente d'un chercheur à l'autre [LAP, 83], [CHA, 98].

Aussi, est-il important de bien choisir l'appareil et le protocole expérimental adaptés à la mesure de chaque grandeur. Cela est d'autant vrai lorsqu'il s'agit d'étudier la rhéologie des matériaux et particulièrement la thixotropie. Phénomène transitoire, la thixotropie ne peut être appréhendée par les essais empiriques de caractérisation des matériaux cimentaires.

Les grandeurs rhéologiques (thixotropie, seuil de cisaillement et viscosité plastique) des matériaux cimentaires (pâte, mortier et béton) sont déterminés grâce aux rhéogrammes obtenus à l'aide de rhéomètres et viscosimètres. Ces appareils feront l'objet de la partie qui va suivre.

I.3: Appareils de mesures rhéologiques

I.3.1: Introduction

Différents types d'appareils de mesures rhéologiques existent sur le marché [HU, 95], [COU, 99], [COU, 00]. Les plus utilisés dans le cas des matériaux cimentaires sont des rhéomètres et viscosimètres coaxiaux à géométrie rotative. La géométrie rotative est constituée de deux surfaces solides coaxiales animées de vitesses de rotation différentes autour de leur axe. Généralement, une seule des surfaces est mobile. Son principe de fonctionnement consiste à obliger le fluide à s'écouler dans l'espace annulaire ou entrefer compris entre les deux surfaces en appliquant à l'une des surfaces un couple Γ ou une vitesse de rotation Ω constants et à mesurer respectivement une vitesse de rotation Ω ou un couple Γ . La variation de Ω ou de Γ permet d'obtenir plusieurs points et ainsi de déterminer les courbes d'écoulement. La connaissance de Ω et de Γ permet d'accéder à la vitesse de cisaillement et à la contrainte de cisaillement moyennant un certain nombre de critères :

- l'écoulement du fluide est homogène, laminaire (les couches de fluide glissent les unes sur les autres sans brassage de matière) et permanent.
- Le fluide en contact avec la surface solide a la même vitesse que celle-ci, c'est-à-dire qu'il y adhère parfaitement. Ce qui implique une vitesse de glissement nulle entre la paroi et le fluide. Ce critère est appelé condition de non glissement à la paroi.
- la distance e entre les deux surfaces solides doit être suffisamment petite, comparée au rayon de la surface intérieure, et grande, comparée à la dimension maximale des grosses particules.

En effet, la présence de grosses particules peut conduire à des coincements, un ou plusieurs grains formant une sorte de pont plus ou moins rigide dont la conséquence est un saut de couple mesuré à vitesse donnée. Pour minimiser cet effet, e doit être au minimum égal à 5 fois le diamètre maximal (D_{\max}) des plus grosses particules ($e = 5 D_{\max}$) [DEL, 93].

Les outils rotatifs les plus connus sont la géométrie cône-plan, plan-plan et cylindres coaxiaux. Une description détaillée de ces géométries et les principaux phénomènes perturbateurs rencontrés lors des essais rhéométriques sont décrits par Coussot [COU, 99].

Un problème rencontré dans toutes les géométries rotatives est le non parfait alignement de l'arbre du mobile par rapport à l'axe de rotation. Ce défaut engendre une instabilité de la mesure du couple.

La condition ($e = 5 D_{\max}$) ne pose pas de problèmes dans le cas des suspensions de particules très fines comme celles des pâtes de ciment. Aussi, une gamme importante d'appareils a été développée pour les pâtes de ciment [BAR, 82] : Bombed, Agfa, Merril-Brookfield, Polarad, Stormer, Fann. A ces appareils peuvent s'ajouter toutes les gammes de viscosimètres fabriqués par Haake : viscotester VT550, Rotovisco, ... parmi lesquels l'appareil utilisé dans ce travail pour étudier les pâtes de ciment. Il s'agit d'un viscosimètre à vitesse contrôlée de type VT550 de thermo Haake présenté sur la figure I.21.

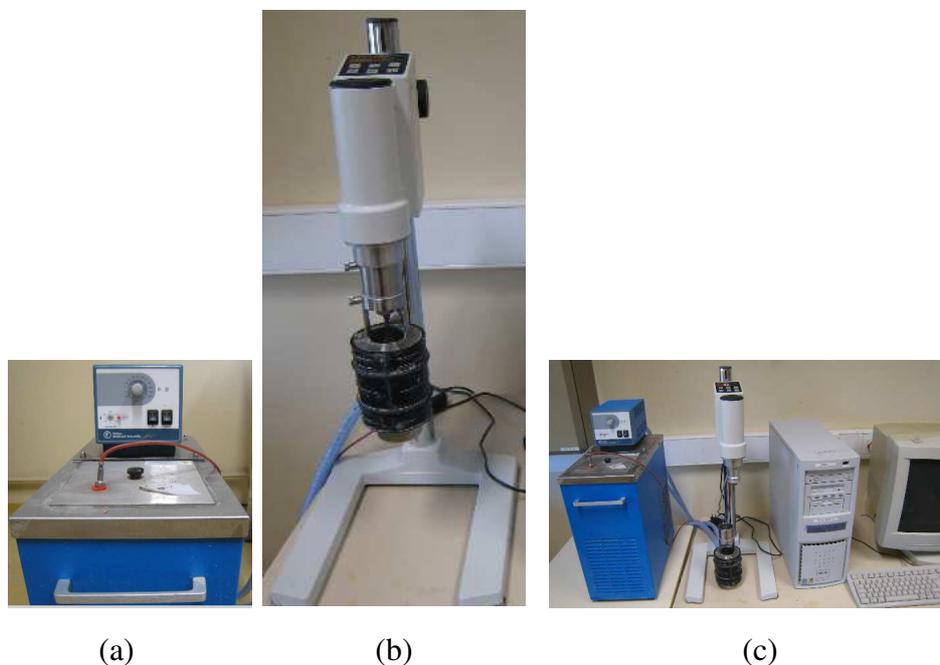


Figure I. 19: a) dispositif thermocryostat, b) rhéomètre VT550 avec son manchon thermostaté, c) vue générale du dispositif de mesure des propriétés rhéologiques des pâtes

Le dispositif de mesure est un système SV-DIN de type couette comportant un cylindre intérieur (rayon $R_1 = 10.65$ mm, hauteur $L = 31.45$ mm) en rotation dans un cylindre extérieur (rayon $R_2 = 11.55$ mm, hauteur $L = 31.45$ mm) fixe. Les vitesses limites de l'appareil sont comprises entre 1 et 800 min^{-1} tandis que les limites du couple sont comprises entre 10^{-4} et 3.10^{-2} N.m. Plusieurs raisons ont motivé le choix de cet appareil :

- le logiciel est ouvert et facile à utiliser. Les protocoles sont créés à l'aide des protocoles élémentaires prédéfinis, ce qui offre une plus grande possibilité à l'utilisateur,
- le système SV-DIN est utilisé pour les matériaux de viscosité élevée tels que les pâtes, suspensions étudiées dans ce travail,
- le dispositif de couette est entouré d'un manchon thermostaté dans lequel circule l'eau. Cette dernière permet de réguler la température du dispositif entre 5 et $85 \text{ }^\circ\text{C}$ grâce à un thermocryostat. Ce qui permet d'explorer une large gamme de température,
- il a déjà été utilisé pour étudier la thixotropie des pâtes de ciment par Jarny [JAR, 04a].

Après avoir parlé brièvement des appareils de mesures rhéologiques des suspensions de petites tailles et présenté le viscosimètre utilisé dans ce travail pour étudier les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment, nous allons maintenant présenter les rhéomètres à béton les plus utilisés.

Pour étudier les propriétés rhéologiques des suspensions de grosses dimensions, Coussot [COU, 99] propose pour les suspensions de grosses particules de garder une marge de sécurité en prenant au minimum la distance e de l'entrefer égale à 30 fois la taille D_{\max} des grosses particules ($e = 30 D_{\max}$).

Un tel rhéomètre a été construit par le laboratoire de rhéologie de Grenoble pour étudier des écoulements naturels tels que les laves torrentielles et la neige. Cet appareillage gigantesque a ensuite été utilisé dans le cas du béton. Il s'agit du rhéomètre Cemagref-IMG.

I.3.2: Rhéomètre Cemagref-IMG

Le rhéomètre Cemagref-IMG présenté sur la figure. I.22 est une géométrie à cylindres coaxiaux (rayon intérieur $R_1 = 38$ cm, rayon extérieur $R_2 = 60$ cm, $e = 22$ cm) fonctionnant à vitesse imposée. Le cylindre extérieur est fixe tandis que le cylindre intérieur est mobile. Les parois de ce dernier sont couvertes de grilles et celles du cylindre extérieur sont garnies de lames verticales pour éviter les glissements et permettre une meilleure adhérence du matériau

aux outils. Une fuite éventuelle du fluide entre le fond de la cuve et le cylindre intérieur lors de la rotation de ce dernier est évitée par la fixation à son bout d'un joint en caoutchouc. Cet appareillage gigantesque respecte la condition ($e = 30 D_{\max}$). Par contre ($R_2/R_1 = 1.58$), ce qui est loin de la condition ($R_2/R_1 = 1.21$) préconisée par Banfill [BAN, 90] pour éviter l'écoulement bouchon ou piston.

L'écoulement piston est inévitable dans cet outil pour des fluides viscoplastiques comme le béton, au moins pour des faibles vitesses de cisaillement. Par conséquent, au cours des essais à faibles vitesses de cisaillement, le matériau dans l'entrefer est bi-phasique et comporte une zone non cisailée dont il faut tenir compte dans le calcul des contraintes. Les principaux inconvénients de ce rhéomètre sont en outre l'écoulement bouchon, sa taille et la quantité importante de béton (500 litres) nécessaire pour chaque essai.



(a)



(b)

Figure I. 20: a) vue générale du rhéomètre Cemagref –IMG, b) cylindres intérieur et extérieur garnis respectivement de pales et de grillages [BAN, 00]

La condition ($e = 5 D_{\max}$) conduit pour les bétons, du fait de leur large étendue granulométrique, à avoir un appareillage gigantesque. Ainsi, pour les suspensions de grosses particules, il est très difficile d'avoir à la fois les conditions ($e = 5 D_{\max}$) ou ($e = 30 D_{\max}$) et ($R_2/R_1 = 1.21$).

Les rhéomètres à béton ont fait l'objet ces vingt dernières années de nombreux développements. La figure I.23 montre les rhéomètres à bétons les plus utilisés. Une description succincte de ces appareils sera donnée ici.



Figure I. 21: rhéomètres à béton: (sens indirect, de haut en bas), le BML, le BTRheom, le two point test, IBB, [KOE, 07]

Tattersall a été le pionnier dans l'utilisation d'appareils adaptés à la rhéologie des suspensions granulaires en introduisant des rhéomètres de type malaxeur appelé MKI.

I.3.3: Rhéomètre two-points test

Le principe de l'appareil a été modifié (géométrie de l'agitateur par Tattersall et deux versions ont été développées : le MK2 et le MK3.

- Le MK2, plus connu sous le nom de "two-point test" ou appareil de tattersall est conçu pour les bétons de grandes maniabilités (affaissements supérieurs à 75 mm au cône d'Abrams). L'agitateur de forme cylindrique est garni de pales de forme hélicoïdale ininterrompue. Cette configuration permet de créer un mouvement ascendant pour lutter efficacement contre la tendance naturelle du béton à la sédimentation. La cuve est également munie de pales parallèles à son axe pour éviter le glissement aux parois. Le béton dans la cuve est cisailé de manière concentrique. Cet appareil était le siège d'un champ de vitesse inconnu et complexe du fait de l'absence de symétrie. L'auteur en était resté à une description analogique du comportement du matériau, au moyen d'une relation entre le couple résistant et la vitesse de

rotation [LAR, 98a]. Malgré les imperfections et sa taille gigantesque comparée au BTRheom, "le plus ancien" et "le plus célèbre" two-point test reste l'un des appareils le plus utilisé en laboratoire.

- Le MK3 est utilisé pour les bétons de faibles maniabilités (affaissements inférieurs à 50mm). L'agitateur en forme de H effectue lors des essais un mouvement planétaire. Ce mouvement permet de conserver l'échantillon homogène lors des essais.

I.3.4: Rhéomètre IBB

Beaupré [BEA, 04] a repris la configuration de MK3 pour construire "UBC rheometer". Complètement automatisé et commercialisé sous le nom de IBB (Figure I.22). L'essai est piloté par ordinateur. Les vitesses et les couples sont mesurés et enregistrés automatiquement sur l'ordinateur à l'aide d'un capteur de vitesse et d'une cellule de charge placée sur l'arbre principal. Le seuil de cisaillement et la viscosité plastique sont donnés directement par l'appareil en unité machine, c'est-à-dire respectivement en (N.m) et (N.m.s). Les vitesses imposées ne sont pas fixes, donnant une plus grande marge de manœuvre à l'opérateur qui peut dès lors choisir les paramètres d'essais qui conviennent le mieux à son essai.

Initialement conçu pour les bétons projetés par voie humide, l'IBB a été testé avec succès dans une large gamme de bétons allant des bétons d'affaissement de 20 mm au cône d'Abrams, aux BAP, aux bétons hautes performances (BHP), aux bétons pompés, aux bétons de fibres, etc [BAN, 00]. Il comporte une version beaucoup plus légère qui peut être utilisée sur site comme moyen de contrôle de qualité. L'IBB est constitué d'un agitateur en forme de H qui peut tourner en mouvement planétaire ou axial dans une cuve cylindrique fixe. Les dimensions de la cuve varient ou non selon la nature du matériau (béton ou mortier) cisailé et la version portable ou non. La quantité de béton (21 litres) utilisée pour chaque essai est plus importante que pour la plupart des rhéomètres à béton.

La configuration complexe du rhéomètre IBB lorsque l'agitateur H est en mouvement planétaire ne permet pas de développer des équations mathématiques décrivant l'écoulement pour effectuer un passage des unités machines en unités fondamentales. Confronté à cette difficulté, Banfill [CHA, 98] propose de substituer le cisaillement effectif non constant dans l'appareil par le cisaillement moyen. Ce qui permet de calibrer les rhéomètres à agitateur en unités fondamentales à l'aide des matériaux aux propriétés rhéologiques bien connues. Pour utiliser cette méthode, ces derniers doivent avoir un comportement rhéologique semblable à celui des matériaux normalement mesurés avec le rhéomètre. Il est difficile de trouver un

matériau à la fois Binghamien, ayant une structure granulaire semblable à celle du béton, possédant un seuil de cisaillement et une viscosité semblable à ce dernier. Cet appareil génère la ségrégation au cours des essais de longues durées et comme le "two-point test" est susceptible d'entraîner un phénomène de migration et d'écoulement piston.

I.3.5: Rhéomètre BML

Le principe de l'appareil de Tattersall a été modifié par Wallevik et Gjorv en développant le rhéomètre BML (building material learning) (Figure I.23). C'est un rhéomètre à cylindres coaxiaux. Le cylindre intérieur est fixe tandis que le cylindre extérieur tourne autour de l'axe à une vitesse angulaire fixe. Les cylindres sont munis de redans parallèles à leur axe. Cette configuration permet une meilleure adhérence du matériau aux outils et limite le glissement à la surface des cylindres. A cause des effets tridimensionnels au fond et à la surface de la cuve, le gradient de vitesse et la contrainte sont mesurés dans une zone intermédiaire où le gradient de vitesse est radial.

Sa géométrie permet de développer facilement les équations et de déterminer les paramètres rhéologiques en unités fondamentales. Le pilotage (vitesse de rotation, protocole opératoire), l'acquisition des résultats de mesures (couple et vitesse de rotation) et le calcul des résultats bruts sont entièrement automatisés et réalisés en temps réel à l'aide d'un logiciel spécifique nommé "freshwin".

Les dimensions de l'appareil ($R_2 = 145$ cm, $R_1 = 100$ mm, hauteur effective $L = 150$ cm) sont satisfaisantes du point de vue de l'effet de paroi [HU, 95]. Le volume de béton utilisé au cours d'un essai est important (17 litres), ce qui conduit à une consommation importante du béton au cours des essais. Le rapport ($R_2/R_1 = 1.45$) est un peu élevé comparé au 1.21 préconisé par Banfill.

Selon De Larrard [LAR, 98a], le mouvement du béton dans le BML est essentiellement horizontal, ce qui ne permet pas de lutter contre la tendance naturelle du béton à la ségrégation. En outre, plus de la moitié du béton se trouve dans des zones mortes dans lesquelles le matériau n'est pas cisailé pendant l'essai. La conséquence est un risque de migration des particules fines depuis des zones mortes jusqu'aux zones cisillées et un amoncellement de grosses particules vers les zones mortes. Malgré ses imperfections, la géométrie du BML4 permet le développement d'équations mathématiques pour la détermination des grandeurs rhéologiques en unités fondamentales à partir de l'équation de Reiner – Riwlin.

I.3.6: Rhéomètre BTRheom

Après l'analyse des défauts des rhéomètres précédents, le rhéomètre LCPC ou BTRheom (Figure. I.23) a été développé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris par une équipe dirigée par De Larrard. Cet appareil est destiné à la mesure des propriétés rhéologiques des bétons d'affaissements au cône d'Abrams supérieurs à 100 mm, des bétons autoplaçants avec des granulats de diamètres inférieurs à 25 mm en présence ou non de vibration [HU, 95], [CHA, 98]. Les principales grandeurs rhéologiques mesurées par cet appareil sont:

- le seuil de cisaillement avec ou sans vibration et le seuil de cisaillement au repos,
- la viscosité plastique avec ou sans vibration,
- la dilatance du béton.

Le rhéomètre BTRheom est un appareil qui peut être utilisé sur chantier comme en laboratoire. C'est un rhéomètre plan-plan dont le pilotage (vitesse de rotation, vibration), l'acquisition des résultats de mesures (couple et vitesse de rotation) sont entièrement automatisés et réalisés en temps réel à l'aide d'un logiciel spécifique nommé "ADRHEO". Pour chaque essai, un échantillon de 7 litres de béton ayant la forme d'un cylindre creux est cisailé entre deux plans horizontaux. Le plan inférieur est fixe tandis que le plan supérieur est en rotation autour d'un axe vertical avec une vitesse angulaire Ω . La gamme de vitesse angulaire est comprise entre 0.1 et 1 révolution par seconde (rps) afin d'éviter la ségrégation aux forts cisaillements et l'instabilité de la rotation de la pièce tournante aux cisaillements faibles liée aux coincements des gravillons. Le couple maximal est de 14.5 Newton mètre (N.m) [BAN, 00], [BEA, 04]. Les champs de vitesse et de contrainte permettent d'obtenir des résultats (viscosité et seuil de cisaillement) dans des unités fondamentales.

Hu [HU, 95] confirme que la vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement ne sont pas homogènes dans une section cisailée. Par contre, dans les sections cisailées horizontales parallèles aux disques, le cisaillement est identique. Selon lui, l'écoulement bouchon est en principe évité dans ce dispositif dès qu'a lieu l'écoulement. En outre, la ségrégation due à la dilatance et celle due à la sédimentation relative à la gravité sont opposées. Ce qui minimise considérablement la perte d'homogénéité du béton frais lors des essais. Banfill [BAN, 99] n'est pas de cet avis. Selon lui, le fait que la contrainte de cisaillement soit fonction de la distance de la particule à l'axe signifie que pour les fluides à seuil comme le béton, il existe une certaine vitesse de rotation du disque où les zones près de l'axe central ont des contraintes

inférieures au seuil de cisaillement du matériau. Dans un tel cas, l'échantillon n'est pas cisailé de manière homogène dans l'espace annulaire entre les disques (coexistence entre une zone non cisailée près de l'axe où se produit un écoulement piston et une zone cisailée loin de l'axe). De plus, il n'est pas possible de vérifier visuellement l'écoulement du béton lors d'un test pour être sûr que celui-ci est bien homogène. Il est donc possible que les mesures soient entachées d'erreurs pour des cisaillements faibles à cause de l'hétérogénéité de l'écoulement dans l'échantillon.

Le joint d'étanchéité semble être la partie sensible de l'appareil lors de la mesure du frottement. Il faut le changer avant chaque essai et mesurer le frottement qu'il engendre. Sa présence rend également la mise en œuvre difficile. De plus, la durée nécessaire à la mise en place du béton dans le rhéomètre (temps d'essai non compris) est de 20 min, ce qui est extrêmement long. Toutefois, le BTRheom reste un très bon appareil.

I.3.7: Conclusion

Des campagnes expérimentales portant sur la caractérisation des bétons frais, de propriétés rhéologiques différentes et d'affaissements au cône d'Abrams variant de 90 à 235 mm des bétons autoplaçants (BAP) et des mortiers de plusieurs formulations, ont été menées en France [BAN, 00] et aux Etats-Unis [BEA, 04] avec les rhéomètres précités : BML, BTRheom, IBB, CEMAGREF-IMG, Two-point test. Leurs propriétés rhéologiques ont été mesurées de façon simultanée et ont ensuite été comparées. L'application du modèle de Bingham aux différents rhéogrammes a montré que ces rhéomètres ne donnent pas la même valeur absolue des paramètres physiques mesurés (seuil de cisaillement, viscosité plastique). Les valeurs du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique dépendent fortement du type d'appareil et de la géométrie utilisée. Toutefois, les résultats de ces études ont démontré qu'il était possible de relier les résultats de chaque paire de rhéomètres par un coefficient pour la viscosité plastique et un coefficient pour le seuil de cisaillement. Cette relation est du type :

$$\text{Grandeur physique du rhéomètre } (\alpha) = a (\text{grandeur physique du rhéomètre } (\beta) + b) \quad (\text{I.16})$$

A et b sont des constantes pour chaque paire de rhéomètre et les valeurs sont données dans [BEA, 04]. Il est toujours possible de comparer les résultats obtenus par un rhéomètre avec les autres rhéomètres et ainsi comparer les résultats de différentes études sur une même base.

Le rhéomètre à béton qui sera utilisé dans ce travail est le rhéomètre BML4 disponible au Laboratoire d'Artois Mécanique, Thermique et Instrumentation (LAMTI). Il est décrit au paragraphe I.3.5. Le choix s'est fait suite aux campagnes expérimentales menées à Nantes [BAN, 00]. Malgré quelques imperfections, le BML4 reste un bon appareil et de loin l'un des rhéomètres à béton les plus utilisés. Les inconvénients majeurs de cet appareil demeurent la migration des gravillons des zones de forts cisaillements vers le cylindre extérieur et la partie creuse du cylindre intérieur provoquée par le gradient de vitesse de cisaillement $\Delta\dot{\gamma}$ [WAL, 03a]. $\Delta\dot{\gamma}$ pour un fluide de Bingham de viscosité plastique μ , de seuil de cisaillement τ_0 sous une vitesse de rotation Ω est :

$$\Delta\dot{\gamma} = \frac{d\dot{\gamma}}{dr} = -\frac{4}{r^3} \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{r^2} \right)^{-1} \left(\Omega + \frac{\tau_0}{\mu} \ln \frac{r}{R_1} \right) \quad (\text{I.13})$$

Où r est la distance au cylindre intérieur, R_1 et R_2 sont les rayons des cylindres intérieur et extérieur (cuve). En outre, la vitesse angulaire en dessous de laquelle se produit l'écoulement piston est :

$$\Omega_p = \frac{\tau_0}{\mu} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{R_s^2}{R_1^2} - 1 \right) - \ln \left(\frac{R_s}{R_1} \right) \right] \quad (\text{I.14})$$

Où R_s est la distance pour laquelle $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$.

L'augmentation de Ω ou de $\frac{\tau_0}{\mu}$ accroît $\nabla\dot{\gamma}$ et augmente la tendance des particules à la migration. Le réflexe naturel qui consiste à augmenter la vitesse de rotation Ω pour contrecarrer l'écoulement bouchon n'est pas une bonne idée puisque celle-ci reviendrait à accroître $\nabla\dot{\gamma}$ et par conséquent à amplifier la migration des particules.

Les vitesses de rotation utilisées dans les BAP sont faibles pour éviter la ségrégation dynamique. De plus, ils possèdent un rapport $\frac{\tau_0}{\mu}$ faible (seuil de cisaillement faible et viscosité élevée). Par conséquent, pour les BAP, l'écoulement piston et la migration ne

devraient pas se produire dans le rhéomètre BML4 ($\frac{R_2}{R_1}=1.45$ et $e=R_2-R_1=0.45$). En outre, pour se prémunir des erreurs liées à l'écoulement bouchon, le logiciel "freshwin" du BML4 détermine pour des paliers de vitesses décroissants, la vitesse de rotation Ω_p en dessous de laquelle a lieu l'écoulement bouchon. Les points expérimentaux obtenus pour des vitesses de rotation inférieures Ω_p sont exclus des résultats utilisés pour déterminer les propriétés rhéologiques.

I.4: Conclusion générale

L'objectif dans cette revue bibliographique était de donner un état d'avancement des travaux et des connaissances acquises sur la rhéologie des BAP avec une attention particulière sur la thixotropie. Phénomène réversible plus ou moins bien identifié depuis longtemps, il reste difficile à appréhender et à maîtriser. Cette difficulté provient de sa dépendance à l'égard de son histoire mécanique et thermique antérieure, des conditions d'essai (méthode de préparation, géométrie de mesure, protocole expérimental) et du temps. En outre, la thixotropie étant un phénomène instationnaire, elle peut interférer avec les effets d'inerties du fluide et/ou de l'appareil, et parfois avec la viscoélasticité du matériau. C'est pourquoi, le choix de l'état de référence et du protocole expérimental doit se faire avec beaucoup de soin. Cela est d'autant plus important dans le cas des BAP. En effet, leur grande fluidité augmente le risque de ségrégation.

Il n'existe pas de méthode standard de caractérisation de la thixotropie. Les différentes méthodes présentées, appliquées aux pâtes et aux bétons, sont généralement basées sur des boucles d'hystérésis, sur des rampes croissantes ou décroissantes de vitesse de cisaillement, sur des vitesses de cisaillement constantes. Dans ces différentes méthodes, la thixotropie est quantifiée par l'aire de la boucle d'hystérésis ou par la surface entre les contraintes initiales et à l'équilibre. Il est généralement admis que plus l'aire est grande, plus le matériau est thixotrope. Cependant, cette idée peut être mise en doute dans certains cas, en particulier dans la comparaison du degré de thixotropie des matériaux de viscosités très différentes [DOL, 97], [DOL, 00].

En outre, il a été montré qu'un grand nombre de facteurs peuvent agir sur le degré de thixotropie des BAP. Parmi ces facteurs, l'un des plus importants est la température. En effet, c'est d'elle que dépendent les mécanismes d'adsorption et de dispersion des superplastifiants,

le mouvement brownien, l'efficacité des agents de viscosité, les processus d'hydratation, etc. Or, il s'avère que très peu de recherches ont été menées sur les effets de la température sur le degré de thixotropie des BAP.

C'est pourquoi, il sera proposé dans ce travail de recherche, un nouveau protocole basé sur des paliers de vitesse décroissants après cisaillement du matériau à grande vitesse pendant une durée variable, appelée temps d'agitation. A partir de ce protocole sera déterminée une grandeur, le potentiel de déstructuration, dérivant de la théorie de Dolz. Cette grandeur permettra de mieux comprendre les mécanismes de déstructuration et de restructuration des BAP sous un cisaillement court ou prolongé. Les bétons qui seront étudiés, comportent différentes quantités d'agent de viscosité à différentes températures et ont tous un étalement constant de $650 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$.

La méthodologie adoptée est basée sur un plan factoriel composite 2^2 pour minimiser le nombre d'essais, étudier les effets de l'agent de viscosité et de la température et leurs interactions sur les propriétés rhéologiques.

Chapitre II: Méthodologie expérimentale

Ce chapitre a pour but de présenter les deux protocoles choisis à la suite de l'étude bibliographique ainsi que la méthode d'analyse par plan composite.

Il sera présenté dans un premier temps la méthodologie de l'analyse mathématique permettant de modéliser les effets des facteurs et des interactions qui ont un degré de significativité important sur les réponses. Les procédures expérimentales seront décrites dans un second temps.

II.1: Plan d'expérience

Cette méthode expérimentale, qui a été initialement développée dans le domaine de la recherche agricole, constitue un outil particulièrement puissant pour étudier les propriétés rhéologiques des BAP compte tenu du nombre important de leurs constituants. En effet, elle permet de mettre en évidence les interactions secondaires comme des interactions entre facteurs et d'atteindre une meilleure connaissance du système par un minimum d'essais et un maximum de précision. Un facteur est une variable ou un état susceptible d'agir sur le système étudié et de le modifier [PIL, 94]. La méthode des plans d'expérience factoriels est basée sur l'analyse statistique des résultats obtenus lors d'une série d'essais. Plusieurs logiciels permettent de faire des calculs très rapides à partir des résultats expérimentaux et le seul souci de l'expérimentateur est de bien comprendre les chiffres et les équations données par les machines. Ainsi, quelques définitions sont nécessaires pour aider le lecteur à mieux comprendre les termes utilisés et à mieux juger la qualité des modèles décrivant les phénomènes physiques observés.

II.1.1: Vocabulaire de bases des plans d'expériences

II.1.1.1: Modèle décrivant les réponses ou propriétés des BAP

La réponse Y des propriétés rhéologiques des BAP et des pâtes, grandeur mesurable par l'expérimentateur à chaque essai, en fonction des niveaux des facteurs (température et dosage en agent de viscosité) est représentée par des modèles mathématiques empiriques de forme :

$$Y=f(X_1,X_2) \tag{II.1}$$

X_1 et X_2 sont les niveaux des facteurs température et dosage en agent de viscosité. Y est en général de forme polynomiale. Le degré du polynôme dépend de la précision désirée et du nombre maximum d'essais mais il est en général au moins égal à 2 pour tenir compte des courbures. Y s'écrit sous la forme générale :

$$Y = Y^* + \varepsilon = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + \varepsilon \quad (\text{II.2})$$

Le modèle mathématique choisi à priori est :

$$Y^* = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 \quad (\text{II.3})$$

$$\varepsilon = Y - Y^* \quad (\text{II.4})$$

ε est le résidu, différence entre les réponses mesurées Y et les réponses prédites par le modèle mathématique Y^* . Les a_i sont les coefficients du polynôme obtenus par régression multilinéaire. Cette dernière est basée sur la méthode des moindres carrés. L'estimateur des moindres carrés est celui qui minimise la somme des carrés des résidus (SCRES) $\sum \varepsilon^2$.

II.1.1.2: Les différents écarts

Les différents écarts ε , σ et δ sont représentés sur la figure II.1

Soient $Y_{1,1}$ et $Y_{1,2}$ deux réponses mesurées dont la moyenne est $Y_{1,moy}$ pour un niveau X_1 . Il y a deux écarts :

$$\sigma_{1,1} = Y_{1,1} - Y_{1,moy} \quad (\text{II.5})$$

et

$$\sigma_{1,2} = Y_{1,2} - Y_{1,moy} \quad (\text{II.6})$$

$$\sigma_{1,1} = \sigma_{1,2} = \sigma_1 \quad (\text{II.7})$$

σ_1 est l'écart ou l'erreur expérimentale "pure error", appelée parfois erreur de répétabilité. Elle traduit le caractère aléatoire de la réponse.

Le second écart est la différence entre la moyenne des réponses mesurées $Y_{1,moy}$ et la réponse prédite Y_1^* :

$$\delta_1 = Y_{1,moy} - Y_1^* \quad (II.8)$$

Il est caractéristique du manque d'ajustement ou "lack of fit" entre le modèle postulé Y^* et le modèle réel Y représentant le phénomène étudié. Le but de l'expérimentateur est de réduire au maximum l'écart d'ajustement pour que le modèle postulé explique bien le phénomène observé.

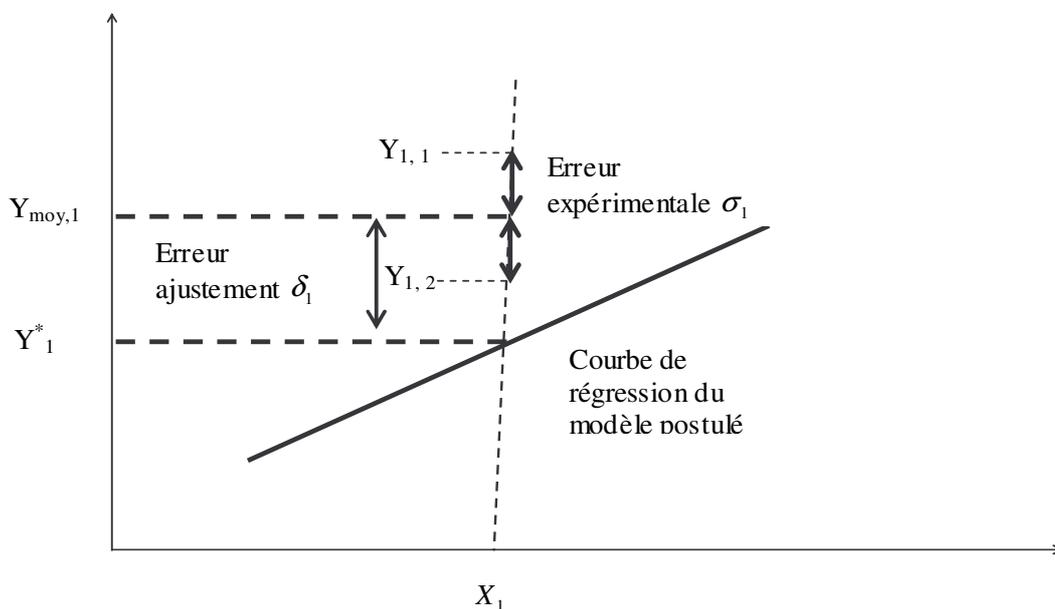


Figure II. 1: Le résidu se décompose en deux écarts : l'écart expérimental et l'écart d'ajustement [GOU, 99]

L'évaluation et la comparaison des variances des trois écarts précédents permettent de savoir si l'erreur expérimentale est supérieure ou égale à l'erreur d'ajustement. Le meilleur modèle est celui qui minimise l'erreur d'ajustement. Par conséquent, il est important de calculer les trois variances.

II.1.1.3: Analyse des variances

La variance est obtenue en divisant la somme des carrés des écarts par le nombre de degrés de liberté (Ddl) de l'erreur en question.

-Variance de l'erreur expérimentale Var (expérimentale) est :

$$\frac{\sum \sigma_1^2}{\text{Ddl}(\text{erreur expérimentale})} \quad (\text{II.9})$$

-Variance d'ajustement Var (ajustement) est :

$$\frac{\sum \delta_1^2}{\text{Ddl}(\text{ajustement})} \quad (\text{II.10})$$

-Variance totale ou variance résiduelle Var (Résidus) est :

$$\frac{\sum \varepsilon_1^2}{\text{Ddl}(\text{Résidus})} = \frac{\sum \delta_1^2 + \sum \sigma_1^2}{\text{Ddl}(\text{Résidus})} \quad (\text{II.11})$$

La minimisation de cette variance permet de réduire la distance entre les réponses mesurées et les réponses estimées par le modèle Y^* .

Les tests statistiques basés sur l'analyse des variances permettent de juger de la qualité de l'ajustement et du modèle. Ils permettent de calculer les carrés du coefficient de régression multiple et ajusté R^2 et R_a^2 ainsi que la variable de Fisher-Snedecor F .

II.1.1.4: Tests statistiques

Dans tout ce qui suit, N est le nombre d'essais du plan et L le nombre de degrés de liberté (Ddl) total du modèle.

- La variable de Fisher – Snedecor (F) évalue l'importance du manque d'ajustement en comparant la variance de l'erreur d'adéquation à la variation de l'erreur de répétabilité ou erreur expérimentale.

$$F = \frac{\text{Variance (ajustement)}}{\text{Variance (répétabilité ou erreur expérimentale)}} \quad (\text{II.12})$$

Plus F est faible et meilleur est le modèle. Les logiciels donnent la valeur de F et la probabilité pour que la variance des écarts d'ajustement soit négligeable devant la variation expérimentale.

- Le carré du coefficient de corrélation multiple R^2 :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i^* - Y_{moy})^2}{\sum (Y_i - Y_{moy})^2} = \text{Corr}^2(Y_i, Y_i^*) \quad (\text{II.13})$$

Ce coefficient relie la réponse observée à la réponse estimée par le modèle. Il varie entre 0 et 1. $R^2 = 0$ signifie qu'il n'y a pas de relation entre les grandeurs d'essais, s'il vaut 1, c'est que le modèle explique bien le phénomène observé. Plus les estimations se rapprochent des valeurs mesurées, plus R^2 est proche de 1 et meilleur est le modèle. Toutefois, R^2 dépend aussi du nombre de points et de la forme de la courbe. Par exemple le R^2 d'une droite passant par deux points dans le plan est toujours égal à 1. Par conséquent, il faut plus de deux points pour que le R^2 d'une droite soit significatif.

- Le carré du coefficient de corrélation ajusté R_a^2 :

$$R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (\text{II.14})$$

Il tient compte de la différence de poids entre facteurs dont le nombre de niveaux peut être variable. Le modèle sera d'autant meilleur qu'il est grand.

II.1.1.5: Domaine expérimental

Le domaine d'étude doit être sélectionné avec beaucoup d'attention. Il délimite l'espace expérimental dans lequel est défini une plage de variation de chaque facteur. Ce dernier varie généralement entre deux bornes (borne inférieure et borne supérieure) appelées niveaux (niveau bas et niveau haut). La température et le dosage en agent de viscosité sont les deux facteurs ou variables étudiées dans ce travail. Ce sont des facteurs quantitatifs et indépendants car susceptibles d'être discrédités d'une part et d'autre part le choix du niveau de l'un d'eux n'entraîne aucune contrainte sur le choix du niveau de l'autre facteur. Leurs plages de variation sont conditionnées par les plages de température utilisées couramment et le dosage

maximal en agent de viscosité (AV) préconisé par la société Axim. Ainsi, dans tout le domaine expérimental, les niveaux extrêmes sont fixés à 0 et 0,95 % par rapport à la masse d'eau pour le dosage en AV, et à 11,3 et 30,7°C pour la température. Les autres constituants sont constants. Le superplastifiant est utilisé uniquement pour avoir un étalement constant respectivement à 650 ± 10 mm pour les BAP et à 300 ± 10 mm pour les pâtes de ciment. Le choix du plan d'expérience est dicté par les conditions expérimentales et les éléments principaux de l'étude. Les conditions expérimentales du domaine étudié étant bien fixées, il ne reste plus qu'à choisir le type de plan factoriel qui sera utilisé.

II.1.2: Plan factoriel composite centré

Le plan factoriel utilisé est un plan composite centré 2^2 représenté sur la figure II.2

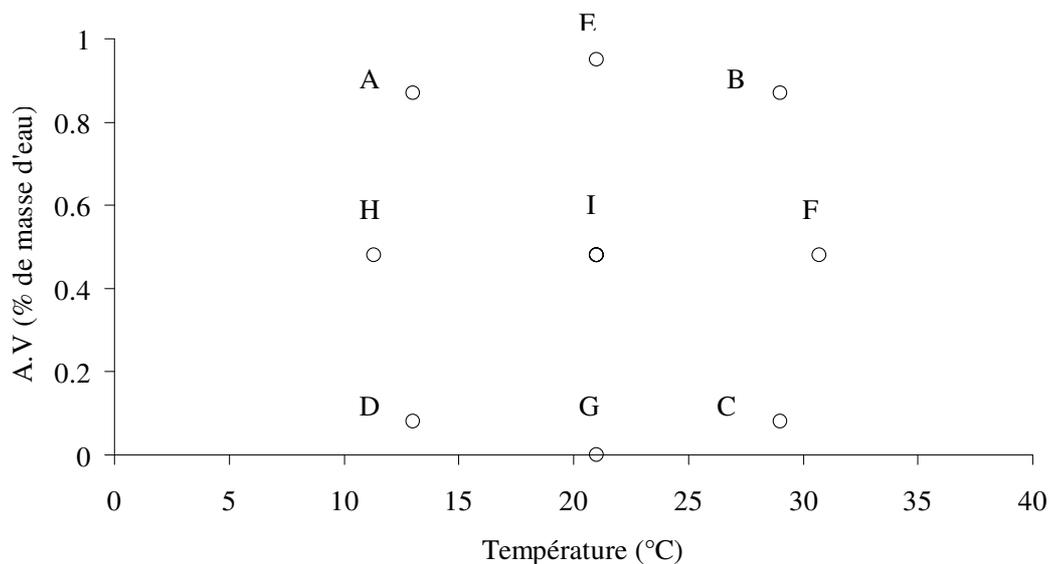


Figure II. 2: Points expérimentaux du plan factoriel composite 2^2

Il faut 12 essais pour réaliser ce plan qui comporte 9 points répartis de la manière suivante :

- le point (I) au centre du domaine expérimental. Celui – ci est répété 4 fois. C'est la seule combinaison répétée dans le plan, elle sert à estimer l'erreur et la variance de répétabilité, supposée ensuite constante dans le domaine expérimental. Cette répétition permet d'obtenir la robustesse aux valeurs aberrantes et de détecter des influences du troisième ordre. La connaissance de l'erreur de répétabilité est indispensable à l'interprétation des essais. En effet, celle – ci permet de dissocier l'influence des facteurs aux fluctuations aléatoires dans les

variations de la réponse. Plus le nombre de répétition est élevé et plus la précision de l'estimation est grande.

- 4 points (A, B, C, D) répartis dans un plan factoriel 2^2 . Ce dernier permet l'analyse des interactions.

- 4 points (E, F, G, H) répartis dans un plan en étoile. Les points du plan en étoile sont situés à une distance α du centre du domaine expérimental. La valeur de α dépend du nombre de répétition au centre du domaine expérimental et du critère d'optimalité (isovariance par rotation ou presque orthogonalité). Par exemple, $\alpha=1.21$ pour 4 répétitions et 1.41 pour 5 répétitions.

Le choix du plan factoriel composite centré est motivé par le fait qu'avec un nombre limité d'essais (12 essais), ce plan permet d'obtenir un grand nombre d'information, de cerner l'effet des facteurs les plus influents, le type d'influence qu'ils exercent et de modéliser celle-ci par des modèles du second degré ou quadratiques. De plus, les valeurs des niveaux sont données par le plan en fonction du nombre de répétition du point central et du critère d'optimalité.

II.1.2.1: Variables codées ou variables centrées réduites

Le critère d'optimalité choisi est celui de presque orthogonalité. Ce critère et le nombre de répétition (4 répétitions) dans le domaine expérimental permettent de prendre $\alpha = 1.21$. Les coordonnées en variables réduites des points centraux et du plan factoriel sont données par :

$$T(\text{valeur codée}) = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 21}{8} \quad (\text{II.15})$$

$$AV(\text{valeur codée}) = \frac{AV(\% \text{ par rapport à la masse d'eau}) - 0.476}{0.393} \quad (\text{II.16})$$

Le tableau II.1 donne les valeurs des variables adimensionnées

Points expérimentaux	Température T		Agent de viscosité A.V	
	Valeur codée	°C	Valeur codée	(% en masse d'eau)
A	-1	13	1	0.87
B	1	29	1	0.87
C	1	29	-1	0.08
D	-1	13	-1	0.08
E	0	21	1.21	0.95
F	1.21	30.7	0	0.48
G	0	21	-1.21	0
H	-1.21	11.3	0	0.48
Point central (moyenne de 4 essais)				
I	0	21	0	0.48

Tableau II. 1: Valeurs codées des facteurs du plan d'expérience

L'utilisation des variables centrées réduites présente l'intérêt de pouvoir généraliser la théorie des plans d'expériences quels que soient les facteurs ou les domaines d'études retenus [GOU, 99]. Le passage des variables naturelles aux variables codées permet d'avoir pour chaque facteur le même domaine de variation entre (-1.21 et 1.21) et de pouvoir ainsi comparer l'effet des facteurs hétérogènes.

II.1.2.2: Analyse statistique des résultats d'essai et présentation des modèles

L'analyse statistique permet de tirer des informations sur les facteurs et les interactions qui ont une influence statistiquement significative sur les propriétés rhéologiques des BAP. Un paramètre ou une interaction a une influence statistiquement significative lorsque son effet sur la réponse est suffisamment important pour affirmer son influence sur la réponse avec le minimum d'erreur possible. La méthodologie de l'analyse mathématique consiste à établir un modèle mathématique pour chacune des réponses observées. Ces dernières sont dans le cas de ce travail les grandeurs rhéologiques (seuil de cisaillement, viscosité plastique, indice de thixotropie, surface de déstructuration, potentiel de déstructuration).

Il sera détaillé ici la méthodologie utilisée pour modéliser les effets des facteurs et des interactions qui ont un degré de significativité important sur les réponses grandeurs rhéologiques (thixotropie, seuil de cisaillement, viscosité plastique,...).

La première étape consiste à entrer les 12 valeurs de la réponse mesurée dans le logiciel "Stat-Ease". Ce dernier génère un modèle avec l'ensemble des effets, sans aucune distinction dans leur degré de signification. La deuxième étape est l'estimation et la significativité des coefficients. Celles-ci consistent à éliminer au fur et à mesure les facteurs et les interactions présentant un effet le moins significatif en termes de valeurs. En outre, dans ce travail de recherche, l'intervalle de confiance dans lequel la valeur réelle de la réponse possède une forte probabilité de se trouver est de 95%. Ce qui signifie qu'un paramètre ou /et une interaction est jugé influent et sera retenu si $\text{prob} > |t|$ est inférieur ou égal à 5 %. Après analyse, le modèle résultant est pris en considération.

L'étape suivante consiste à évaluer la qualité descriptive et prédictive du modèle pour savoir si ce dernier résume bien les résultats des essais du plan d'expérience. Quatre techniques sont décrites pour effectuer cette évaluation : l'examen graphique des résultats, l'analyse des variances, les tests statistiques, l'analyse des résidus.

La distribution utilisée dans l'analyse de la variance est celle de Student, c'est-à-dire une courbe de Gauss aplatie, puisqu'elle tient compte du degré de confiance de l'estimation et du nombre de degré de liberté avec lesquels l'erreur est évaluée.

II.1.2.2.1: Erreur et variance de répétabilité

A partir des quatre valeurs expérimentales des essais au point central I du domaine expérimental, la moyenne \bar{Y} et la variance Y^2 de la réponse Y_i sont données par :

$$\bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^4 Y_i}{4} \quad (\text{IV.17})$$

La variance Y de la réponse en I est donnée par :

$$Y^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (Y_i - \bar{Y})^2}{3} \quad (\text{II.18})$$

Pour un intervalle de confiance de 95 % et 3 degrés de liberté de la loi de Student :

$$F(t) = (1 - \frac{\alpha}{2}) = 0.975 \quad \text{et} \quad t_{3;0.975} = 3.182 \quad (\text{II.19})$$

Les bornes de l'intervalle de confiance pour la valeur au centre sont obtenues par :

$$\bar{Y} = \pm 3.182 \left(\frac{Y}{\sqrt{3}} \right) \quad (\text{II.20})$$

II.1.2.2.2: Répartition de l'erreur standard

Les coefficients du modèle mathématique (équation II.2) déterminés à l'aide du logiciel Stat Ease sont supposés être connus avec précision. En réalité, les valeurs expérimentales des réponses sont entachées d'erreurs. Ce qui aura pour conséquence une incertitude dans la détermination des coefficients du modèle (équation II.2). Cette erreur sur les coefficients se transmet aux valeurs calculées des réponses. Par conséquent, les réponses calculées sont de moins en moins précises au fur et à mesure que la distance au centre du domaine augmente comme illustrées sur la figure II.3. Les surfaces d'égaux erreurs de la fonction dite erreur standard varient en fonction du niveau des facteurs. Elles sont minimales au centre du domaine et maximales aux extrémités.

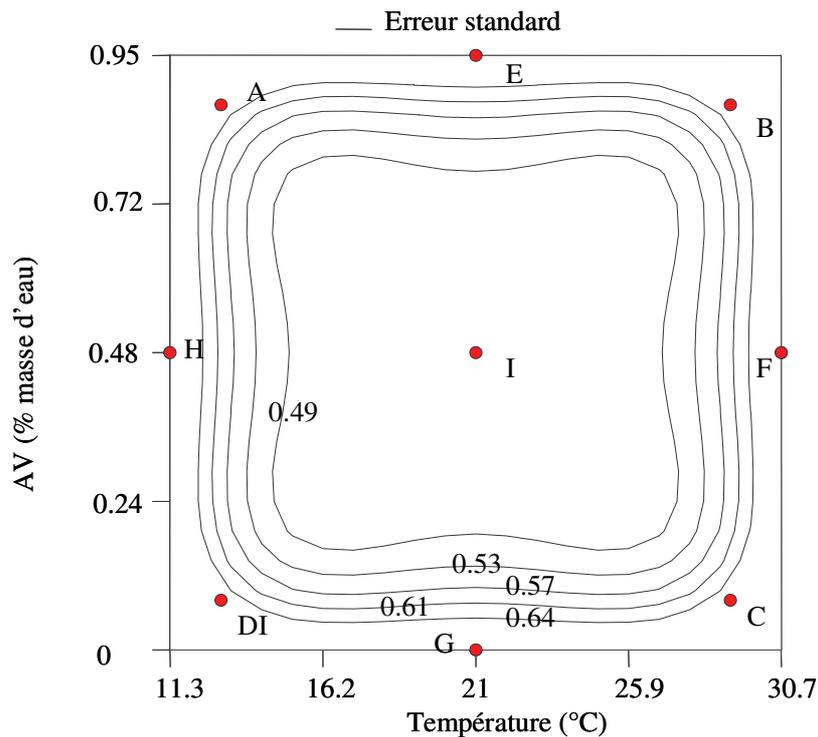


Figure II. 3: Exemple de répartition de l'erreur standard de la réponse vue en 2D

II.1.2.2.3: Répartition de la distribution des résidus

Les hypothèses de l'analyse de variance stipulent de vérifier si les résidus sont distribués de façon uniformément adéquate. Ce qui suppose de comparer les réponses mesurées ou résidus en fonction des réponses prédites ou d'autres grandeurs. Le modèle mathématique (équation II.2) présente des qualités descriptives très importantes si les nuages de points respectivement obtenus à partir des valeurs des réponses mesurées et calculées sont alignés sur la première bissectrice. Le modèle (équation II.2) est validé si en plus la distribution des résidus en fonction des valeurs des réponses calculées est aléatoire, c'est-à-dire qu'il n'existe aucune relation entre les résidus et les valeurs calculées.

II.2: Procédures d'essais rhéologiques

• Protocoles choisis

Deux protocoles ont été retenus après l'étude bibliographique :

- le premier est une boucle d'hystérésis, protocole existant communément utilisé pour la mesure de la thixotropie. Il sera désigné dans la suite par protocole BML et sera utilisé dans les chapitres 4 et 5 pour étudier respectivement les propriétés rhéologiques des BAP et des pâtes de ciment,
- le second est une rampe descente après cisaillement du matériau à grande vitesse de cisaillement. Il sera désigné dans la suite par protocole Dolz. Il sera utilisé dans les chapitres 5 et 6 pour étudier la déstructuration respectivement des pâtes et des BAP.

Dans cette étude, la température est une variable. Il est nécessaire que la température du matériau ne varie pas au cours d'essai. Pour cela, l'ensemble des essais rhéologiques est réalisé dans une salle à température contrôlée.

• Appareils de mesures rhéologiques

Deux appareils ont été utilisés dans ce travail. Le premier est le rhéomètre à béton, le BML4, disponible en laboratoire d'Artois Mécanique, Thermique et Instrumentation (LAMTI). Cet appareil, décrit dans le chapitre I, est utilisé pour étudier les propriétés rhéologiques des BAP. Le second est un viscosimètre à vitesse contrôlé de type VT550 de thermo Haake. Il est décrit également au chapitre I et sera utilisé pour étudier les propriétés rhéologiques des pâtes de ciment.

Avant la campagne expérimentale proprement dite, comme tout appareil de mesure, il est nécessaire de vérifier l'étalonnage des capteurs du rhéomètre.

II.2.1: Vérification de l'étalonnage du rhéomètre à béton, le rhéomètre BML4

Il s'agit de vérifier les constantes de couple k_T et de vitesse de k_N de l'appareil. Ces constantes permettent de passer des unités machinales du système d'acquisition des données (en volts) aux unités fondamentales.

II.2.1.1: Etalonnage du lecteur de couple

Il peut s'effectuer soit à l'aide d'un système de poulie et de masses connues ou soit à l'aide d'une clé dynamométrique à déclenchement.

• Etalonnage à l'aide d'un système de poulies – masses

L'étalonnage à l'aide de poulies et de masses consiste à accrocher une masse connue au bout d'une corde passant dans la gorge d'une poulie 1 et reliée à la poulie 2 installée sur l'arbre principale (figure. II.4). La connaissance du rayon de la poulie 2 et de la valeur de la masse appliquée permettent de déterminer le couple Γ exercé sur l'arbre principal. Pour chaque couple appliqué correspond une lecture en unités machines en volt (V). La variation de Γ permet d'obtenir plusieurs points et ainsi de tracer la courbe du couple appliqué Γ en fonction de la tension en volt (V). A partir de cette courbe est déterminée la constante recherchée. Dans la plupart des cas, la relation est linéaire et la constante n'est rien d'autre que la pente ou l'inverse de la pente de la droite obtenue.

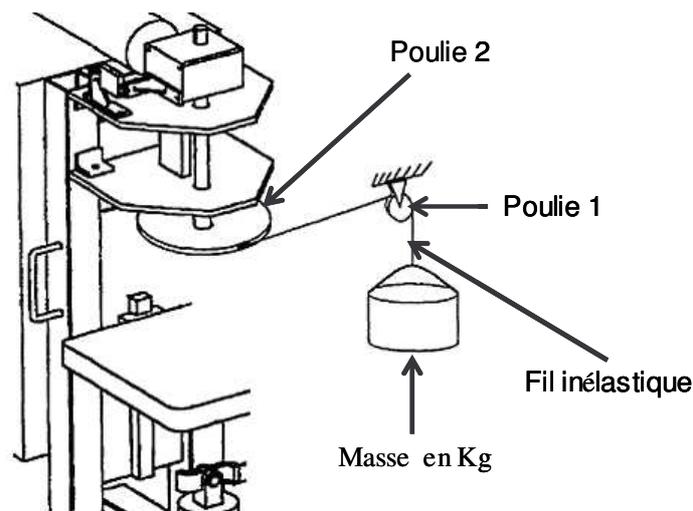


Figure II. 4: Système poulies – masses servant à l'étalonnage du capteur de couple [CHA, 98]

L'étalonnage du BML4 dans cette étude a été faite avec une clé dynamométrique à déclenchement, l'utilisation du système poulies – masses n'étant pas très facile avec la géométrie de l'appareil.

• Etalonnage à l'aide d'une clé dynamométrique

Deux clés (1 à 5 N.m) et (5 à 25 N.m) dynamométriques à déclenchement d'une classe de précision de $\pm 4\%$ ont été utilisées.

Le principe est simple : la clé est accrochée à un système installé sur l'arbre principal après avoir réglé à l'aide du curseur le couple souhaité. En tirant sur la clé, le couple appliqué sur l'arbre augmente progressivement, un claquement est émis dès que le couple réglé est atteint. Un programme informatique sous Labview permet de déterminer la tension correspondant au couple exercé sur l'arbre principal.

Pour chaque couple Γ , une moyenne de la tension affichée sur dix répétitions est prise. La variation de Γ permet d'obtenir plusieurs points et ainsi de tracer la courbe (figure II.5) du couple Γ appliqué en fonction de la tension en volt (V). La courbe obtenue est une droite passant par l'origine. Une seule constante k_T est nécessaire pour passer des unités machines en volt (V) aux unités fondamentales en Newton. Mètre (N.m)

Cette constante est la pente de la droite (figure. II.5), sa valeur est $k_T = 4.31 \text{ N.m.V}^{-1}$.

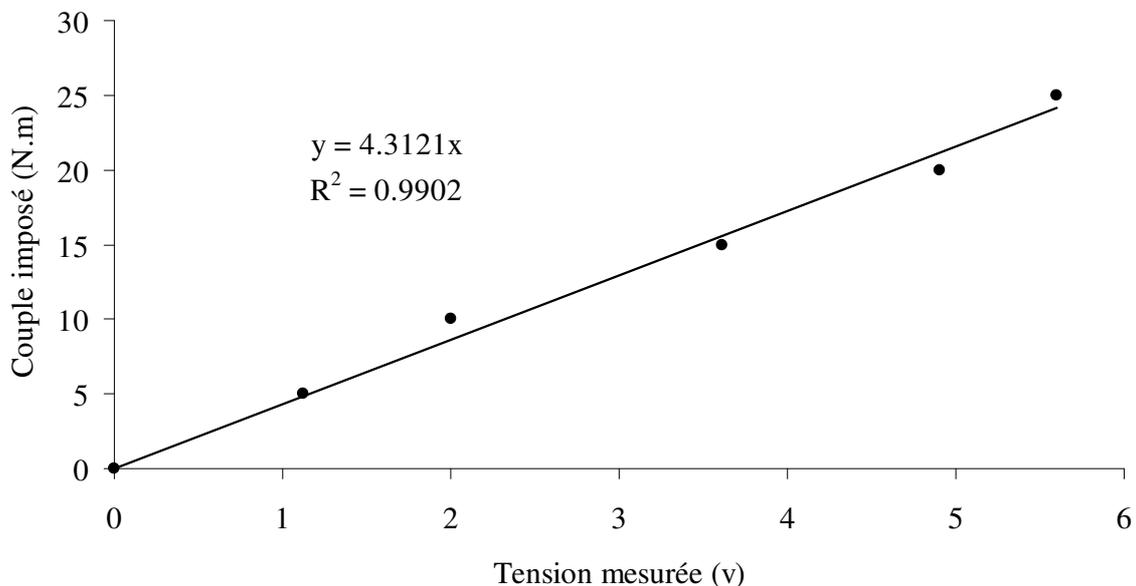


Figure II. 5: Courbe d'étalonnage du capteur de couple

II.2.1.2: Etalonnage du lecteur de vitesse

L'étalonnage peut être effectué à l'aide d'un simple chronomètre ou d'un tachymètre. Le principe de la mesure consiste à calculer le temps mis par la cuve du rhéomètre pour effectuer un certain nombre de tours de l'arbre principal sous une tension donnée. L'appareil utilisé pour l'étalonnage est un compte-tours optique doté d'un laser de pointage. La mesure s'effectue par réflexion grâce aux repères réfléchissants fixées sur la cuve du rhéomètre peinte en noir. La précision du laser permet de faire des mesures sur de petits objets à une distance de 100 cm.

La méthode est très simple. Après avoir placé 10 repères réfléchissants sur la cuve du rhéomètre, celle-ci est mise en rotation sous une vitesse de rotation donnée exprimée en volt (V). Le compte-tours émet un rayon laser rouge qui est renvoyé par les repères réfléchissants, puis reçu et analysé par une diode photoélectrique. Les valeurs mesurées sont affichées dans un écran en tours par minute (RPM).

Ainsi pour chaque vitesse de rotation en volt (V) correspond une valeur en tours par seconde (rps), moyenne de 10 répétitions. La variation de la vitesse de rotation en volt (V) de la cuve permet d'obtenir plusieurs points permettant de tracer la courbe de la vitesse de rotation en (rps) en fonction de la vitesse de rotation en V . La courbe obtenue (figure. II.6) est une droite passant par l'origine. La constante k_N est la pente de cette droite, sa valeur est de 0.097 rps.V^{-1}

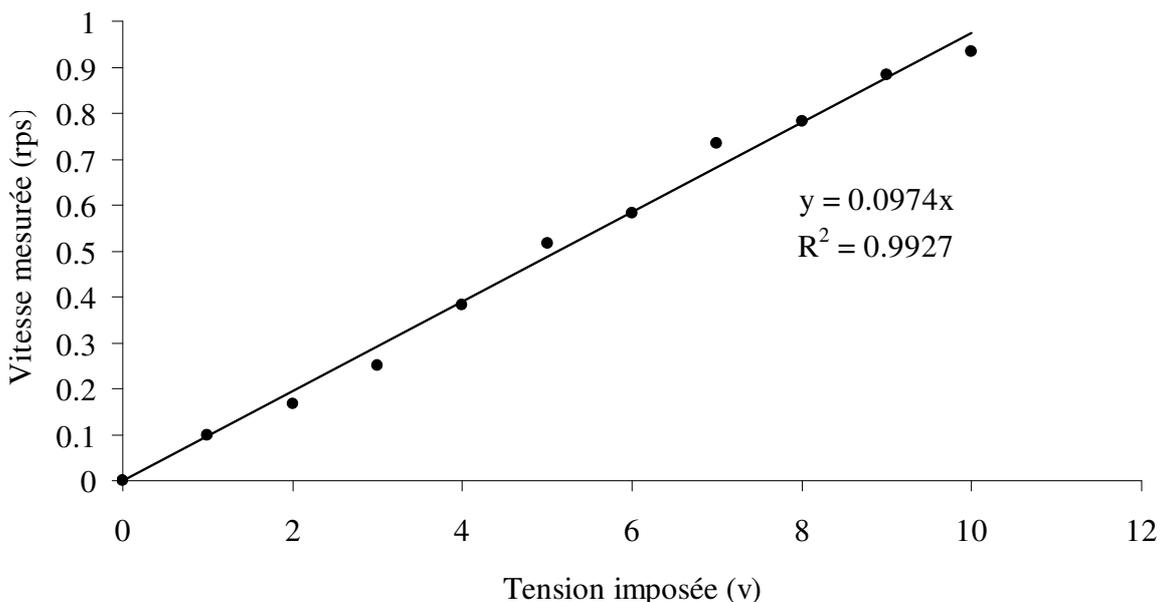


Figure II. 6: Courbe d'étalonnage du capteur de vitesse

Les deux constantes $k_T = 4.312 \text{ N.m.V}^{-1}$ et $k_N = 0.0974 \text{ rps.V}^{-1}$ sont placées dans le logiciel "freshwin" du rhéomètre BML4.

Après avoir vérifié l'étalonnage du BML 4, il s'agit maintenant de présenter les protocoles expérimentaux permettant de quantifier la thixotropie des BAP.

II.2.2: Protocole BML et méthodologie de détermination des grandeurs rhéologiques

Le protocole BML illustré sur la figure 7 est une boucle d'hystérésis. Il consiste à appliquer au matériau des paliers de vitesses croissantes, suivies des paliers de vitesse décroissants. La durée sur chaque palier est la même.

La boucle d'hystérésis est généralement utilisée pour quantifier la thixotropie des matériaux cimentaire [FER, 06], [MEW, 79], [COU, 93], [WAL, 03a],[WAL, 03b], [WAL, 05].

• Gamme de vitesses utilisées

La plage de vitesse choisie doit permettre d'éviter la ségrégation aux forts cisaillements et l'écoulement piston aux faibles cisaillements. Les plages de vitesses généralement utilisées en rhéologie des matériaux cimentaires sont données par Roussel [ROU, 06a].

• Durée sur chaque palier

Selon Roussel [ROU, 06a], un béton thixotrope est un béton dont les temps caractéristiques de floculation et de défloculation sont respectivement de l'ordre de plusieurs minutes et de plusieurs dizaines de secondes pour les vitesses de cisaillement comprises entre 1 et 10 s^{-1} . Les études menées par Geiker et al. [GEI, 02] avec le BML3 dans les gammes de vitesses comprises entre 0.6 et 9 s^{-1} sur le temps caractéristique ou de relaxation des BAP pour atteindre le régime permanent ont montré qu'il est de l'ordre de 10 s. En outre, il a été montré [GEI, 02], [ROU, 06a], [SHA, 88] que cette durée affecte les mesures des propriétés rhéologiques et la forme de la boucle d'hystérésis (figure. II.8). En effet, si le temps sur le palier est plus court que le temps de relaxation du matériau, le régime établi n'est pas atteint. Les processus de déstructuration (paliers de vitesse croissants) et de restructuration (paliers de vitesse décroissants) n'ont pas assez de temps pour amener l'échantillon dans son état d'équilibre. Son état de déstructuration (vitesses croissantes) ou de structuration (vitesses décroissantes) est alors supérieur ou inférieur à celui à l'équilibre. La contrainte mesurée est

plus grande (vitesses croissantes) ou plus petite (vitesses décroissantes) que la contrainte à l'équilibre et la courbe d'écoulement se trouve au dessus ou en dessous de la courbe d'équilibre.

Par contre, si le temps sur le palier est plus long comparé au temps de relaxation, les évolutions irréversibles liées à l'hydratation deviennent importantes et viennent se superposer aux évolutions réversibles. Ce qui se traduit par une remontée des contraintes après l'équilibre. Cette remontée des contraintes conduit parfois à une inversion des courbes d'hystérésis, c'est-à-dire que les contraintes pour les vitesses de cisaillement croissantes sont plus élevées que celles correspondant aux vitesses décroissantes (figure. II.9).

Pour les essais effectués sur le béton, la durée sur chaque palier est fixée à 10 s. Ce temps est suffisant pour permettre d'une part une déstructuration complète du béton à la fin des paliers de vitesse croissantes et d'autre part une restructuration du béton quand la vitesse de cisaillement diminue. De plus, les essais de longues durées sont susceptibles d'engendrer des phénomènes de ségrégations verticale et horizontale des gravillons [GEI, 02]. Pour éviter ces problèmes, la durée totale des essais est fixée à 170 s.

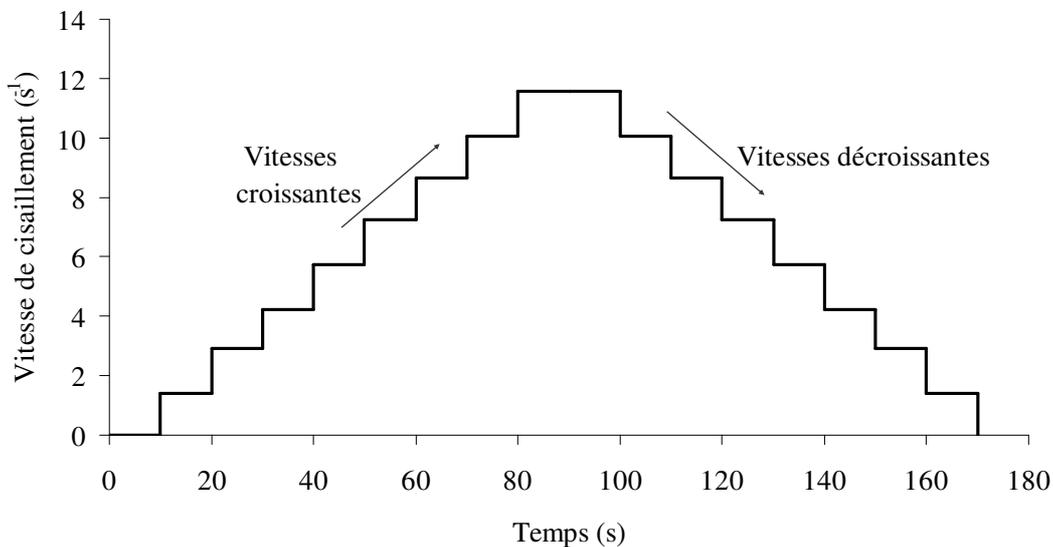


Figure II. 7: Protocole BML

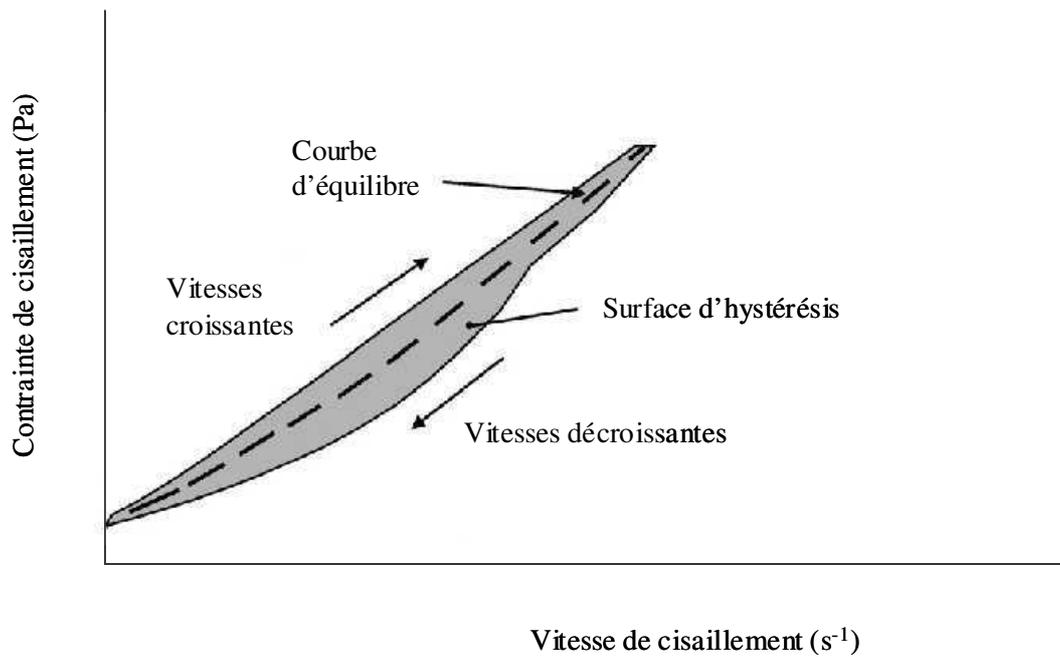


Figure II. 8: Courbes d'écoulements avec surface d'hystérésis pour une durée d'application très courte comparée au temps de relaxation du matériau

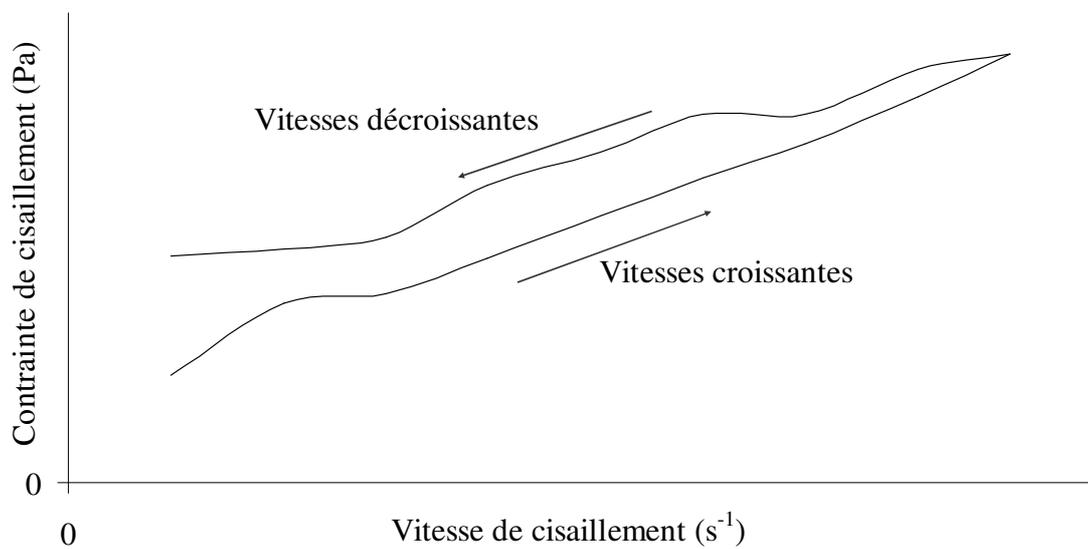


Figure II. 9: Courbes d'écoulements avec boucles d'hystérésis pour une durée d'application très longue comparée au temps de relaxation du matériau

II.2.2.1: Essais sur BAP selon le protocole BML

Les essais au BML4 débutent 10 min après le contact eau-ciment. Il commence par l'immersion du cylindre intérieur dans la cuve, en même temps que ce dernier est en rotation. La vitesse de la cuve est augmentée progressivement par paliers de vitesses croissants de 10 s de 1.4 à 12 s^{-1} , suivie des paliers de vitesses décroissants de 12 à 1.4 s^{-1} de même durée. Le potentiel de ségrégation dynamique du béton est évalué à la fin de la rampe descente à une vitesse de cisaillement constante correspond aux $\frac{2}{3}$ de la vitesse maximale, soit 8 s^{-1} .

L'essai est répété à 30, et 60 min après le premier essai afin d'étudier les évolutions temporelles des grandeurs rhéologiques.

Pour éviter l'évaporation entre chaque essai, le béton dans la cuve du rhéomètre, est recouvert d'un tissu humide.

Un exemple d'enregistrement des contraintes en fonction du temps pour différentes vitesses de cisaillement est montré sur la figure II.10

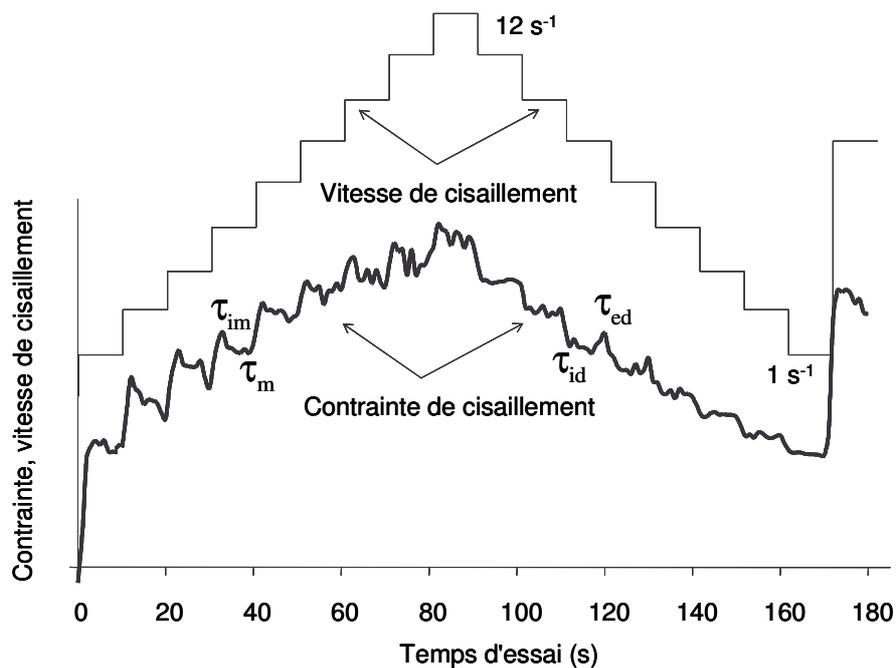


Figure II. 10: Exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps pour différents paliers de vitesse de cisaillement croissants et décroissants

Quand la vitesse de cisaillement augmente de 1 à 12 s^{-1} , pour chaque de vitesse de cisaillement, la contrainte diminue en fonction du temps sans atteindre une valeur d'équilibre

d'une valeur maximale τ_{im} à une valeur finale τ_m . Le béton se déstructure quand la vitesse de cisaillement augmente.

Quand la vitesse de cisaillement diminue de 12 s^{-1} à 1 s^{-1} , pour chaque vitesse de cisaillement, la contrainte initiale τ_{id} augmente en fonction du temps pour atteindre une valeur d'équilibre τ_{ed} . Le béton, déstructuré sous les paliers de vitesse croissants, se restructure quand la vitesse diminue. Pour l'ensemble des essais, l'équilibre des contraintes sur chaque palier de vitesses de cisaillement décroissant est atteint avant 10 s.

Soient χ la pente de la droite passant par les points $(\tau_0, 0 \text{ s}^{-1})$ et $(\tau_{ed}, 8 \text{ s}^{-1})$ et μ la pente de la droite $\tau_{ed} = f(\dot{\gamma})$ dans la partie décroissante des paliers de vitesse. Les mesures de μ et χ permettent d'obtenir le coefficient de ségrégation dynamique $\text{Seg} \left(\frac{\mu - \chi}{\chi} \times 100 \right)$ donné par la machine. Une valeur de Seg supérieure à 10% traduit une ségrégation du matériau durant l'essai et indique que l'échantillon testé est instable.

II.2.2.2: Essais sur pâtes de ciment selon le protocole BML

La plage de vitesse (90 à 265 s^{-1}) choisie permet d'éviter la ségrégation aux forts cisaillements et l'écoulement piston aux faibles cisaillements.

Après remplissage de la coupe du viscosimètre VT550, la vitesse du cylindre intérieur augmente très rapidement de manière linéaire de 0 à 265 s^{-1} , puis diminue de 265 à 0 s^{-1} . La durée totale de cisaillement de 20 s est suffisante pour effacer les artefacts possibles dus à l'introduction de la pâte dans la coupe du viscosimètre. Puis, la pâte dans la coupe du viscosimètre est recouverte d'un tissu humide afin d'éviter l'évaporation.

Après 10 min de repos, la pâte est soumise à des paliers de vitesses croissants, puis décroissants de 90 à 265 s^{-1} .

Le temps de palier a été fixé à partir d'essai préliminaire. Dans la gamme des pâtes testées, l'équilibre des contraintes sur chaque palier de vitesses décroissant est atteint avant 20 s . par conséquent, ce dernier est pris comme temps de palier pour chaque vitesse de cisaillement.

II.2.2.3: Détermination des grandeurs rhéologiques selon le protocole BML

La connaissance de la géométrie de l'appareil et des constantes de calibration k_T et k_N des lecteurs de couple et de vitesse du rhéomètre BML4 permettent le passage des mesures

(vitesse et couple) en volts (V) aux valeurs fondamentales (s^{-1} et Pa). Par contre, les enregistrements donnés par le viscosimètre sont directement en unités fondamentales

A partir des contraintes τ_m et τ_{ed} obtenues pour chaque vitesse de cisaillement, sont tracés les rhéogrammes ($\tau_m = f(\dot{\gamma})$ et $\tau_{ed} = f(\dot{\gamma})$). τ_m et τ_{ed} sont les moyennes obtenues sur 5 mesures.

Les grandeurs rhéologiques, seuil de cisaillement τ_0 et viscosité plastique μ , sont déterminées dans la partie décroissante des gradients de vitesses. τ_0 et μ sont données après interpolation linéaire correspondant à un comportement d'écoulement de type Binghamien. L'indice de thixotropie A_b , correspondant à l'aire comprise entre les courbes d'hystérésis est calculé de la manière suivante :

$$A_b = \int_{\dot{\gamma}_{\min}}^{\dot{\gamma}_{\max}} (\tau_m - \tau_{ed}) d\dot{\gamma} \quad (\text{II.21})$$

$\dot{\gamma}_{\max}$ et $\dot{\gamma}_{\min}$ sont des vitesses de cisaillement maximale et minimale. Leurs valeurs sont respectivement égales à 12 et 1.4 s^{-1} pour les BAP et 90 et 265 s^{-1} pour les pâtes de ciment

L'indice de thixotropie A_b , exprimé en $J/m^3.s$, représente la puissance volumique ou énergie fournie par unité de temps et de volume au matériau pour le déstructurer et l'amener de l'état initial (état structuré) à l'état d'équilibre.

Conclusion

Le tableau II.2 résume les gammes de vitesses et le temps de palier pour les pâtes et les BAP

Matériau	Appareils	Gamme de vitesses	Temps de palier
Pâte	Viscosimètre VT550	265 – 90 s^{-1}	20 s
BAP	BML4	1.4 – 12 s^{-1}	10 s

Tableau II. 2: Gamme de vitesse et temps de palier utilisés dans les pâtes et les BAP selon le protocole BML

La boucle d'hystérésis est très sensible aux conditions d'essai (gamme de vitesse de cisaillement couverte, temps mis pour la parcourir, le taux de variation de la vitesse) et de l'histoire thermo-mécanique antérieure du matériau. Par exemple, si les vitesses de cisaillement sont appliquées lentement, la microstructure a le temps de se réarranger selon une configuration lui assurant un état d'équilibre par rapport à la vitesse appliquée. Les courbes d'écoulement correspondant aux vitesses croissantes et décroissantes sont très proches. L'indice de thixotropie est faible. Par conséquent, la surface d'hystérésis est une mesure arbitraire qui donne au mieux une mesure relative.

En outre, elle ne fait pas la différence entre la restructuration et la déstructuration du matériau. De plus, l'essai commence à une vitesse de cisaillement faible, correspondant à une faible déstructuration. Pour les matériaux évolutifs tels que les matériaux cimentaires, pour les vitesses élevées, les processus d'hydratation ont le temps de se développer et de se superposer à la thixotropie. Lapasin [LAP, 83] a observé que pour la pâte de ciment, la valeur de la contrainte à l'équilibre à vitesse de cisaillement élevée, est particulièrement grande.

Il faut noter également que le protocole BML n'est pas très adapté pour comparer la thixotropie des matériaux de viscosités très différentes, ni à l'étude des fluides faiblement thixotropes. En effet, pour pouvoir comparer des degrés de thixotropie avec ce protocole, la gamme de vitesse et la durée des paliers doivent être fixes. Or, le réseau formé par la microstructure des matériaux très visqueux est très dense, fortement structuré, et donc difficile à casser ou déstructurer. Alors que celui formé par la microstructure des matériaux moins visqueux est lâche ou mou, et par conséquent très facile à déstructurer.

La déstructuration d'un matériau fortement visqueux requiert à une vitesse de cisaillement élevée un long temps de déstructuration par rapport à un matériau moins visqueux.

C'est ainsi que Dolz [DOL, 97], [DOL, 00] a développé un protocole et une théorie permettant de mieux étudier la déstructuration des gels faiblement thixotropes.

L'objectif dans ce travail de recherche est d'adapter ce protocole à l'étude de la déstructuration des BAP.

Le logiciel de pilotage du BML4 disponible en laboratoire ne permet pas d'utiliser un autre protocole que le protocole BML. Nous avons donc dû développer un nouveau programme informatique.

II.2.3: Protocole Dolz et méthodologie de détermination des grandeurs rhéologiques

II.2.3.1: Développement d'un logiciel d'essai rhéologique

Aidé par Thierry Chartier, assistant ingénieur du laboratoire LAMTI, j'ai dû m'initier à un langage informatique nouveau afin de mettre en place le nouveau programme informatique. Ce dernier, appelé "Rhéomaster", est développé sous Labview. Labview est un logiciel basé sur un langage de programmation graphique appelé langage G. Ses domaines d'application sont la commande et la mesure (acquisition de données, contrôle-commande d'instruments de mesure, de dispositifs expérimentaux, de bancs de test) à partir d'un ordinateur.

Ce nouveau programme donne une plus grande liberté à l'opérateur pour choisir ses protocoles et les paramètres d'essai qui conviennent le mieux à son étude. Ainsi, une fois le programme lancé, il demande à l'utilisateur le fichier dans lequel seront stockés les résultats de l'essai, le temps de contact eau – ciment, le protocole et les paramètres d'essai. Trois protocoles sont disponibles (vitesse de rotation constante, vitesse de rotation croissante par paliers, vitesse de rotation décroissante par paliers). Les paramètres d'essai sont : les vitesses maximale et minimale, l'incrément de vitesse (pas de vitesse), les durées des paliers, le temps d'attente entre chaque essai, le nombre de points à enregistrer par seconde.

L'arrivée du nouveau programme a permis d'utiliser le protocole Dolz.

Originellement appliqué aux gels faiblement thixotropes, ce protocole permet d'accéder à leur potentiel de déstructuration. La détermination du potentiel de déstructuration à l'aide de ce protocole nécessite aux minimums six valeurs de la surface de déstructuration à différents temps d'agitation. Son application aux gels ne pose pas de réels problèmes car les gels ne sont pas des matériaux évolutifs et leur préparation n'est pas lourde. Par conséquent, ils peuvent être préparés en grande quantité, repartis en plusieurs portions pour différentes mesures de la surface de déstructuration à différents temps d'agitation. Ce qui n'est pas le cas du béton. Aussi, le protocole a été légèrement modifié afin de l'adapter au béton.

La méthodologie utilisée consiste à laisser le béton se reposer et se restructurer entre chaque essai. Cette méthode nécessite de connaître le temps de restructuration du béton. Le protocole de détermination du temps de restructuration est bien décrit sur les figures. I.11 et I.12.

Ainsi, après différents temps de repos compris entre 2 et 30 min, le BAP fortement dosé en agent de viscosité est cisailé à une vitesse constante de $12 s^{-1}$ pendant 15 s.

La courbe ($\Delta\tau = f(\text{temps de repos})$) permet de déterminer le temps de restructuration. $\Delta\tau$ est la différence entre la contrainte maximale et la contrainte à l'équilibre. La courbe ($\Delta\tau = f(\text{temps de repos})$) (figure II.11) présente un plateau entre 8 et 16 minutes. Le milieu de ce plateau, c'est-à-dire 12 min, est considéré comme étant le temps de restructuration du béton à $12 s^{-1}$. Comme le BAP du plan expérimental testé est le béton fortement dosé en

agent de viscosité, nous avons considéré que le temps de restructuration de tous les autres bétons du plan expérimental est de 12 min.

La figure 11 ci-dessous présente la variation de $\Delta\tau$ en fonction du temps de repos.

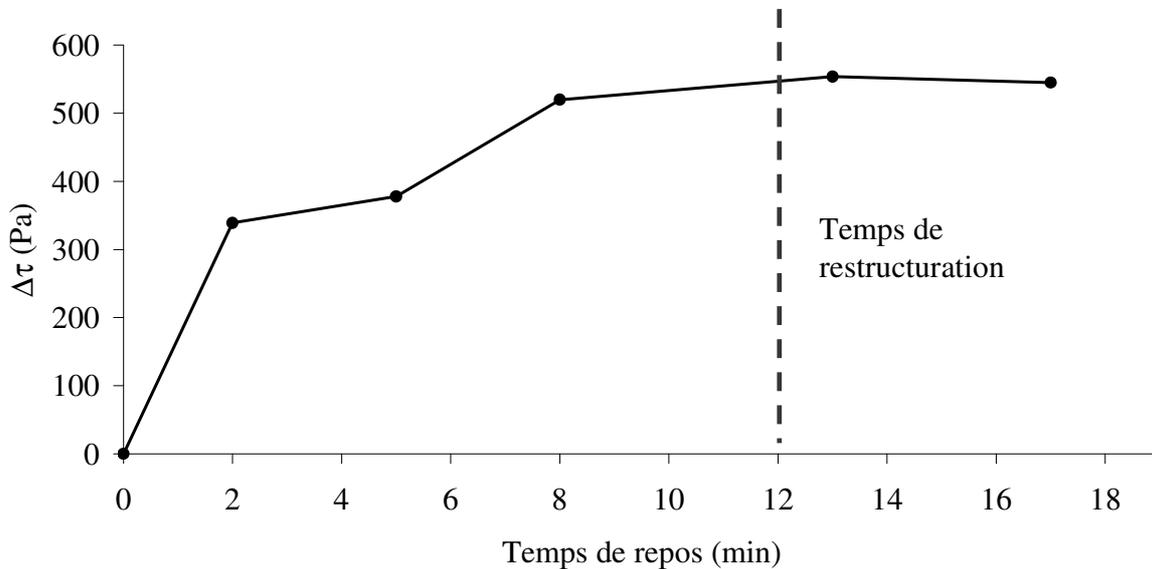


Figure II. 11: Temps de restructuration du BAP (E) comportant 0.95 % de AV à 21°C après une déstructuration à 12 s^{-1} pendant 15 s

II.2.3.2: Protocole Dolz

La grande particularité de ce protocole est que le temps de cisaillement correspondant à la vitesse maximale est variable. Il est important de rappeler que le but recherché avec ce protocole est d'étudier les mécanismes de déstructuration sous un cisaillement court ou prolongé.

Le protocole Dolz est basé sur des paliers de vitesse décroissants après cisaillement du matériau à grande vitesse pendant une durée variable, appelée temps d'agitation t_a . La surface de déstructuration $S(t_a)$ pour chaque t_a est la valeur de l'aire comprise entre les courbes τ_i et τ_f pour chaque $\dot{\gamma}$, exceptée la vitesse maximale. τ_i et τ_f sont les contraintes initiale et finale sur chaque palier de vitesse de cisaillement. A partir des valeurs de $S(t_a)$ obtenues, sera déterminée une grandeur, le potentiel de déstructuration, basée sur la théorie de Dolz. [DOL, 97].

• Gamme de vitesses utilisées

Les gammes de vitesses utilisées pour les pâtes et les bétons sont résumées dans le tableau II.3

Matériau	Appareils	Gamme de vitesses	Temps de palier
Pâte	Viscosimètre VT550	$265 - 90 \text{ s}^{-1}$	20 s
BAP	BML4	$1.1 - 7.5 \text{ s}^{-1}$	10 s

Tableau II. 3: Gamme de vitesse et temps de palier utilisés dans les pâtes et les BAP selon le protocole Dolz

II.2.3.2.1: Essais sur pâtes de ciment selon le protocole DoLz

Précisaillage identique au protocole BML pâtes précédemment.

Après 10 min de repos, la pâte est soumise à une augmentation très rapide de la vitesse de cisaillement jusqu'à 265 s^{-1} . Cette dernière est maintenue constante pendant une durée variable, notée t_a , appelée temps d'agitation ou temps de déstructuration. Ensuite, la vitesse diminue progressivement par paliers de 20 s de 265 s^{-1} à 90 s^{-1} .

Le protocole Dolz appliqué aux pâtes est présenté sur la figure II.12.

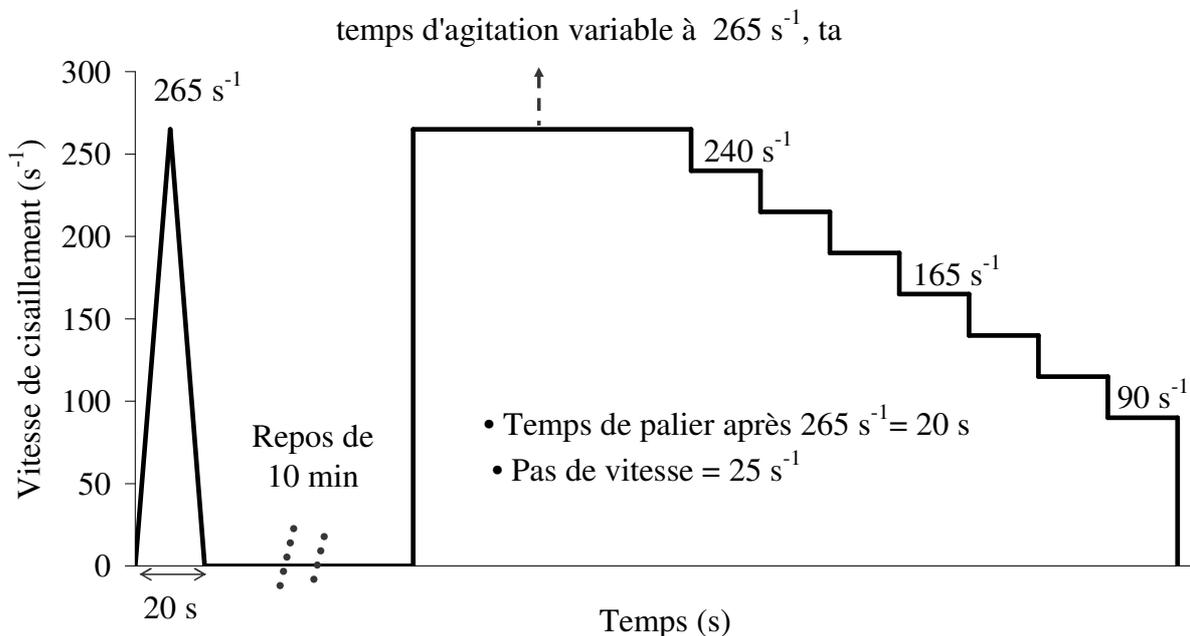


Figure II. 12: Protocole Dolz appliqué aux pâtes

Les essais préliminaires ont montré que dans la gamme des pâtes testées, le temps pour atteindre l'équilibre sous une vitesse de cisaillement de 265 s^{-1} est de 1200 s. Ce temps long

ne peut être atteint dans le cas du protocole Dolz en raison du changement des propriétés rhéologiques suite à une perte d'ouvrabilité durant l'essai. Aussi, pour éviter que les processus d'hydratation ne se superposent à la thixotropie, le temps maximal d'agitation est fixé à 240 s.

La figure II.13 montre un exemple d'enregistrement des contraintes de cisaillement en fonction du temps pour deux temps d'agitation pour une pâte de ciment

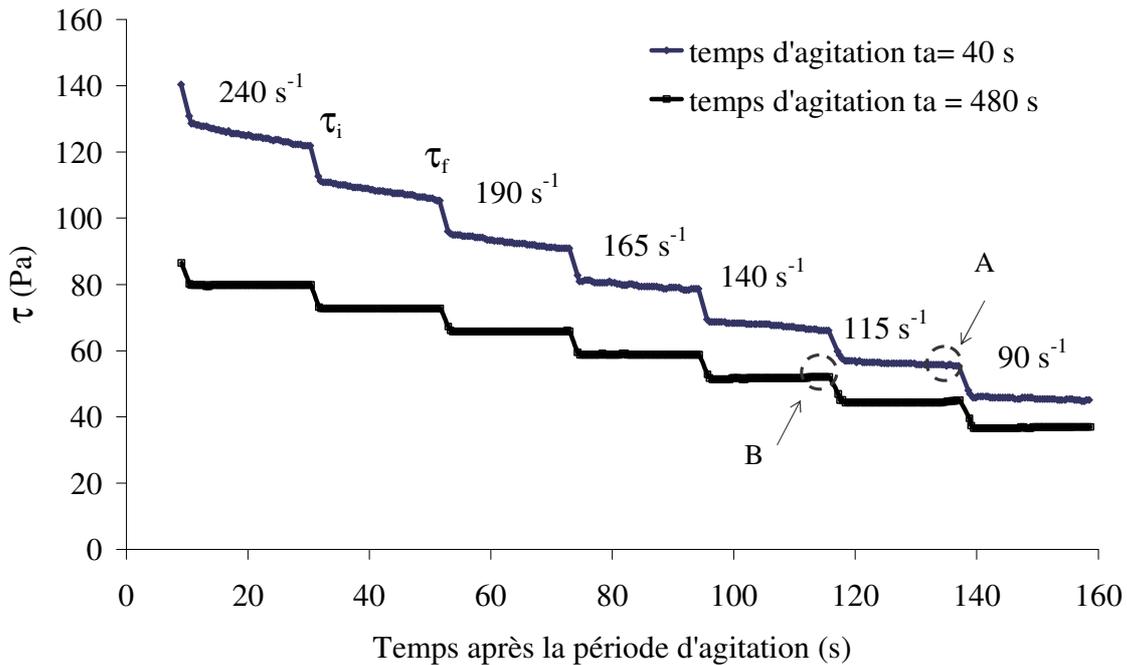


Figure II. 13: Exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps après le temps d'agitation pour deux temps d'agitation de 40 s et de 480 s

Les temps d'agitation sous la vitesse de cisaillement de 265 s^{-1} sont plus petits comparés au temps d'équilibre (1200 s). L'équilibre n'est pas atteint à la fin du palier de 265 s^{-1} : la pâte de ciment continue à se déstructurer quand la vitesse de cisaillement diminue d'où une diminution des contraintes de cisaillement sous 240 s^{-1} (Figure I.11b). Dans le protocole BML, l'augmentation des vitesses de cisaillement (paliers de vitesse croissant) permet de déstructurer suffisamment la pâte pour atteindre rapidement l'équilibre (20 s) dans la partie décroissante des vitesses de cisaillement. Contrairement au protocole BML, le temps de palier de 20 s ne permet pas d'atteindre l'équilibre pour les vitesses élevées ou pour les temps d'agitation courts : d'où une diminution continue des contraintes aux vitesses de cisaillement

élevées (temps d'agitation long de 480 s) ou pour chaque vitesse de cisaillement (temps d'agitation court de 40 s).

II.2.3.2.2:Essais sur BAP selon le protocole DoLz

La plage de vitesse est comprise entre 1.4 et $7.5 s^{-1}$. La gamme de vitesse a été réduite par rapport au protocole BML. Cette réduction de la vitesse maximale permet d'éviter la ségrégation. En effet, le temps de cisaillement à $7.5 s^{-1}$ peut être très long (environ 70 s).

Les essais au BML4 débutent 10 min après le contact eau - ciment. Il commence par l'immersion du cylindre intérieur dans la cuve, en même temps que ce dernier est en rotation. La vitesse de la cuve augmente très rapidement de manière linéaire de 0 à $7.5 s^{-1}$, suivie d'une diminution très rapide de 7.5 à $0 s^{-1}$. La durée totale est de 15s. Ce précisaillement permet d'effacer les artefacts possibles dûs à l'introduction du béton dans la cuve du rhéomètre.

Le béton dans la cuve du rhéomètre est recouvert d'un tissu humide afin d'éviter l'évaporation.

Après 12 min de repos, le BAP est soumis à une augmentation très rapide de la vitesse de cisaillement jusqu'à $7.5 s^{-1}$. Cette dernière est maintenue constante pendant une durée variable, notée t_a , appelée temps d'agitation ou temps de déstructuration. Ensuite, la vitesse diminue progressivement par paliers de 10 s de $7.5 s^{-1}$ à $1.4 s^{-1}$.

Pour éviter d'une part la ségrégation et d'autre part de prolonger le temps d'essai, le temps d'agitation maximale a été fixé à 70 s.

Après une déstructuration à $7.5 s^{-1}$ pendant des temps de déstructuration t_a compris entre 5 et 70 s, la vitesse suit la même histoire en "marches" d'escalier descentes de 10 s (Fig.II.12). Le temps de repos entre chaque essai est de 12 minutes pour permettre la restructuration des BAP.

II.2.3.2.3:Méthode de détermination du potentiel de déstructuration

Les grandeurs rhéologiques sont mesurées après la vitesse de cisaillement maximale ($265 s^{-1}$ pour les pâtes de ciments et $7.5 s^{-1}$ dans le cas des BAP). L'évolution temporelle de la contrainte (figure II.I3) pour chaque vitesse de cisaillement permet d'obtenir la contrainte initiale (τ_i) et la contrainte finale (τ_f). τ_i et τ_f sont respectivement les moyennes de 5 valeurs des contraintes de cisaillement initiale et finale. A partir des valeurs de τ_i et τ_f obtenues pour chaque vitesse de cisaillement, l'aire $S(t_a)$ comprise entre les courbes

d'écoulement ($(\tau_i = f(\dot{\gamma})$ et $\tau_f = f(\dot{\gamma}))$ (Fig. I) pour chaque temps d'agitation t_a est calculée en utilisant l'équation II.21) avec $\dot{\gamma}_{\min} = 165 s^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{\max} = 240 s^{-1}$ pour les pâtes et $\dot{\gamma}_{\min} = 3.2 s^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{\max} = 6.5 s^{-1}$ pour les BAP.

Les gamme de vitesse de cisaillement choisies pour calculer la surface de déstructuration permet d'éliminer d'éventuelles remontées de contraintes (par exemple point B sur la figure II.13) dues à la restructuration de la pâte aux faibles vitesses. Le but étant de déterminer l'énergie de déstructuration du béton.

La surface de déstructuration déterminée pour chaque temps d'agitation t_a est représentée en fonction de la racine carrée du temps d'agitation. Deux exemples de courbes obtenues sont présentés sur la figure II.14.

Cette courbe montre que la surface de déstructuration $S(t_a)$ diminue quand le temps d'agitation t_a augmente. En effet, une augmentation du temps d'agitation se traduit par une déstructuration plus importante de la pâte sous la vitesse de cisaillement de $265 s^{-1}$ dont la conséquence est une diminution plus importante de la différence de contrainte $\Delta\tau$ entre la contrainte de cisaillement initiale τ_i et la contrainte de cisaillement finale τ_f . La diminution de $\Delta\tau$ conduit à une diminution de la surface de déstructuration $S(t_a)$.

Lorsque le temps d'agitation croît, le comportement rhéologique de la pâte tend vers celui d'un fluide newtonien dû à une déstructuration ou une décoagulation de plus en plus importante de sa structure interne. Ce comportement a déjà été observé par de nombreux auteurs sur des gels de polymères [DOL, 97], [DOL, 00], [HER, 05].

Une évolution exponentielle de $S(t_a)$ en fonction de la racine carrée du temps d'agitation t_a est observée sur la figure II. Ce comportement peut s'écrire en utilisant l'équation suivante :

$$S(t_a) = S(0)e^{-K\sqrt{t_a}} \quad (II.22)$$

Cette fonction respecte les conditions limites définies par :

$$S(t_a) = S(0) \quad (II.10)$$

Quand $t_a = 0$, la rampe de vitesses décroissante est appliquée à une pâte complètement structurée qui se déstructure quand la vitesse diminue. La différence $\Delta\tau$ entre les contraintes

initiale τ_i et finale τ_f pour chaque vitesse de cisaillement est maximale. Des valeurs maximales de $\Delta\tau$ conduisent à une valeur maximale de la surface de déstructuration. La valeur de $S(0)$ est obtenue par régression.

$$S(\infty)=0 \quad (\text{II.11})$$

Pour des longs temps d'agitation (quand t_a tend vers l'infini (∞)), la rampe décroissante débute dans un matériau complètement déstructuré qui se restructure progressivement quand la vitesse diminue. La différence $\Delta\tau$ entre les contraintes initiale τ_i et finale τ_f pour les vitesses de cisaillement élevées est minimale, voir nulle. Des valeurs nulles de $\Delta\tau$ conduisent à une valeur nulle de $S(t_a)$. K est une constante relative à chaque pâte et définie par Dolz [DOL, 97] comme étant la variation de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction du temps d'agitation t_a . La constante K peut être assimilée au potentiel de déstructuration du mélange sous la vitesse de cisaillement donnée. En effet, à la plus grande vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_{\max}$ correspond la plus grande énergie ΔE utilisée pour déstructurer le matériau. Cette énergie permettra de casser les liens ou les microstructures qui ont un puits de potentiel inférieur ou égal à ΔE . Ainsi, le matériau dont le potentiel K est le plus grand correspond à celui dont les propriétés de thixotropie sont les plus importantes sous la vitesse $\dot{\gamma}_{\max}$.

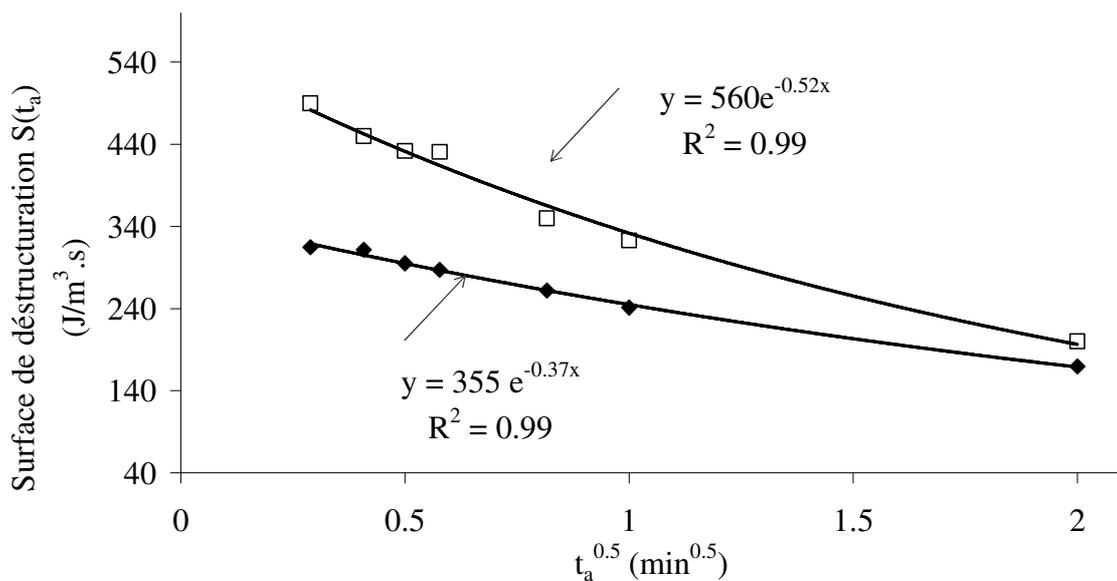


Figure II. 14: Deux exemples de courbes montrant les variations de la surface de déstructuration en fonction de la racine carrée du temps d'agitation

Conclusion

Dans le cas des pâtes et des BAP fortement chargés en fine (Tableau III.2) étudiés dans cette thèse, les deux protocoles choisis sont complémentaires. En effet, dans le cas des matériaux fortement chargés en fines, le temps nécessaire pour que les contraintes atteignent l'équilibre sur chaque palier de vitesse est très long. Le protocole BML, grâce aux paliers de vitesse croissants permet d'obtenir l'équilibre des contraintes à la fin des paliers de vitesse décroissants, le matériau étant fortement déstructuré dans la partie croissante des vitesses de cisaillement. Ce qui n'est pas le cas avec le protocole Dolz. Ainsi, le protocole BML contrairement au protocole Dolz permet d'obtenir le seuil de cisaillement et la viscosité plastique des pâtes et des bétons étudiés dans la partie décroissante des vitesses de cisaillement.

Ces protocoles serviront à étudier les effets de la température et du dosage en agent de viscosité sur les BAP et les pâtes. Les essais sur béton étant lourds, il est nécessaire d'adopter une stratégie expérimentale capable de réduire le nombre d'essais sans perdre en précision et d'être capable de planifier d'une façon formelle la campagne d'essais. Le plan factoriel répond bien à cette préoccupation.

II.3: Conclusion générale

Il a été exposé dans ce chapitre les deux protocoles choisis pour étudier les effets de la température et du dosage en agent de viscosité sur la thixotropie des BAP.

Le logiciel de pilotage du BML4 disponible en laboratoire ne permet pas d'utiliser un autre protocole que le protocole BML. Nous avons donc dû développer un nouveau programme informatique sous Laview afin d'utiliser le protocole Dolz sur le BML4.

Dans ce chapitre a également été présenté le plan factoriel composite centré 2^2 utilisé afin de réduire le nombre d'essais et d'étudier l'effet des facteurs ainsi que leurs interactions.

Après avoir décrit la méthodologie expérimentale utilisée, il ne reste plus qu'à confectionner les pâtes et les BAP. C'est ce que fera l'objet du chapitre III.

Chapitre III: Les matériaux

Ce chapitre présente dans un premier temps la composition des BAP et des pâtes de ciment utilisés. Puis, une description des différents constituants, les procédures de malaxage ainsi que les essais de caractérisation des bétons et des pâtes à l'état frais est réalisée.

III.1: Composition des mélanges

Ces travaux de recherche ont été réalisés sur des BAP. La mise en place du protocole Dolz a nécessité également des études sur pâtes très fluides. Il faut rappeler que l'objectif de cette étude est de quantifier la thixotropie des BAP juste après le malaxage et pendant la période dormante en fonction du dosage en agent de viscosité et à différentes températures. Si les effets de ségrégation et de thixotropie se superposent, il est difficile, voir impossible de les séparer [WAL, 03a]. Par conséquent, il faut s'assurer que le matériau à tester soit stable avant et après la mesure afin d'éviter les effets de ségrégation pour ne mesurer que ceux de la thixotropie.

En outre, la température est l'un des facteurs qui peut influencer fortement la stabilité des BAP. Aussi, pour explorer une large gamme de température, comme c'est le cas dans cette étude, il est donc important de partir d'une formule robuste. C'est pourquoi, la formule choisie pour la confection des BAP est celle du voile numéro six du projet national béton autoplaçant (PN B@P). Le programme expérimental en vraie grandeur mis en place par ce projet avait pour but de tester les BAP en conditions réelles d'utilisation sur chantier. L'étude de l'influence de la thixotropie sur les pressions contre les coffrages de voiles de grande hauteur a été l'un de ses objectifs. La formule choisie a servi dans ce projet à confectionner un BAP thixotrope qui a été testé en conditions réelles de chantier.

Cette formule robuste (agent de viscosité et grande quantité de fines) permet de confectionner des BAP stables dans une large gamme de températures et de vitesses de cisaillement. En outre, les résultats obtenus peuvent comparer dans certains cas avec ceux du projet PN B@P. Les tableaux III.1 et III.2 donnent respectivement la composition des BAP et des pâtes de ciment utilisés.

Matériaux	Dosage
Ciment (Kg/m ³)	324
Filler calcaire (Kg/m ³)	235
Sable 0/4 (Kg/m ³)	665
Gravillon 4/12 (Kg/m ³)	834
Superplastifiant Cimfluid 231	A ajuster pour obtenir un étalement constant de 650 ± 10 mm
Agents de viscosité collaxim L4 ou collaxim FF	Variable d'essai
Eau efficace (Kg/m ³)	230
Eau/(Ciment + filler calcaire)	0.41
Gravillon/sable ou G/S	1.25
% de Pâte	42.1

Tableau III. 1: Matériaux et proportions des BAP

Matériaux	Dosage
Ciment (Kg/m ³)	815
Filler calcaire (Kg/m ³)	497
Superplastifiant Cimfluid 231	A ajuster pour obtenir un étalement constant de 300 ± 10 mm
Agents de viscosité Collaxim L4 ou collaxim FF	Variable d'essai
Eau efficace (Kg/m ³)	491
Eau/(Ciment + filler calcaire)	0.35

Tableau III. 2: Matériaux et proportions des pâtes

Il existe sur le marché une grande diversité de matériaux de caractéristiques morphologiques, mécaniques et physico-chimiques différentes susceptibles d'entrer dans la formulation des BAP. Chaque constituant joue un rôle précis dans les propriétés du béton de l'état frais à l'état durci. Il existe parfois des incompatibilités entre constituants pouvant affecter de manière importante les propriétés rhéologiques ou l'ouvrabilité du béton.

Aussi, vu la grande diversité des matériaux entrant dans la composition des BAP disponibles sur le marché, il est nécessaire de préciser ceux utilisés dans cette étude. Ainsi, seront décrites dans un premier temps les caractéristiques des matériaux utilisés, puis les compositions des mélanges (béton, pâte) et enfin les méthodes de malaxages ainsi que les caractérisations des BAP et des pâtes à l'état frais.

III.2: Constituants des mélanges

III.2.1: Ciment

L'ensemble des essais a été réalisé avec un seul ciment. C'est un CEM I 52.5 N de la société Holcim à Lumbres. Il s'agit d'un ciment portland ordinaire à haute résistance initiale. Les caractéristiques physiques et mécaniques et la composition chimique sont données respectivement dans les tableaux III.3 et III.4.

Matériau	densité	Surface spécifique Blaine (m ² /kg)	Refus au tamis de 200µm	Temps de prise Vicat (min)	Résistance à la compression (MPa)
Ciment	3.1	410	0.0	- initial : 150 - final : 220	- 1 jour: 24 - 28 jours: 62

Tableau III. 3: Caractéristiques physiques et mécaniques du ciment

Oxyde de silicium (SiO ₂)	20.4
Oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃)	5.0
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)	3.2
Oxyde de calcium (CaO)	63.8
Oxyde de magnésium (MgO)	0.9
Anhydride sulfurique (SO ₃)	3.1
Oxyde de potassium (K ₂ O)	0.79
Oxyde de sodium (Na ₂ O)	0.24
Dioxyde de carbone (CO ₂)	1.1
Oxyde de calcium libre (CaO)	1.0
Oxyde de sodium (Na ₂ O) équivalent actif	0.76
Oxyde de sodium (Na ₂ O) équivalent	0.76
Ions chlorures (Cl ⁻)	0.05
Ions sulfures (S ²⁻)	0.01
Perte au feu	1.8
InS	0.5

Tableau III. 4: Caractéristiques chimiques du ciment (en % massique)

Le ciment a été stocké dans des bidons étanches et placés dans une salle climatisée à 20°C afin de lui assurer une meilleure conservation et contrôler son degré d'humidité relatif. La taille des grains de ciment, leur distribution granulométrique, leur forme, leur surface spécifique ou finesse ont une grande influence sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et esthétiques du béton. La proportion des principales phases (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF) (Annexe D) est donnée dans le tableau III.5. Le pourcentage massique de gypse est de 5.5%.

Alite ou silicate tricalcique (C ₃ S)	58
Bélite ou silicate bicalcique (C ₂ S)	15
Célite ou aluminat tricalcique (C ₃ A)	8
Aluminoferrite tétracalcique (C ₄ AF)	11

Tableau III. 5: Composition chimique du ciment (en % massique) déduite des formules de Bogue

III.2.2: Addition calcaire

Le calcaire est une addition quasiment inerte (de type I) appelé aussi filler calcaire. Il est utilisé pour deux fonctions : rôle de remplissage de la granulométrie et support de germination des hydrates.

Les caractéristiques physiques des additions calcaires qui peuvent affecter la demande en eau et/ ou la sensibilité des BAP et par conséquent la rhéologie sont la finesse, la distribution granulométrique, la taille des grains et le coefficient d'absorption. Sont présentées dans cette partie la composition et les caractéristiques physico-chimiques du filler utilisé.

Il est commercialisé sous le nom Filler CM120 (FS9212) par la société Carrières du Boulonnais et est essentiellement composé de carbonates (97.57 %).

Sa composition et ses caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau III.6 suivant :

Nature	Carbonates	CaCO ₃	S	Cl-	SO ₃	Surface Blaine	Densité
Filler calcaire	97.57 %	94.22 %	0.02 %	0.003 %	0.06 %	362 m ² /kg	2.71

Tableau III. 6: Composition chimique (en % massique) et caractéristiques physiques du filler

La figure III.1 donne les caractéristiques du fuseau granulométrique de fabrication (zone contenant 95% des courbes granulométriques du matériau) et de régularité (étendue de la zone dans laquelle doivent se situer 95% des courbes obtenues au cours du contrôle) provenant de la fiche technique du matériau. Elle montre que l'addition calcaire a une granulométrie très fine (plus de 87 % de passants à 63 µm).

Ces fines (grains de taille < 0.125 mm) interviennent sur le comportement visqueux du béton en assurant une bonne maniabilité et une bonne stabilité en limitant les risques de ségrégation et de ressuage.

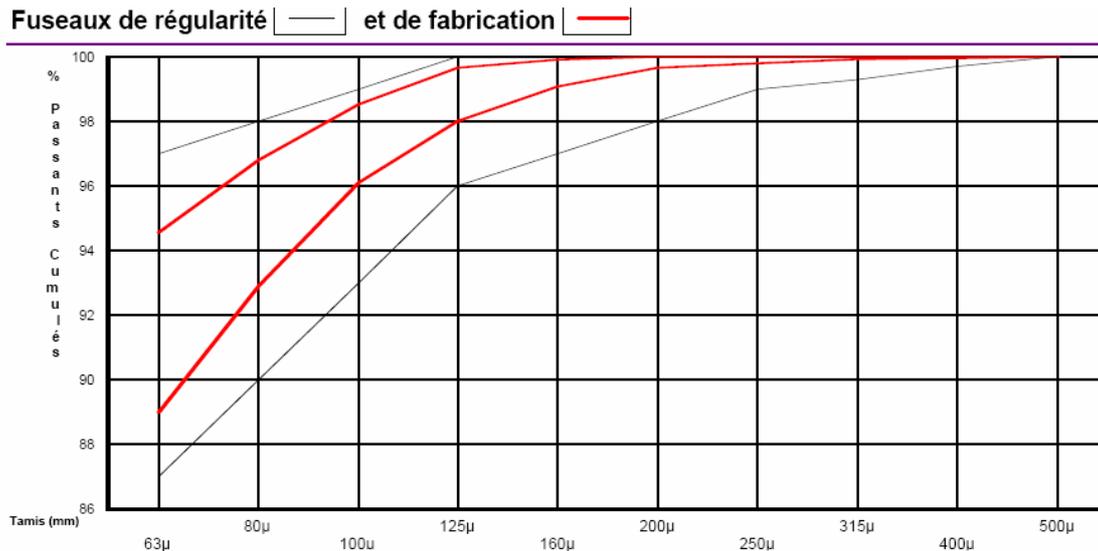


Figure III. 1: Fuseau granulométrique de fabrication et de régularité du filler calcaire

III.2.3: Granulats

Les granulats forment le squelette granulaire du béton et du mortier et conditionne à la fois leurs caractéristiques et leur coût. De natures pétrographiques diverses et considérés comme chimiquement inertes, les granulats sont caractérisés par les dimensions extrêmes d et D qui représentent respectivement la plus petite et la plus grande des dimensions déterminées par analyse granulométrique sur des tamis à mailles carrées selon la norme EN 931-1.

Les frottements entre les granulats limitent la fluidité des BAP. En outre, les granulats sont à l'origine du blocage du béton en zone confinée. Toutefois, ils permettent d'augmenter la compacité du squelette granulaire du béton permettant de minimiser sa porosité et donc de réduire la quantité de liant nécessaire à une bonne ouvrabilité et une résistance souhaitées. Les BAP contiennent un faible volume de granulats par rapport aux bétons ordinaires et un rapport gravillon/sable (G/S) proche de 1. Les BAP peuvent être formulés avec des granulats roulés ou concassés [AFG, 08]. Par rapport aux bétons ordinaires, les BAP sont très sensibles aux écarts de composition et particulièrement aux écarts de teneur en eau qui influence de manière considérable leur viscosité et leur capacité d'autocompaction. Il est indispensable de s'écarter le moins possible de la valeur du dosage en eau planifiée. Il est par conséquent très important de mesurer et de prendre en compte l'humidité des granulats et particulièrement celle du sable. L'association française de génie civil (AFGC) [AFG, 08] fixe la variation du dosage en eau entre 5 et 10 litres pour 1m^3 de béton. Aussi, de manière à contrôler et à maîtriser la teneur en eau efficace du béton, les granulats utilisés dans cette étude sont séchés.

Le séchage des granulats est effectué à 105 °C dans une enceinte climatique pendant 48 h. Un sable 0/4 mm et un gravillon 4/12 mm sont utilisés pour assurer une régularité granulométrique. La taille maximale des gravillons dans les BAP est comprise entre 10 et 20 mm [AFG, 08] afin de limiter le risque de blocage dans les zones confinées. Les caractéristiques physico-chimiques des granulats susceptibles d'affecter les propriétés rhéologiques des BAP sont la granulométrie, l'angularité, la demande en eau, la densité, etc. Aussi, seront présentées les caractéristiques physico-chimiques des granulats utilisés. La figure III.2 présente les courbes d'analyse granulométrique des granulats utilisés.

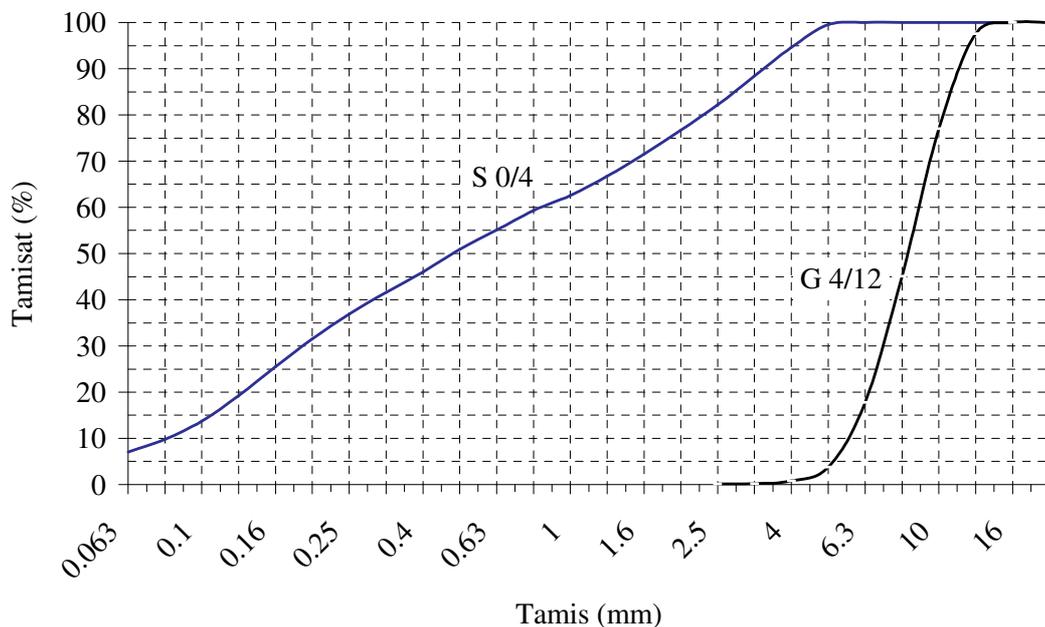


Figure III. 2: Analyse granulométrique du sable et du gravillon

III.2.3.1: Sable

Il est produit par la société Carrières du Boulonnais. Il s'agit d'un sable calcaire viséen dur compact lavé à 7% de fines. Ses caractéristiques physiques sont représentées dans le tableau III.7

Granulat	Forme	Classe granulaire (mm)	densité	Coefficient d'absorption Ab (%)	Module de finesse MF (%)	Nature pétrographique (origine)
Sable	concassé	0/4	2.66	0.6	2.73	Calcaire Viséen

Tableau III. 7: Caractéristiques physiques du sable

III.2.3.2. Gravillon

Produit par les Carrières du boulonnais, le gravillon est un calcaire viséen dur compact lavé, ce qui permet de maîtriser le dosage en fine dans le béton. Les granulats ont la même densité, ce qui limite le risque de ségrégation entre sable et gravillon. Le tableau III.8 donne les caractéristiques physiques du gravillon.

Granulat	Forme	Classe granulaire (mm)	densité	Coefficient d'absorption (%)	Nature pétrographique (origine)
Gravillon	concassé	4/12	2.66	0.74	Calcaire Viséen

Tableau III. 8: Caractéristiques physiques du gravillon

III.2.4: Les adjuvants

Les adjuvants utilisés dans cette étude sont un superplastifiant (cimfluid 231) et deux agents de viscosité (collaxim L4 et FF) développés par la société Axim de Italcementi group. Ils agissent uniquement sur les propriétés rhéologiques des BAP. Les fiches techniques des adjuvants sont présentées en annexe D.

III.2.4.1: Superplastifiant (SP)

Le cimfluid 231 est une solution non chorée à base de polynaphtalènes sulfonés (PNS). Conforme à la norme EN 934-2, le cimfluid 231 est un polymère anionique à structure linéaire avec des groupes sulfonates SO_3^- réguliers illustrés sur la figure III.3.

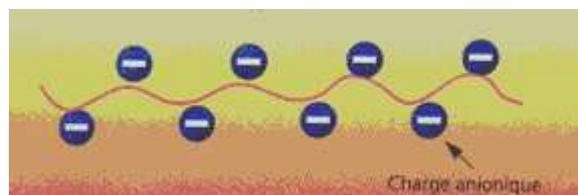


Figure III. 3: Structure linéaire du PNS [AXI, 08]

Il appartient à la famille des superplastifiants hauts réducteurs d'eau. Les molécules du PNS ou polyélectrolyte s'adsorbent "à plat" à la surface des grains de ciment ou des hydrates [AXI, 08], leurs groupes anioniques neutralisent les différentes charges du ciment et leur confèrent une surface négative [JOL, 98]. Le PNS déflocule et disperse les grains de ciment dans le béton essentiellement par répulsion électrostatique. A rapport E/C constant, il augmente la

fluidité du béton. Le seuil de cisaillement et la viscosité plastique diminuent. Il peut être utilisé en mode direct (directement ajouté dans l'eau de gâchage), en mode différé (ajouté à la fin du malaxage) ou en mode fractionné (une partie dans l'eau de gâchage et l'autre partie en fin du malaxage). Dans cette étude, les dosages de superplastifiant sont exprimés en pourcentage d'extraits sec par rapport à la masse du ciment.

Le fabricant recommande un dosage compris entre 0.3 et 3 % de la masse de ciment selon l'effet désiré. Le dosage en superplastifiant est ajusté pour obtenir un étalement constant de 650 mm (pour les BAP) ou 300 mm (pour les pâtes de ciment) selon le plan d'expérience fixé. Les caractéristiques physico-chimiques du cimfluid 231 sont indiquées sur le tableau III.9.

Nom chimique usuel	Polynaphtalène sulfonate (PNS)
Nom commercial	Cimfluid 231
Mode d'action	Répulsion électrostatique
Type de structure	Structure linéaire
Densité (20°C)	1.15 ± 0.03
pH	9.0 ± 1
Extrait sec	32.0 ± 1.6 %
NaO ₂ équivalent	≤ 5.3 %
Teneur en chlorure (Cl ⁻)	< 0.1 %

Tableau III. 9: Caractéristiques physico-chimiques du superplastifiant

III.2.4.2: Agents de viscosité (AV)

Le collaxim L4 et le collaxim FF sont des agents de cohésion. Comme les fines, ils ont pour rôle de stabiliser les mélanges [KHA, 98] en empêchant le ressuage et en limitant le risque de ségrégation des granulats en rendant la pâte plus épaisse. L'association Française de Génie Civil [AFG, 08] recommande leur utilisation dans les cas où les rapports massiques Eau/ciment ou eau/fines sont élevés sans toutefois indiquer une valeur de référence. Les BAP utilisés dans cette étude ont un rapport eau/ciment ou eau/liant respectivement égales à 0.71 et 0.41. Ce qui justifie l'emploi d'agent de viscosité.

- Le collaxim L4 est une suspension de polysaccharide dans de l'huile végétale. Les polysaccharides sont des polymères à longues chaînes qui adhèrent à la périphérie des molécules d'eau présentes entre les grains de ciment appelées eau interstitielle. L'eau devient plus visqueuse, plus collante, plus épaisse. Certaines molécules adjacentes peuvent développer des forces d'attraction, bloquant par cette association le mouvement de l'eau libre. Ce qui conduit à une gélification de la solution entraînant une augmentation de la viscosité et du seuil.

- Le collaxim FF est un agent de cohésion puissant utilisé comme ajout dans les bétons conformément à la norme EN 206-1. Il a la même mode d'action que le collaxim L4.

Les tableaux III.10 et III.11 donnent les caractéristiques physico-chimiques des deux agents de cohésion.

Nom chimique usuel	Polysaccharide
Nom commercial	Collaxim L4
Mode d'action	- Adsorption et fixation des molécules d'eau - Association des chaînes de polymères - Chevauchement et enchevêtrement des chaînes de polymères
Densité (20°C)	0.93 ± 0.03
pH	9.5 ± 1.0
Extrait sec	100 %

Tableau III. 10: Caractéristiques physico-chimiques du collaxim L 4

Nom commercial	Densité (20°C)	pH	Extrait sec	NaO ₂ équivalent	Teneur en chlorure Cl ⁻
Collaxim FF	1.73 ± 0.03	9.5 ± 1.0	36 ± 1.8 %	≤ 5.3 %	< 0.10

Tableau III. 11: Caractéristiques physico-chimiques du collaxim FF

III.2.5: Eau

L'eau est le constituant indispensable à la fabrication du béton. Elle intervient par ses propriétés mécaniques et physico-chimiques à toutes les étapes de la vie du matériau.

Mais toutes les eaux ne conviennent pas pour confectionner un béton : les excès d'impuretés contenues dans elles peuvent affecter les propriétés rhéologiques (aptitude à être mise en place), l'esthétique (apparition des taches à la surface du béton), les résistances mécaniques, la durabilité (corrosion des armatures,...) [NEV, 00]. La qualité de l'eau de gâchage doit être contrôlée.

L'eau utilisée pour la confection des matériaux est celle du robinet.

Les différents états de l'eau dans le mélange sont classés de la manière suivante:

- Eau libre : c'est celle n'ayant pas encore participé à la réaction d'hydratation et qui se trouve entre les grains (eau intergranulaire). C'est elle qui va assurer la plasticité du mortier et la réaction d'hydratation du ciment.

- Eau absorbée (norme EN 206-1) : c'est l'eau retenue par la porosité des grains privant la pâte d'une partie de l'eau qui lui est destinée. La connaissance du coefficient d'absorption

permet de déterminer la quantité d'eau interne. Le coefficient d'absorption est défini comme le rapport de l'augmentation de la masse de l'échantillon après imbibition par l'eau, à la masse sèche de l'échantillon. Cette imbibition est obtenue par immersion de l'échantillon dans l'eau pendant 24 heures à 20°C à la pression atmosphérique (NF P 18-554 et 18-555) [DUP, 04].

Il est défini par la relation égal à $(M_a - M_s) \times 100 / M_s$ où M_a et M_s sont respectivement la masse de l'échantillon sec après passage à l'étuve (105°C) et la masse de l'échantillon imbibé, surface sèche.

- Eau superficielle : c'est l'eau adsorbée et retenue à la surface des granulats.

- Eau efficace : c'est la totalité de l'eau contenue dans le mélange, au moment du malaxage, diminuée de la quantité d'eau retenue par la porosité des granulats et des additions.

L'eau efficace est la quantité d'eau nécessaire à la fabrication du béton. C'est une grandeur importante à maîtriser. Elle est nécessaire pour obtenir une bonne ouvrabilité. Lors du malaxage, une partie de l'eau (eau de remplissage) sert à combler la porosité du squelette granulaire compact tandis que l'autre partie (eau d'écartement) sert à desserrer le squelette granulaire pour donner une mobilité suffisante aux grains. Ce qui permet une mise en œuvre aisée. Une augmentation du dosage en eau diminue la concentration en solides : le seuil de cisaillement et la viscosité plastique diminuent. A l'inverse une diminution du dosage en eau augmente la densification du mélange, les frottements entre les grains s'accroissent : le seuil de cisaillement et la viscosité plastique augmentent.

La connaissance de la quantité d'eau totale permet de déterminer le volume de pâte pour 1m^3 [BAR, 97]. L'eau totale est la somme de l'eau introduite dans le malaxeur au moment du malaxage (eau d'apport) et de l'eau apportée par les matériaux (granulats, additions et adjuvants).

III.3: Procédures de malaxage et de conservation des mélanges

Dans cette étude, la température est une variable. Aussi, il est nécessaire que le béton ou la pâte étudiée soit à la température de l'essai après sa fabrication. Pour remplir cette condition, les matériaux (ciment, filler calcaire, granulats) pesés et conservés dans des sacs plastiques, l'eau et le malaxeur sont placés dans une chambre climatique à la température de l'essai pendant 24 heures.

III.3.1: Procédure de malaxage des BAP

30 litres de béton sont fabriqués pour chaque essai dans un malaxeur à axe vertical. Le malaxeur a une capacité totale de 50 litres. La cuve tournante entraîne les matériaux en mouvement circulaire à vitesse constante permettant leur malaxage par les pales. Le superplastifiant permet de maintenir l'étalement au cône d'Abrams constant à 650 ± 10 mm quelles que soient la quantité d'agent de viscosité utilisée et la température du BAP.

Le protocole de malaxage est celui mis en place par le Laboratoire d'Artois Mécanique, Thermique et Instrumentation avec introduction de $2/3$ de superplastifiant dans l'eau de gâchage. Le malaxage se fait en quatre étapes :

⇒ **Chargement et humidification des granulats**

1. Introduction du gravillon et du sable à l'état sec à la température d'essai,
2. malaxage pendant 30 secondes,
3. introduction de l'eau de pré - mouillage et malaxage pendant 30s,
4. arrêt du malaxeur et humidification des granulats pendant 10 min (malaxeur couvert pour éviter l'évaporation).

⇒ **Malaxage initial**

Ajout du ciment et du filler calcaire,

1. malaxage pendant 30 secondes
2. Sans arrêter le malaxage, introduction progressive de la quantité d'eau restante contenant $2/3$ de superplastifiant, puis l'agent de viscosité et enfin le reste de superplastifiant nécessaire à l'obtention d'un étalement de 650 ± 10 mm au cône d'Abrams et malaxage pendant 3 minutes.

⇒ **Arrêt du malaxeur**

Raclage de la paroi de la cuve à l'aide d'une truelle pendant 1 minute

⇒ **Malaxage final**

Malaxage final pendant 2 minutes.

Les premières mesures sur le béton sont effectuées à 7 minutes après le contact eau-ciment pour permettre aux réactions initiales du système ciment - eau - adjuvant de se stabiliser.

L'étalement au cône d'Abrams, la température et la densité sont déterminés immédiatement à la fin du malaxage.

Les mesures rhéologiques débutent 10 min après le contact eau – ciment.

A la fin de chaque essai, le béton est vérifié visuellement pour détecter d'éventuels signes de ségrégation. Il est ensuite remanié dans la cuve du rhéomètre à l'aide d'une tige métallique afin d'avoir une bonne homogénéisation.

III.3.2: Procédure de malaxage des pâtes

Deux litres de pâte sont préparés pour chaque essai dans un malaxeur Hobart à mouvement planétaire de capacité 10 litres.

Toutes les pâtes ont le même étalement au muni cône (300 ± 10 mm) quels que soient le dosage en agent de viscosité et la température de la pâte. Le protocole de malaxage des pâtes est décrit dans le tableau III.112.

Etat du malaxeur	Etape	Vitesse de malaxage (rpm)	Durée (s)
Arrêt	Ajout de 2/3 de SP	0	
Marche	Ajout progressif du ciment	140	90
Marche	Ajout progressif de filler calcaire		60
Marche	Passage à grande vitesse	285	30
Arrêt	Raclage des parois du malaxeur	0	
Marche	Ajout progressif de AV	140	15
Marche	Ajout progressif du reste de SP		
Marche	Changement de vitesse	285	120

Tableau III. 12: Protocole de malaxage de la pâte

La température, l'étalement au mini cône et la densité de la pâte sont mesurés immédiatement à la fin du malaxage.

Les mesures rhéologiques débutent 8 min après le contact eau – ciment.

III.3.3: Procédure de conservation des mélanges

Entre les essais, le béton et la pâte respectivement dans la cuve du rhéomètre et le bol du malaxage sont recouverts d'un tissu préalablement mouillé afin de prévenir toute évaporation qui conduirait à la modification des propriétés rhéologiques (augmentation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique) du mélange.

Les mélanges (béton, pâte de ciment) et les matériels sont conservés dans une enceinte climatique ou une salle climatisée ayant une humidité relative contrôlée et une température calée sur celles des essais.

Un suivi temporel de la température du béton et de la pâte est effectué tout long des essais afin de s'assurer de la non variation de la température du mélange.

III.4: Caractérisation des BAP

L'ouvrabilité d'un béton est sa capacité à être transporté, à être mis en place et à remplir les coffrages tout en restant homogène. C'est une propriété qui évolue dans le temps et qui dépend fortement du contexte de chantier (moyens de transport, moyen de mise en place,...). L'ouvrabilité du béton est caractérisée par la fluidité et l'homogénéité (stabilité) de ce dernier. La fluidité et l'homogénéité peuvent être appréciées par différents essais suivant trois caractéristiques principales : le remplissage, la résistance à la ségrégation (stabilité) et la capacité de passage à travers les zones confinées (coffrage très ferrailé, droit d'un diaphragme, etc) [AFG, 08]. L'AFGC recommande trois essais empiriques pour caractériser les BAP:

- mobilité en milieu non confiné (déterminée par l'essai d'étalement au cône d'Abrams)
- mobilité en milieu confiné (évaluée par l'essai d'écoulement à la boîte en L ou L - Box)
- stabilité (décrite par l'essai de stabilité au tamis)

Les différents matériels et mode opératoire des différents essais sont présentés ci-dessous.

III.4.1: Essai d'étalement au cône d'Abrams

La simplicité de cet essai (facile à être mis en oeuvre tant au laboratoire que sur chantier) fait de celui-ci un essai incontournable dans la caractérisation de la consistance des bétons (FigureIII.4).

Il permet de tester la capacité des BAP à se déformer uniquement sous le seul effet de leur poids et de s'étaler pour remplir un milieu non confiné par les mesures:

- de la capacité de remplissage (taux de remplissage ou distance atteinte dans l'espace) donnée par le diamètre final atteint par la galette de béton.
- de la vitesse de remplissage donnée par l'inverse du temps (T_{500}) de passage à un diamètre par exemple de 500 ± 1 mm.

Le matériel et le protocole d'essai [AFG, 08] sont décrits comme suit :

⇒ **Matériel nécessaire**

1. un cône d'Abrams
2. une plaque métallique carrée d'au moins 90 cm graduée à un diamètre de 500 ± 1 mm
3. un mètre
4. un niveau à bulle

⇒ **Mode opératoire**

Le temps entre la fin du malaxage et le soulèvement du cône est d'environ 90 secondes.

1. Humidification du cône et de la plaque métallique
2. Remplissage du cône
3. Arasage de la surface du cône et le soulèvement le plus verticalement possible de celui-ci
4. Mesure du temps de passage au diamètre de 500 mm appelé T_{500}
6. Mesure de l'étalement selon deux diamètres perpendiculaires, puis calcul de la moyenne
7. Remise du béton dans le seau et la protection de celui-ci contre l'évaporation en attendant d'autres essais.

L'essai d'étalement est présenté sur la figure III.4.

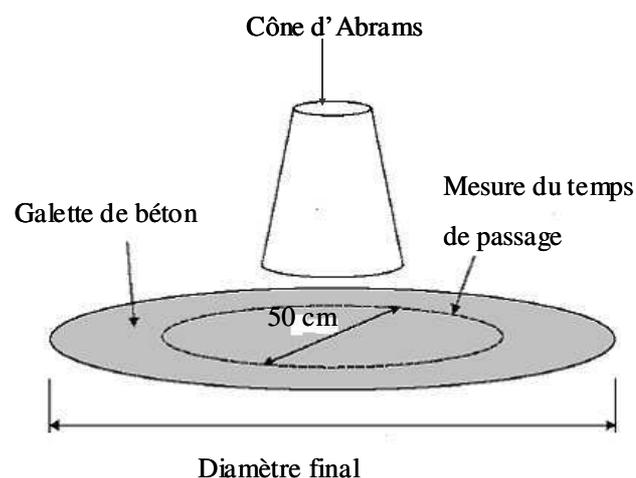


Figure III. 4: Essai d'étalement au cône d'Abrams

L'étalement caractérise la fluidité du béton, plus il est grand et plus la fluidité du BAP est grande. L'AFGC a défini trois classes d'étalement pour les BAP [AFG, 08] présentées dans le tableau III.13.

Classe	Étalement (mm)
SF1	550 à 650
SF2	660 à 750
SF3	760 à 850

Tableau III. 13: Classe d'étalement des BAP [AFG, 08]

Cet essai permet aussi d'évaluer visuellement la tendance à la ségrégation du béton. Pour un béton homogène, les granulats sont repartis uniformément. La présence d'une ségrégation se traduit par l'apparition d'une couche de laitance à la périphérie ou par l'accumulation de graviers au centre de la galette.

Dans ce travail de recherche, l'étalement est fixé à 650 ± 10 mm quelless que soient la quantité d'agent de viscosité et la température du BAP.

III.4.2: Essai d'écoulement à la boîte en L ou L - Box

Cet essai permet de tester la capacité du béton à s'écouler dans un milieu confiné, de mesurer le taux de remplissage et le temps d'écoulement. Le matériel utilisé lors de ce test est une boîte en L et un ferrailage à deux ou trois armatures. L'essai consiste à laisser passer à travers l'espace entre les armatures le béton du compartiment vertical vers la partie horizontale. Le protocole d'essai est décrit comme suit :

1. remplissage de la partie verticale de la boîte avec du béton (environ 13 litres), araser et attendre une minute,
2. soulever le volet pour laisser passer le béton au travers d'un ferrailage formé de deux ou trois barres.
3. mesurer les hauteurs H_1 et H_2 respectivement dans les parties verticale et horizontale de la boîte.

La figure III.5 présente un essai à la boîte en L. le ferrailage est formé de trois armatures de diamètres 14 mm.

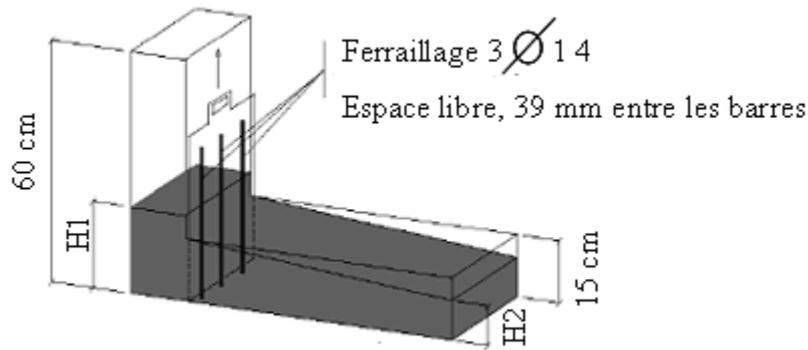


Figure III. 5: Essai d'écoulement à la boîte en L. Le ferraillage est formé de trois armatures de diamètre 14 mm

Le rapport $PA = H2/H1$ traduit le taux de remplissage du béton. PA dépend de la catégorie de BAP mais en général, le taux de remplissage d'un BAP doit être supérieur ou égal à 0.8 [AFG, 08].

Un blocage ou une ségrégation dynamique se traduit par un amoncellement de granulats en amont du ferraillage et une valeur faible de PA.

Tous les BAP utilisés dans cette étude ont un taux de remplissage supérieur ou égal à 0.8 quels que soient le dosage en agent de viscosité et la température.

III.4.3: Essai de stabilité au tamis

Cet essai vise à qualifier les BAP vis-à-vis du risque de ségrégation statique et se déroule à la fin du malaxage.

Le matériel est composé d'un seau de 10 litres muni d'un couvercle, un tamis d'ouverture 5 mm et de diamètre 315 mm avec fond et une balance.

L'essai consiste à verser dix litres de béton dans le seau et à le laisser au repos. Le béton est couvert pour éviter une éventuelle évaporation d'eau.

Après 15 minutes d'attente, une masse de $(4.8 \pm 0.2 \text{ Kg})$ de béton est versée d'une hauteur de $(50 \pm 5 \text{ cm})$ au centre du tamis posé sur un fond. Deux minutes plus tard, la masse de laitance dans le fond ayant traversé le tamis est pesée.

Cet essai est présenté sur la figure III.6.

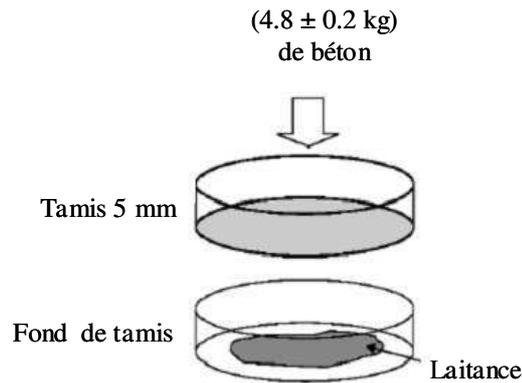


Figure III. 6: Essai de stabilité au tamis

Le pourcentage \mathcal{J} en masse de laitance par rapport à la masse de l'échantillon est calculé et arrondi au pour cent près [AGF, 08] :

\mathcal{J} = Masse de laitance x 100 / Masse de l'échantillon. La valeur \mathcal{J} permet de classer les BAP.

Le tableau III.14 résume les critères de stabilité des BAP.

Pourcentage de laitance SR (%)	Critères de stabilité	Remarques
$0 \leq \mathcal{J} \leq 15$	Stabilité satisfaisante	Béton homogène et stable
$15 \leq \mathcal{J} \leq 30$	Stabilité critique	Vérifier les autres critères d'ouvrabilité
$\mathcal{J} \geq 30$	Stabilité très mauvaise	Ségrégation systématique, béton inutilisable

Tableau III. 14: Critères de stabilité

Les BAP utilisés dans cette thèse ont une valeur de \mathcal{J} comprise entre 2 % et 5.5 % quelles que soient la quantité d'agent de viscosité et la température. Cette grande stabilité des BAP provient de la quantité importante de fines (plus de 559 Kg/m³) et de l'agent de viscosité (AV). Ce qui est l'objectif recherché.

III.5: conclusion

L'ensemble des essais de caractérisation permet de s'assurer de la conformité des matériaux utilisés ainsi que les mélanges confectionnés. La difficulté dans la confection des mélanges est de trouver la quantité adéquate en superplastifiant pour avoir un étalement de 650 mm quels que soient le dosage en AV et la température d'essai. Les résultats d'essais au tamis et à la boîte en L ont montré que tous les BAP du plan expérimental sont très stables.

Chapitre IV: Etude des BAP selon le protocole BML

La première phase d'étude a pour objectif d'évaluer les propriétés rhéologiques et particulièrement la thixotropie des BAP juste après le malaxage et durant la période dormante à des températures comprises entre 11.3 et 30.7 °C. La variation du niveau de thixotropie est réalisée dans cette première phase d'étude à l'aide du collaxim L4 (agent de viscosité). Le protocole utilisé pour quantifier la thixotropie est le protocole BML (chapitre II). Les essais rhéologiques débutent 10 minutes après le contact eau-ciment. Ce temps est noté t_0 .

L'interprétation des résultats commence par l'exploitation des courbes d'écoulement à t_0 . Il s'agit d'étudier les effets de la température et du dosage en agent de viscosité AV sur les surfaces de déstructuration ou boucles d'hystérésis. Puis, seront présentés les résultats de l'analyse statistique et les modèles qui en découlent. Ensuite viendra l'interprétation physique des résultats. Il s'agit de discuter des résultats présentés sous forme de surface de réponse et des courbes d'iso-réponses afin de mieux visualiser l'influence de la température et du dosage en AV et leurs interactions sur la viscosité plastique et l'indice de thixotropie.

IV.1: Quantité de superplastifiant (SP) à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm

La figure IV.1 montre le dosage en superplastifiant (SP) à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm en fonction du dosage en agent de viscosité (AV) (Collaxim L4) et la température.

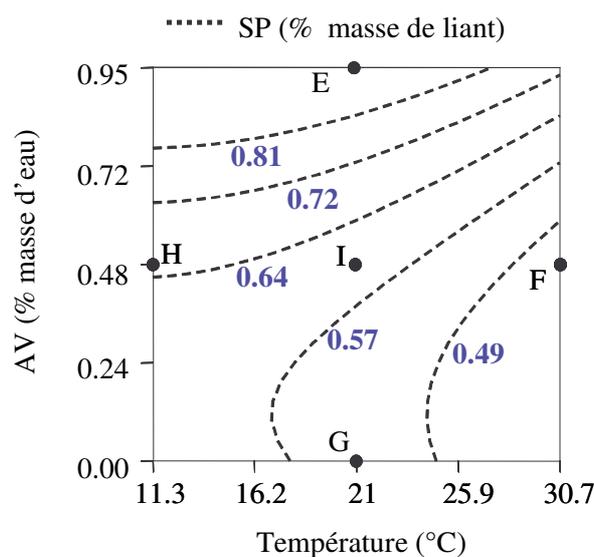


Figure IV. 1: Variation du dosage en SP exprimé en d'extrait sec (% masse de liant) en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement constant à 650 mm

- Lorsque le dosage en agent de viscosité (AV) augmente, la quantité de superplastifiant (SP) augmente quelle que soit la température. Cette augmentation est plus importante à basses températures (températures inférieure à 21 °C) et particulièrement pour des dosages en AV supérieurs à 0.48 %.
- Quand la température augmente, le dosage en SP diminue quelle que soit la température. Cette diminution est d'autant plus importante que la température est supérieure à 21°C.

L'agent de viscosité, par des mécanismes d'adsorption d'eau, d'association et de chevauchement de chaînes, va stabiliser l'eau en la rendant plus visqueuse, plus collante. Ce qui accroît la demande en eau d'où une augmentation du dosage en superplastifiant pour maintenir l'étalement constant.

Cependant, une augmentation de la température accélère l'adsorption de superplastifiant sur les grains de ciment [JOL, 97]. Cette adsorption est plus importante pour des températures supérieures à 21°C. D'où une demande moins importante en superplastifiant pour maintenir l'étalement constant pour des températures supérieures à 21°C.

IV.2: Etude du BAP selon le protocole BML à t_0

La figure IV.2 montre un exemple d'enregistrement de la contrainte en fonction du temps pour des paliers de vitesse de cisaillement croissants et décroissants.

Deux phénomènes bien distincts apparaissent respectivement quand la vitesse de cisaillement augmente ou diminue et traduisent le caractère thixotrope des BAP :

- Pour les paliers de vitesse de cisaillement croissants, la contrainte de cisaillement diminue sur chaque palier en fonction du temps sans atteindre l'équilibre d'une valeur maximale τ_{im} à une valeur finale τ_m . Le béton se déstructure quand la vitesse de cisaillement augmente.
- Pour les paliers de vitesse de cisaillement décroissants, la contrainte de cisaillement augmente sur chaque palier jusqu'à une valeur d'équilibre τ_{ed} . Le béton est en phase de restructuration et regagne progressivement sa structure d'origine.

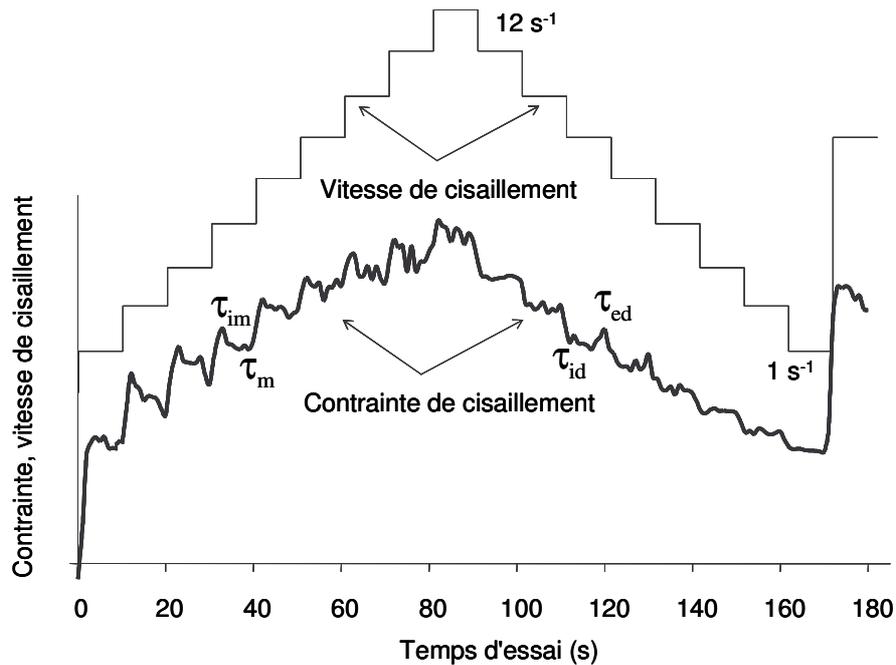


Figure IV. 2: Exemple d'enregistrement de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour différents paliers de vitesse de cisaillement pour le béton I (AV = 0.48%, 21°C)

IV.2.1: Evolution des courbes d'écoulement selon le dosage en agent de viscosité à 21 °C

Les contraintes de cisaillement τ_m et τ_{ed} sont exprimées en fonction de la vitesse de cisaillement à la figure IV.3 pour trois bétons (G, I, E). La viscosité plastique et le seuil de cisaillement de ces trois bétons sont montrés sur la figure IV.4. L'application de la loi de Bingham au béton E donne un seuil négatif. Aussi, le seuil de cisaillement et la viscosité plastique du béton E sont déduits de la loi de Herschel Bulkley selon la méthode proposée par Ferraris et al [FER, 98].

Il est observé que plus le dosage en AV est important et plus grande est la surface de la boucle d'hystérésis (béton E). En outre, quand le dosage en AV croît, la viscosité plastique augmente tandis que le seuil de cisaillement diminue (figure IV.4). La diminution du seuil de cisaillement est plus importante pour le béton E.

En effet, une augmentation du dosage en AV accroît la demande en superplastifiant pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm (Figure IV.1). Pour les faibles dosages en AV, l'effet du superplastifiant est dominant, la viscosité plastique et le seuil de cisaillement diminuent [KHA, 98]. Il faut toutefois noter que le seuil de cisaillement des bétons est plus sensible au dosage en SP que la viscosité plastique [KHA, 99] et [BAN, 81]. Ce dernier a montré que l'évolution du seuil de cisaillement en fonction du dosage en SP est une

exponentielle décroissante. C'est pourquoi, le béton E malgré la quantité importante en AV a un seuil de cisaillement faible (dosage élevé en SP). La viscosité plastique est par contre très sensible au dosage en AV, d'où son augmentation quand le dosage en AV croît.

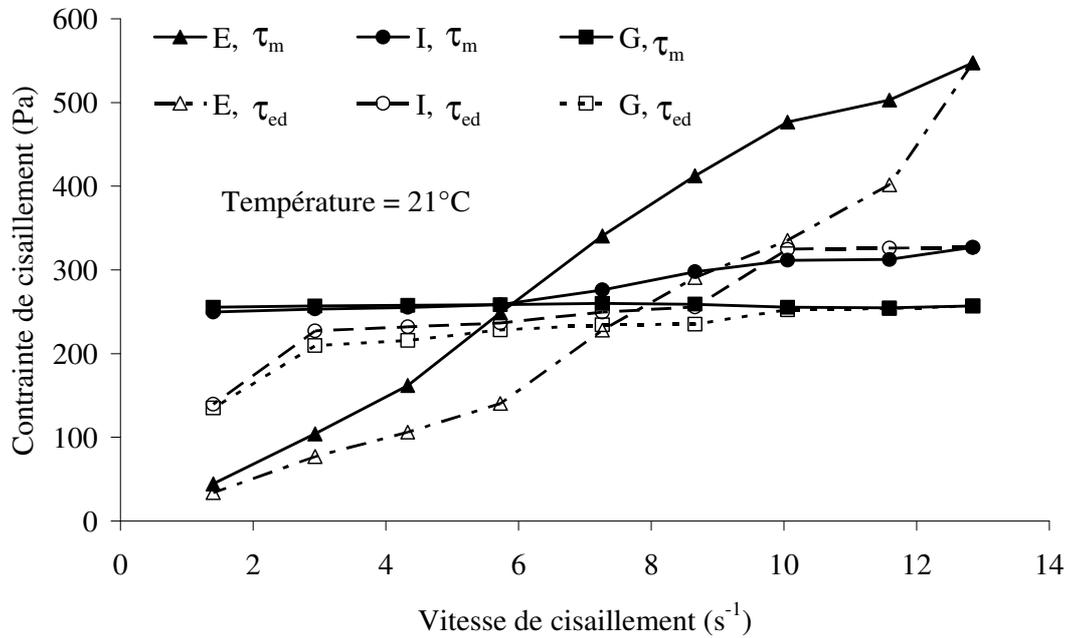


Figure IV. 3: Variation de la boucle d'hystérésis en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48%) et E (AV = 0.95%)

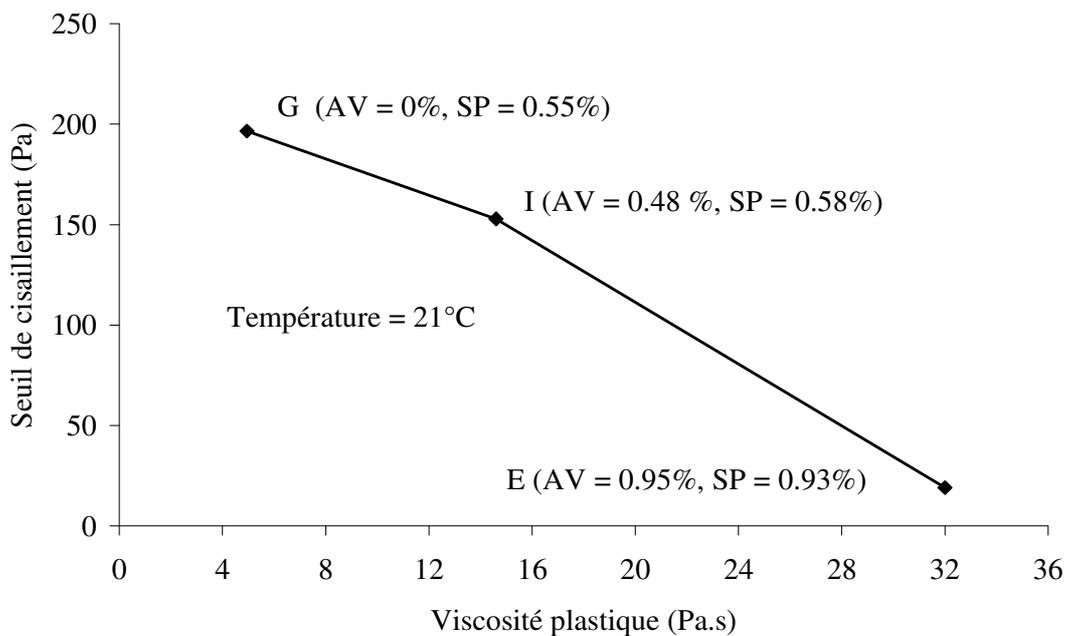


Figure IV. 4: Variation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48%) et E (AV = 0.95%)

La figure IV.5 montre les effets de la vitesse de cisaillement sur les viscosités apparentes $(\frac{\tau_{ed}}{\dot{\gamma}})$ de trois bétons G, I et E.

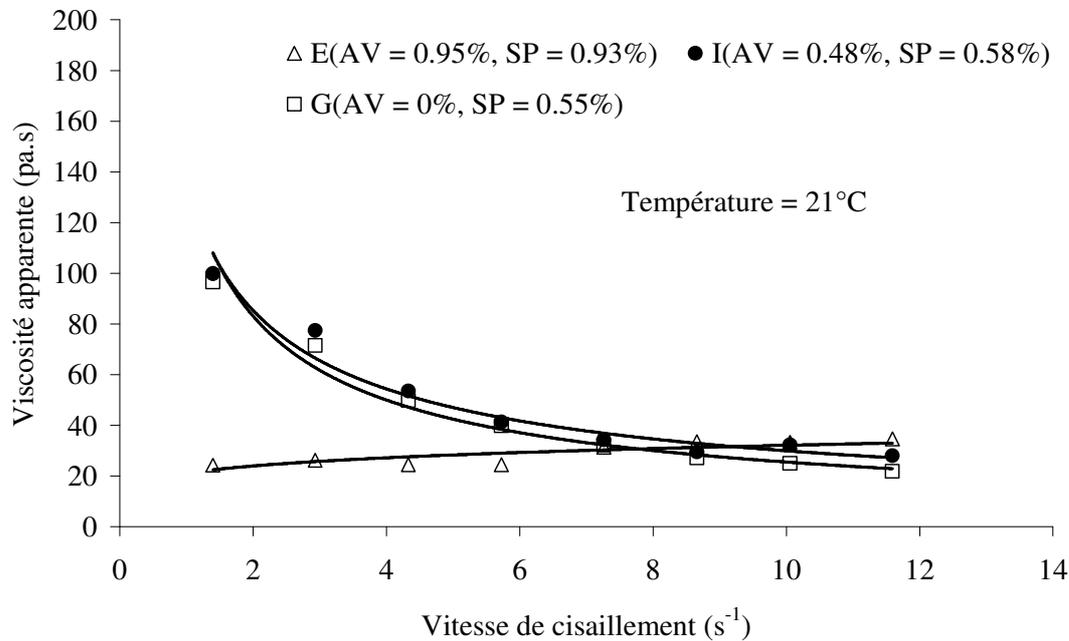


Figure IV. 5: Variation de la viscosité apparente des bétons G, I et E en fonction de la vitesse de cisaillement

Les viscosités apparentes des bétons G et I sont quasi identiques et diminuent quand la vitesse de cisaillement augmente. Ce phénomène traduit le caractère rhéofluidifiant de ces bétons. En effet, à faibles vitesses de cisaillement, les longues chaînes des molécules d'agent de viscosité s'entrelacent et s'enchevêtrent, provoquant une augmentation de la viscosité. L'augmentation de la vitesse de cisaillement provoque une dislocation de ces jonctions : le milieu se déstructure. Les longues chaînes de polymère s'orientent dans la direction de l'écoulement, provoquant une diminution des collisions inter-particulaires et une meilleure déformabilité du béton: la viscosité apparente diminue.

Par contre, la viscosité apparente du béton E augmente quand la vitesse de cisaillement augmente. L'augmentation de la viscosité apparente du béton E est plus importante aux vitesses de cisaillement élevées. Le caractère rhéoépaississant du béton E est dû probablement à un effet d'encombrement.

Un BAP doit avoir une viscosité apparente élevée aux faibles vitesses de cisaillement pour une meilleure stabilité (absence de ségrégation, sédimentation, etc) et une viscosité faible aux

vitesses de cisaillement élevées pour une meilleure fluidité lors du malaxage, du pompage ou de la consolidation. Aussi, le béton E avec des viscosités apparentes faibles aux faibles vitesses de cisaillement et élevées aux vitesses de cisaillement élevées n'est pas un BAP à conseiller malgré la quantité importante d'agent de viscosité.

IV.2.2: Evolution des courbes d'écoulements selon la température (AV de 0.48 %)

La figure IV.6 montre l'effet de la température pour un dosage en AV de 0.48 % sur la forme de la boucle d'hystérésis pour trois bétons H, I et F. La viscosité plastique et le seuil de cisaillement de ces trois bétons sont présentés sur la figure IV.7

Les surfaces d'hystérésis, la viscosité plastique et le seuil de cisaillement des bétons H et F sont approximativement les mêmes. Le béton I a la plus petite surface d'hystérésis.

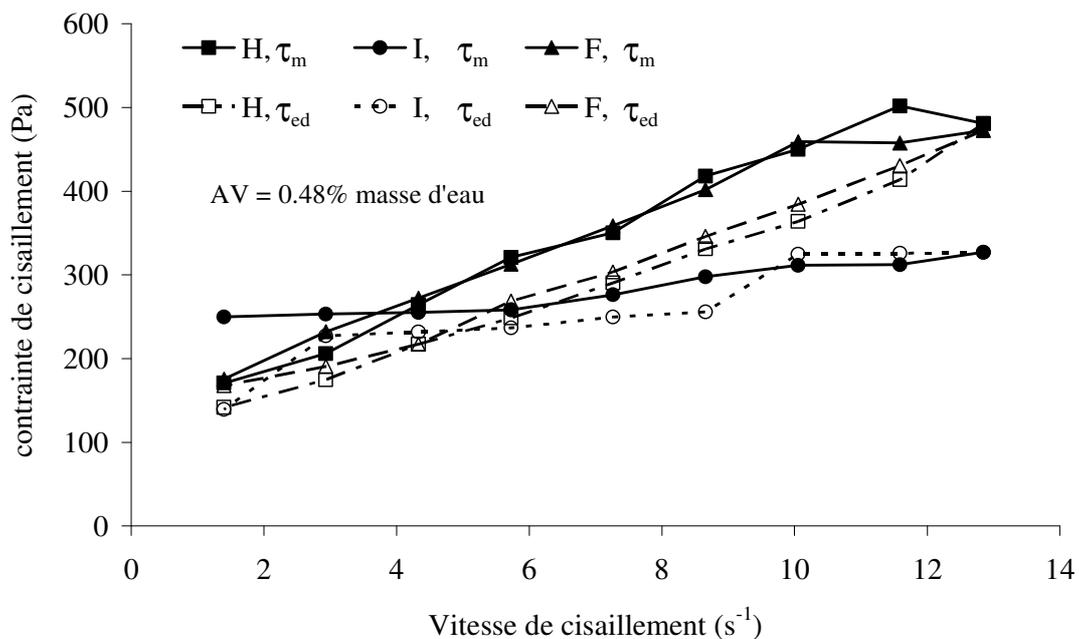


Figure IV.6: Variation de la boucle d'hystérésis en fonction de la température pour un dosage en AV de 0.48% de trois bétons H (11.7°C, SP = 0.70%), I (21°C, SP = 0.58%) et F(30.7°C, SP = 0.43%)

Ces observations proviennent des effets combinés de la température et du dosage en SP pour maintenir l'étalement constant. En effet, une augmentation de la température augmente d'une part la portée des interactions répulsives de la double couche ionique et d'autre part l'adsorption de superplastifiant. Ceci augmente la distance entre particules, d'où une

diminution de la surface d'hystérésis et de la viscosité plastique observée sur le béton I. Par contre, pour des températures très élevées (béton F), la diminution importante du SP a une très forte influence que l'augmentation de la température, ce qui entraîne une augmentation de la surface d'hystérésis et de la viscosité plastique par rapport au béton I.

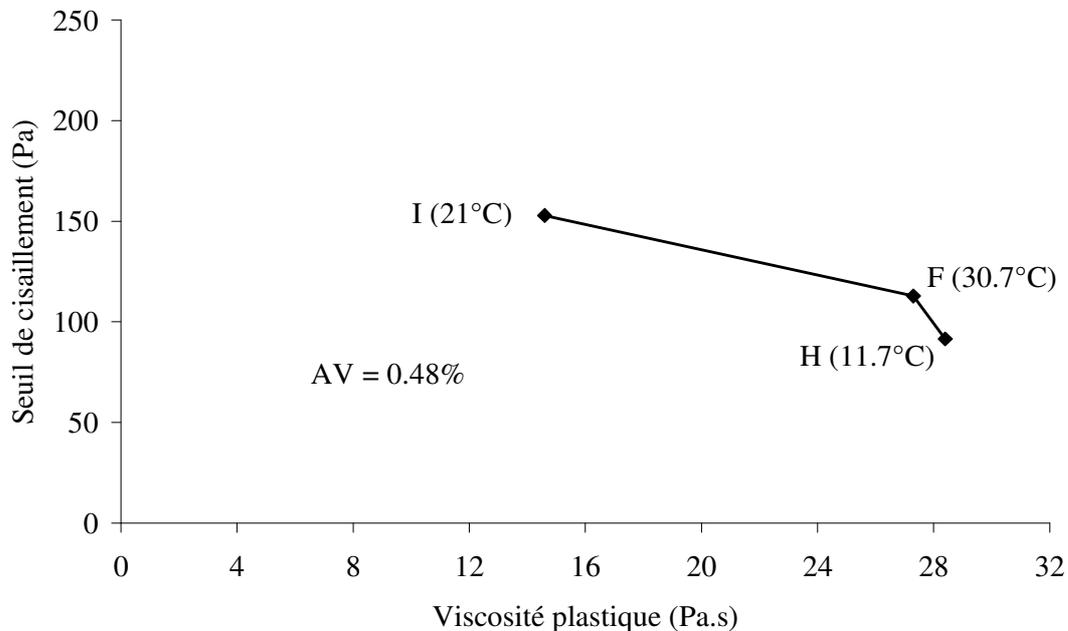


Figure IV. 7: Variation du seuil de cisaillement et de la viscosité plastique pour un dosage en AV de 0.48% en fonction de la température de trois bétons H (11.7°C), I (21°C) et F (30.7°C)

La figure IV.8 montre les effets de la vitesse de cisaillement sur les viscosités apparentes ($\frac{\tau_{ed}}{\dot{\gamma}}$) des bétons H, I et F.

Il est observé que les viscosités apparentes des bétons H, I et F diminuent quand la vitesse de cisaillement augmente. Ce phénomène traduit le caractère rhéofluidifiant de ces bétons. Il faut aussi noter que les viscosités apparentes des bétons H et F sont quasi identiques.

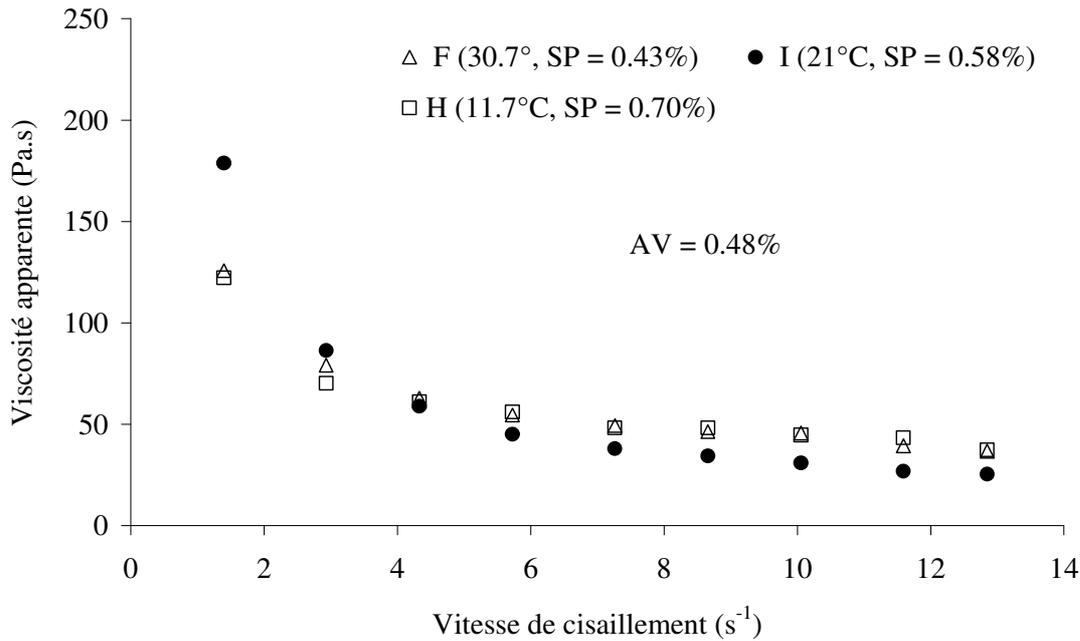


Figure IV. 8: Variation de la viscosité apparente des bétons H, I et F en fonction de la vitesse de cisaillement

Les résultats présentés respectivement sur les effets du dosage en AV et de la température sur les courbes d'écoulement laissent apparaître un dosage critique et une température critique sur la viscosité plastique et la surface d'hystérésis. Une présentation des résultats sous forme de surfaces de réponse et de courbes d'iso-réponses ainsi que des modèles mathématiques décrivant les réponses permettront de mieux visualiser l'influence de la température et du dosage en agent de viscosité ainsi que leurs interactions sur les réponses. Une analyse statistique est effectuée au préalable afin de s'assurer de la représentativité des modèles.

IV.2.3: Exploitation statistique des résultats à t_0

IV.2.3.1: Viscosité plastique

Le tableau IV.1 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V., erreur expérimentale) obtenus sur la viscosité plastique en répétant quatre fois l'essai ($N = 4$) au centre du domaine expérimental.

Viscosité plastique (Pa.s) Point central I	Ecart type (Pa.s)	C.O.V. (%)	Erreur estimée (Pa.s)	Erreur relative (%)
14.3	0.7	5.1	0.74	5.0

Tableau IV. 1: erreur expérimentale et moyenne de la viscosité plastique à t_0

L'écart type et l'erreur expérimentale relative de la viscosité plastique pour un intervalle de confiance de 95 % sont faibles.

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs pour la réponse viscosité plastique sont donnés respectivement dans les tableaux IV.2 et IV.3.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Viscosité plastique (Pa.s)	Modèle	1301.5	4	325.4	9.2	0.006
	Résidus	247.3	7	35.3		
	Erreur d'ajustement	245.7	4	61.4		
	Erreur pure	1.6	3	0.5	113.2	0.001
	Total	1548.8	11			
	Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses	
0.84		5.94		21.2		

Tableau IV. 2: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à t₀

Facteur	Viscosité plastique (Pa.s) à t ₀		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	15.14	2.90	
T	-4.97	2.27	0.064
AV	11.27	2.27	0.001
T ²	6.80	2.90	0.051
AV ²	3.78	2.90	0.234

Tableau IV. 3: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à t₀

Les résultats de l'analyse de la variance et des tests statistiques montrent que la viscosité plastique en fonction de la température (T) et du dosage en AV peut être prédite par le modèle mathématique (équation non phénoménologique) suivant :

$$\text{Viscosité plastique (Pa.s)} = 15.14 - 4.97 \times T + 11.27 \times AV + 6.8 \times T^2 + 3.78 \times AV^2 \quad (\text{IV.1})$$

La température T et le dosage en AV sont donnés en valeurs codées.

Le coefficient de régression donné par le modèle est de 0.84. Ce dernier prend bien en compte la réalité et permet de prédire, de chercher les optima de la viscosité plastique. L'effet le plus

significatif dans le modèle de la viscosité plastique est donné par le facteur dosage en AV. Autrement dit, plus le BAP est riche en AV et plus grande est la viscosité plastique.

La courbe de comparaison des valeurs de viscosité plastique mesurées et prédites par le modèle est appelée courbe d'adéquation du modèle. Cette courbe est montrée sur la figure IV.9.

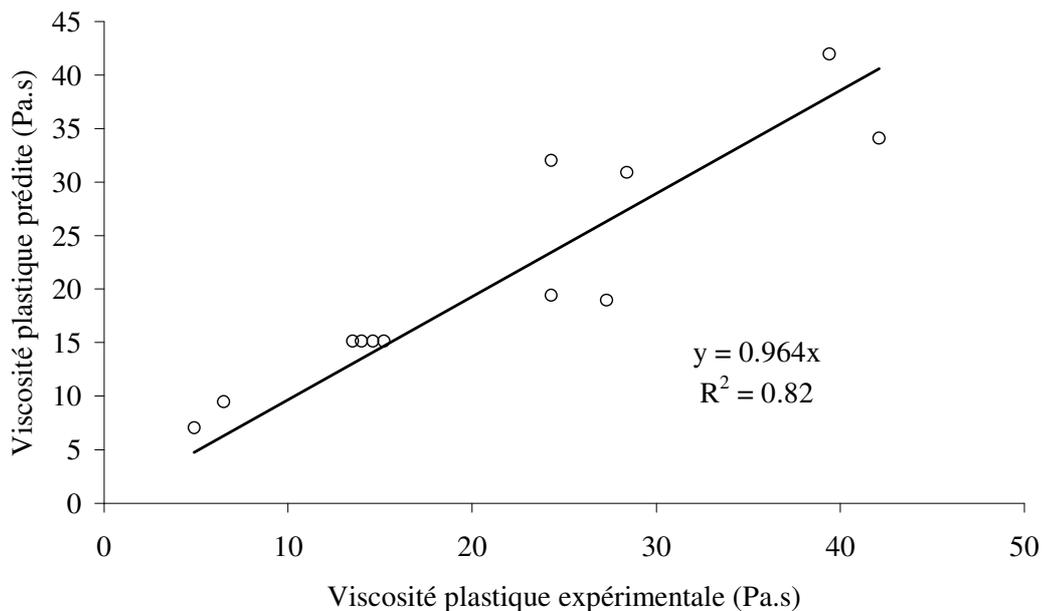


Figure IV. 9: Graphe d'adéquation pour la viscosité plastique à t_0

La courbe d'adéquation du modèle de viscosité plastique confirme que le modèle présente des qualités descriptives très importantes. En effet, les nuages de points de la viscosité plastique obtenus à partir des valeurs de viscosité plastique mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.82.

En outre, la distribution des résidus de la viscosité plastique en fonction des valeurs prédites montrée sur la figure IV.10 ne laisse apparaître aucune tendance ou relation entre les valeurs de viscosité plastique prédites et les résidus. La distribution des résidus est aléatoire : l'analyse de la variance est cohérente.

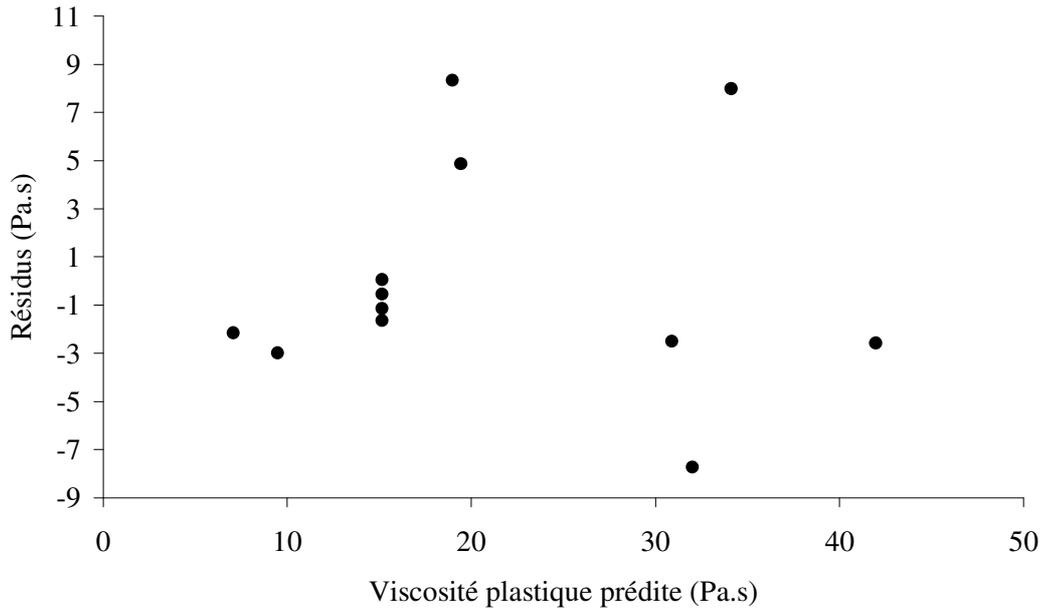


Figure IV. 10: Distribution des résidus en fonction de la viscosité plastique prédite à t_0

IV.2.3.2: Indice de thixotropie

Le tableau IV.4 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V, erreur expérimentale) obtenus sur l'indice de thixotropie au centre du domaine expérimental.

Indice de thixotropie ($J/m^3 \cdot s$)	Ecart type ($J/m^3 \cdot s$)	C.O.V. (%)	Erreur estimée ($J/m^3 \cdot s$)	Erreur relative (%)
139.8	5.5	3.9	5.0	4.0

Tableau IV. 4: Erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie sur le béton I à t_0

L'écart type et l'erreur expérimentale relative de l'indice de thixotropie pour un intervalle de confiance de 95 % sont faibles.

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs pour la réponse indice de thixotropie A_b sont donnés respectivement dans le tableau IV.5 et le tableau IV.6.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropy (J/m ³ .s)	Modèle	694800	4	173700	8.7	0.0051
	Résidus	159100	8	19881.3		
	Erreur d'ajustement	158900	4	39716.1		
	Erreur pure	185.8	4	46.5	855	0.0001
	Total	853800	12			
	Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses	
0.82		141		366		

Tableau IV. 5: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie

Facteur	Indice de thixotropie (J/m ³ .s)		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	165.15	61.9	
T	-88.01	53.6	0.139
AV	205.57	53.6	0.005
T ²	184.55	65.9	0.023
AV ²	192.35	65.9	0.019

Tableau IV. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie

L'analyse de la variance et les tests statistiques montrent que l'indice de thixotropie A_b en fonction de la température (T) et du dosage en AV peut être prédit par le modèle mathématique (équation non phénoménologique) suivant :

$$\text{Indice de thixotropie (J/m}^3\text{.s)} = 165.1 - 88 \times T + 205.6 \times AV + 184.6 \times T^2 + 192.4 \times AV^2 \quad (\text{IV.2})$$

La température T et le dosage en AV sont donnés en valeurs codées. Le coefficient de régression donné par le modèle est de 0.82. Comme pour la viscosité plastique, l'effet le plus significatif dans le modèle est attribué au facteur dosage en agent de viscosité. Explicitement, plus le BAP est riche en AV et plus important est l'indice de thixotropie.

La figure IV.11 montre le graphe d'adéquation du modèle de l'indice de thixotropie à t_0 .

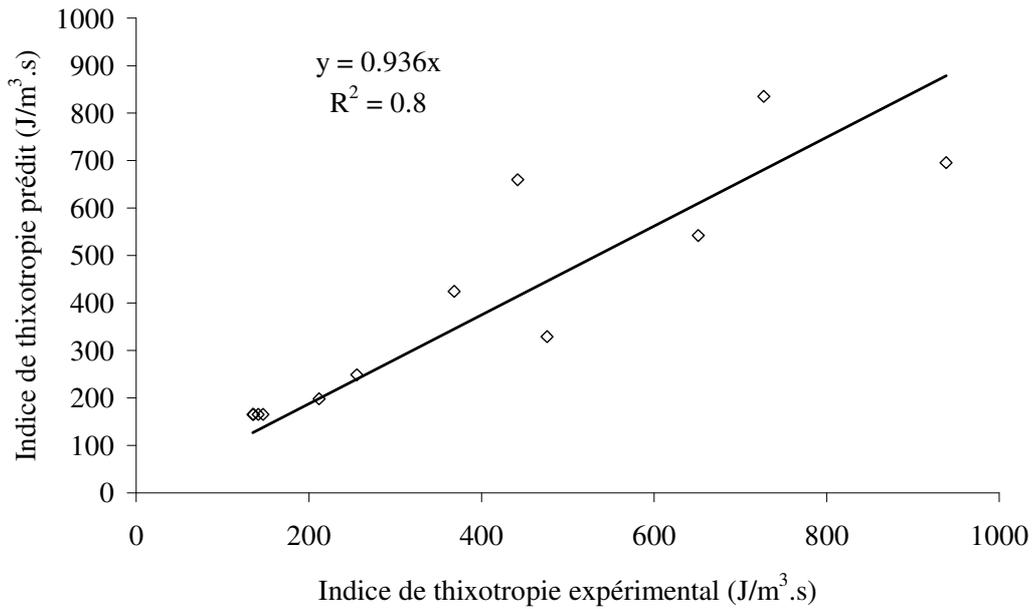


Figure IV.11: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_0

Le modèle décrivant les variations de l'indice de thixotropie présente de bonnes qualités descriptives. En effet, les nuages de points des valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.8. De plus, la distribution des résidus de l'indice de thixotropie en fonction des valeurs prédites montrée sur la figure IV.12 ne laisse apparaître aucune tendance ou relation entre les valeurs prédites et les résidus.

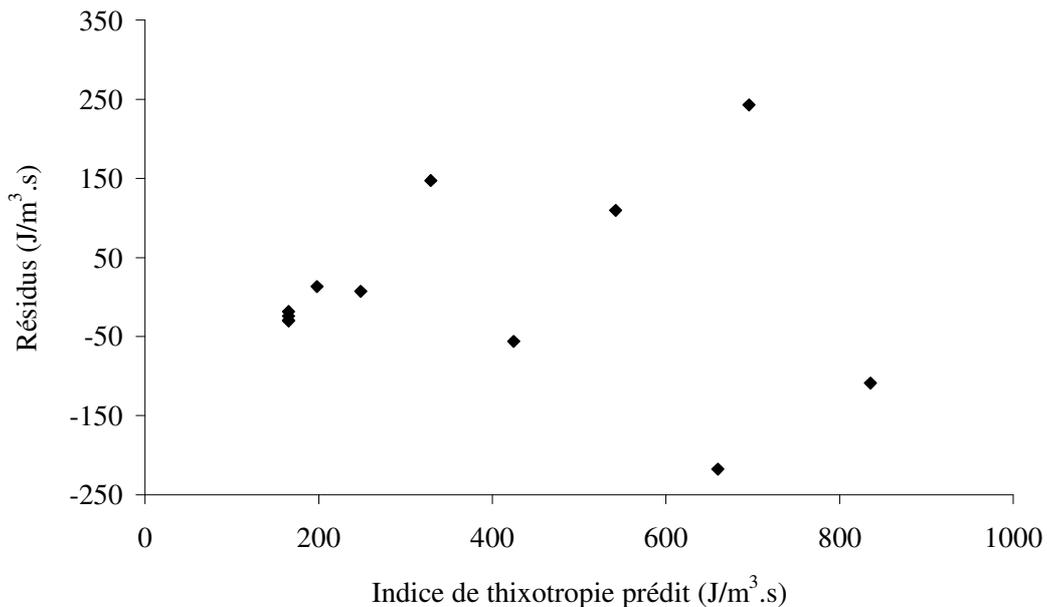


Figure IV. 12: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites

Ce qui montre que la distribution des résidus est aléatoire et que l'analyse de la variance est cohérente.

IV.2.4: Interprétation physique des résultats à t_0

IV.2.4.1: Viscosité plastique

La surface de réponses et les courbes d'iso-réponses de la viscosité plastique en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C sont présentées sur la figure IV.13. Les bétons ont tous un même étalement initial de 650 ± 10 mm avant les essais rhéologiques.

L'agent de viscosité augmente la viscosité plastique quelle que soit la température. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. Elle est plus importante pour des températures inférieures à 24 °C qu'à des températures supérieures.

Les courbes iso- viscosité plastique dans le domaine d'étude présentent deux zones distinctes délimitées par une température critique de 24°C. Quel que soit le dosage en AV, la viscosité plastique diminue entre 11.3 et 24°C et augmente entre 24 et 30.7°C quand la température augmente. La diminution de la viscosité plastique est liée à la quantité de superplastifiant à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm.

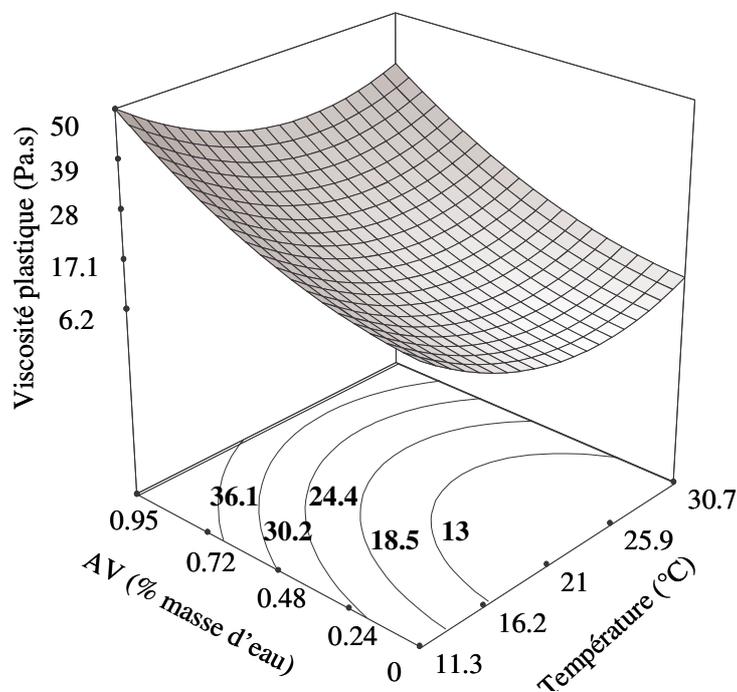


Figure IV. 13: Surfaces et courbes iso-réponses de viscosité plastique en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité

En effet, quand la température augmente, l'adsorption de superplastifiant sur les sites réactifs augmentent [JOL, 97]. En s'adsorbant sur les grains solides, le superplastifiant chargé négativement accroît le potentiel de surface, ce qui conduit à une meilleure dispersion des grains. La diminution des forces interparticulaires, liée à une augmentation de la distance entre particules, diminue la viscosité plastique.

Par contre, pour des températures supérieures à 24 °C, la quantité de superplastifiant pour obtenir un même étalement est fortement réduite. De plus, dans cette plage de température, la dissolution des ions est accélérée. La concentration des ions augmente, le milieu est encombré : la viscosité plastique augmente.

IV.2.4.2: Indice de thixotropie

Une présentation graphique de l'indice de thixotropie sous forme des surfaces de réponses et des courbes d'iso-réponses est donnée sur la figure IV.14.

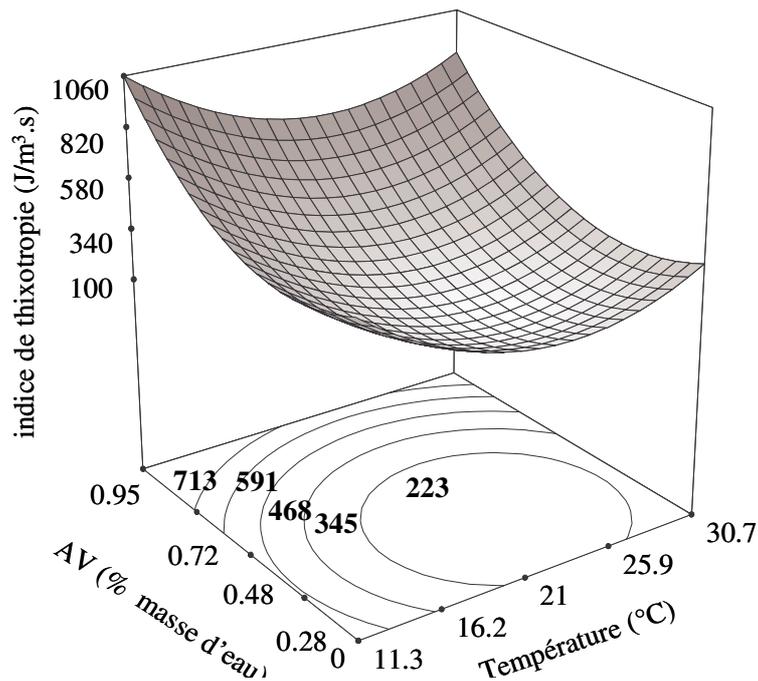


Figure IV. 14: Surfaces et courbes iso-réponses de l'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité

Cette dernière montre que l'indice de thixotropie est fortement dépendant de la température et du dosage en AV.

IV.2.4.2.1: Effet de la quantité de l'agent de viscosité AV sur l'indice de thixotropie

La figure IV.15 montre que quelle que soit la température, l'indice de thixotropie diminue pour des dosages en AV compris entre 0 et 0.28% et augmente pour ceux compris entre 0.28 et 0.95%. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. Elle est plus importante pour des températures inférieures à 24°C. En conclusion, il apparaît un minimum d'indice de thixotropie pour un dosage en AV de 0.28% quelle que soit la température. Ce minimum est bien illustré sur la figure IV.11 montrant l'évolution de l'indice de thixotropie en fonction du dosage en AV à 11.3, 21 et 30.7°C.

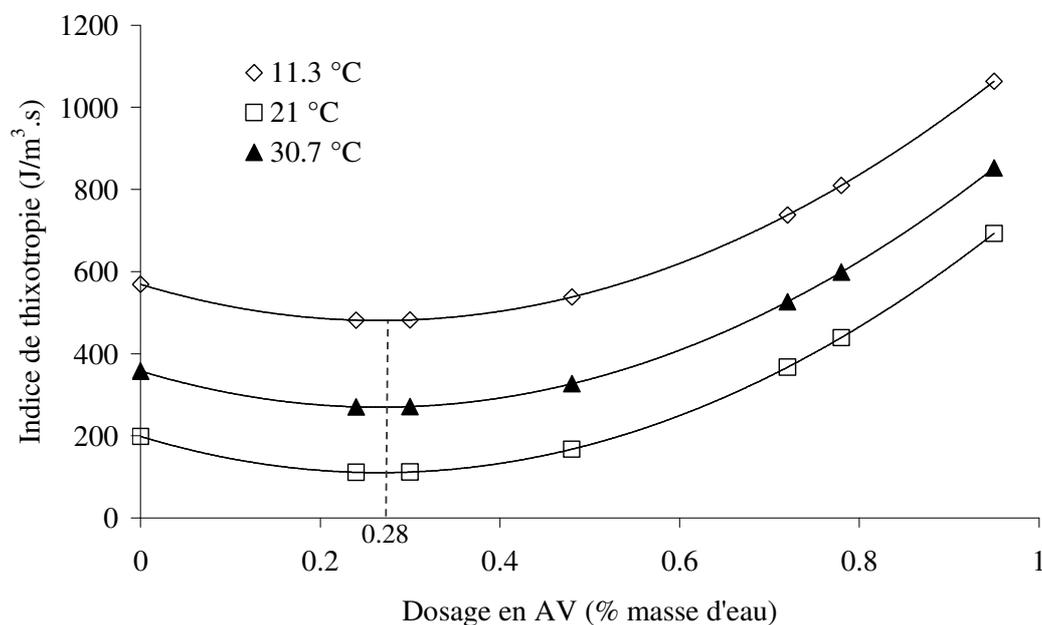


Figure IV.15: Variation de l'indice de thixotropie en fonction du dosage en AV pour trois températures 11.3, 21 et 30.7°C

L'évolution de l'indice de thixotropie résulte de la compétition entre le dosage en AV et celui en superplastifiant pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm. L'agent de viscosité, en gélifiant la pâte, augmente la cohésion du béton. Par contre, le superplastifiant, en défloculant et en dispersant les grains solides par répulsion électrostatique diminue la cohésion. Pour des dosages en AV inférieurs à 0.28%, la quantité de superplastifiant pour obtenir un étalement de 650 mm augmente. La dispersion due au superplastifiant est ainsi plus importante. La diminution des forces de coagulation entraîne une diminution de l'indice de thixotropie. Pour les dosages en AV supérieurs à 0.28%, l'effet de cohésion apportée par

l'agent de viscosité est plus important que la dispersion due au dosage en superplastifiant. Dans cette gamme de dosage en AV, l'indice de thixotropie augmente.

IV.2.4.2.2: Effet de la température sur l'indice de thixotropie

Les courbes iso-indice de thixotropie dans le domaine d'étude présentent deux zones distinctes délimitées par une température critique de 24°C (figure IV.14). Quel que soit le dosage en agent de viscosité, l'indice de thixotropie diminue entre 11.3 et 24°C et augmente entre 24 et 30.7°C. Ainsi, quel que soit le dosage en AV, un minimum d'indice de thixotropie apparaît à 24°C. Quand la température augmente, l'adsorption de superplastifiant sur les sites réactifs augmente [JOL, 97]. En s'adsorbant sur les grains solides, le superplastifiant chargé négativement augmente le potentiel de surface, ce qui conduit à une meilleure dispersion des grains. La diminution des forces de Van der Waals liée à une augmentation de la distance entre particules, nécessite une force de déstructuration moins importante. Par conséquent, la diminution du dosage en superplastifiant à basses températures (inférieures à 24°C) quand la température augmente induit une diminution de l'indice de thixotropie.

En revanche, pour des températures supérieures à 24°C, la quantité de superplastifiant ajoutée au béton pour obtenir un même étalement (650 ± 10 mm) est fortement réduite. De plus, dans cette plage de température, la dissolution des particules est accélérée. La concentration des ions augmente, la double couche est comprimée. La compression de la double couche ajoutée à l'augmentation du mouvement brownien augmente les forces de coagulation et de collisions interparticulaires. La distance entre particules diminue. L'indice de thixotropie augmente par rapport à celui à 24°C.

En conclusion, l'évolution de l'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en AV présente un minimum pour un dosage en AV de 0.28% et une température de 24°C.

IV.2.4.3: Relation indice de thixotropie – viscosité plastique

La figure IV.16 traduit la relation entre l'indice de thixotropie et la viscosité plastique quels que soient le dosage en AV et la température.

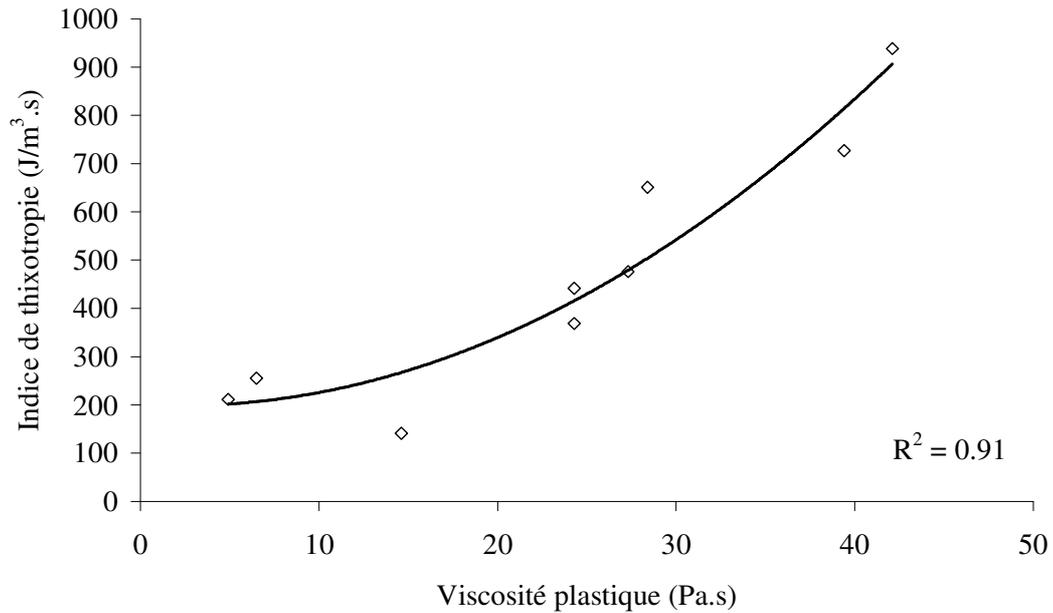


Figure IV.16: Variation de l'indice de thixotropie en fonction de la viscosité plastique quels que soient le dosage en AV et la température

La bonne corrélation entre les deux propriétés est due à la manière dont est évaluée l'indice de thixotropie. En effet, l'indice de thixotropie est la surface d'hystérésis entre les contraintes finales en montée et en descente de vitesses de cisaillement et la viscosité plastique est la pente de la droite reliant les contraintes finales dans la partie descendante des vitesses de cisaillement.

Une telle relation a déjà été observée par Assaad et al [ASS, 04] entre les viscosités apparentes et les indices de thixotropie respectivement des BAP et des mortiers de béton équivalent.

La variable de Fisher (équation II.12) et le carré du coefficient de corrélation (équation II.13) ont montré qu'à partir du plan d'expérience, aucune relation ne pouvait être proposée entre le seuil de cisaillement τ_0 , le dosage en AV et la température T. En effet, l'étalement est maintenu constant d'une part et d'autre part le seuil de cisaillement est très sensible aux erreurs de mesure de la contrainte de cisaillement. Par conséquent, la méthode des plans d'expérience ne sera pas utilisée pour l'étude du seuil de cisaillement.

IV.3: Evolution de la thixotropie dans le temps

IV.3.1: Exploitation des courbes d'écoulement

Les figures IV.17 à 19 montrent les variations de la boucle d'hystérésis en fonction du temps des bétons H, I, F. Le dosage en agent de viscosité a été choisi à 0.48%, qui est le point central dans le plan d'expérience.

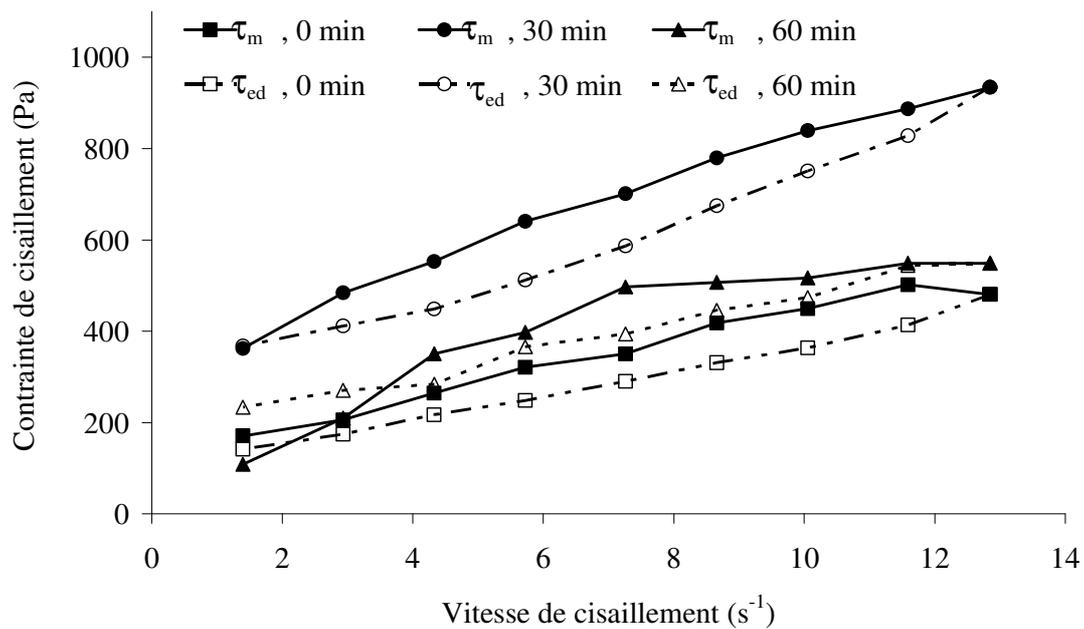


Figure IV.17: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange H (11.7°C, AV = 0.48%) en fonction du temps

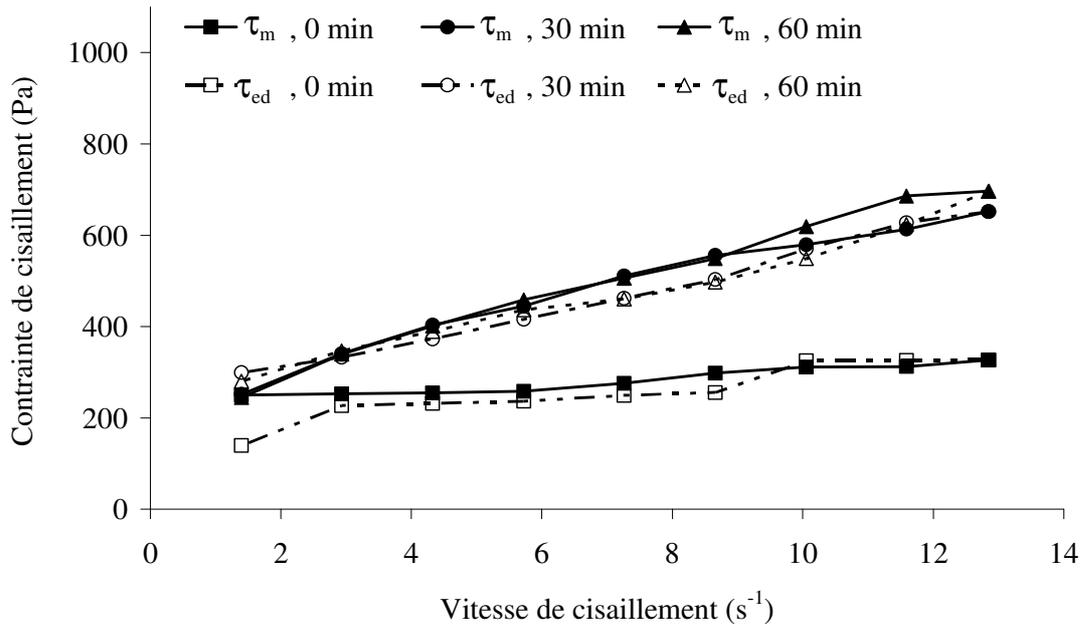


Figure IV. 18: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange I (21°C, AV = 0.48%) en fonction du temps

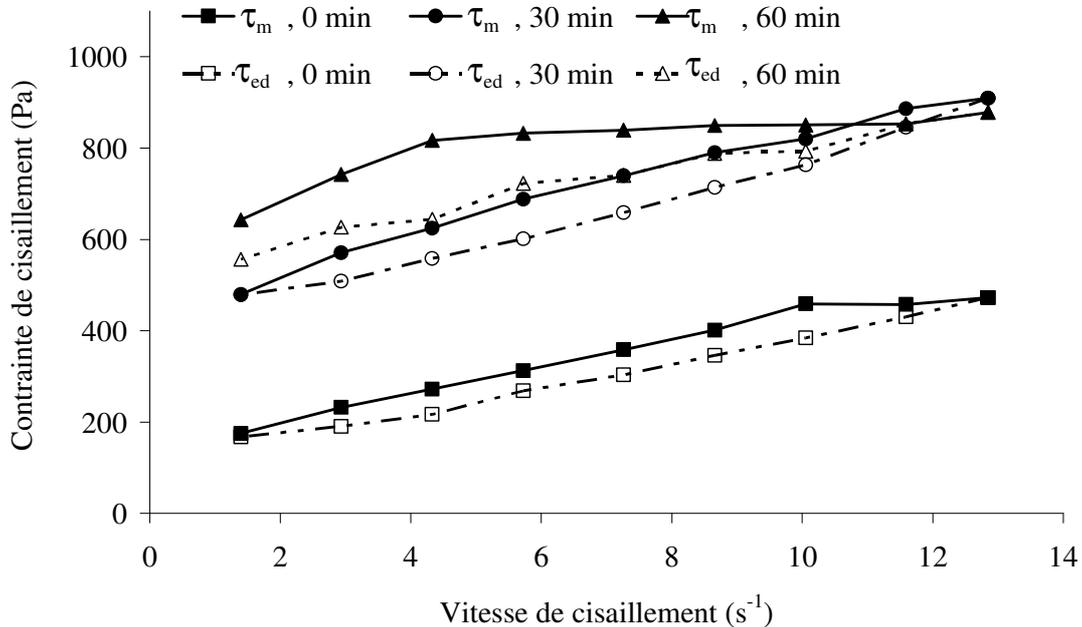


Figure IV.19: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange F (30.7°C, AV = 0.48%) en fonction du temps

De manière générale, la contrainte augmente en fonction du temps. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. L'accroissement des contraintes est d'autant plus

important que la température augmente. Ainsi, les contraintes de cisaillement des mélanges I (21°C) et F (30.7°C) augmentent fortement entre t_0 et t_{30} et restent quasiment constantes entre t_{30} et t_{60} . Par contre, les contraintes de cisaillement du mélange H (11.3°C) restent quasiment constantes entre t_0 et t_{30} et augmentent légèrement entre t_{30} et t_{60} .

En outre, les évolutions temporelles des courbes d'écoulement dans la partie descendante des vitesses de cisaillement montrent que les ordonnées à l'origine augmentent alors que les pentes ne varient pratiquement pas. Ce qui signifie qu'au cours du temps, les seuils de cisaillement augmentent tandis que les viscosités plastiques restent quasiment constantes. L'augmentation du seuil de cisaillement est d'autant plus importante que la température croît. En conclusion, le seuil de cisaillement est plus sensible au temps que la viscosité plastique. De plus, une basse température (11.3°C) permet une meilleure conservation des propriétés rhéologiques (seuil de cisaillement, viscosité plastique) qu'une température élevée (30.7°C).

Les évolutions de la contrainte et des propriétés rhéologiques sont dues à deux phénomènes. Le premier est lié au protocole utilisé et au caractère thixotrope des bétons. Lorsqu'un matériau thixotrope est au repos, les liaisons interparticulaires se reforment et un réseau tridimensionnel s'organise [BAR, 97]. Dans le cas des bétons étudiés, la restructuration est complète en 12 min. En effet, juste après le malaxage, le matériau n'a pas eu suffisamment le temps pour se restructurer. Les essais à t_0 sont effectués sur un matériau fortement déstructuré. Après un repos de 30 minutes, la restructuration est complète. Les contraintes augmentent par rapport à celles à t_0 .

Le second phénomène est lié aux processus de dissolution des particules et à la formation d'étringite due aux processus d'hydratation. La dissolution des particules et la formation d'étringite s'effectuent dans le temps et sont d'autant plus accélérées que la température est élevée. Une augmentation de la concentration des ions dans la solution comprime la double couche ionique et augmente les forces de coagulation et de collisions interparticulaires. D'où une augmentation plus importante des contraintes à haute température (30.7°C) qu'à basse température (11.3°C).

Les évolutions de la boucle d'hystérésis dans le temps des bétons G et E sont présentées sur les figures IV.20 et IV.21. Il faut noter que les bétons E, I et G ont tous une température de 21°C, la seule variable est donc le dosage en collaxim L4 (AV).

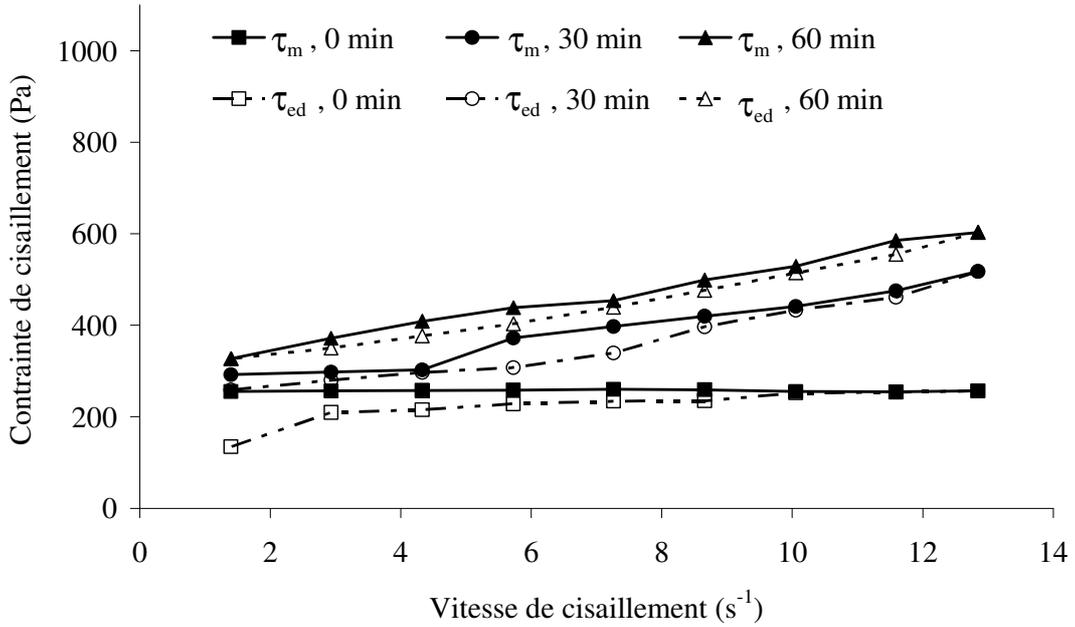


Figure IV.20: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange G (21°C, AV =0%) en fonction du temps

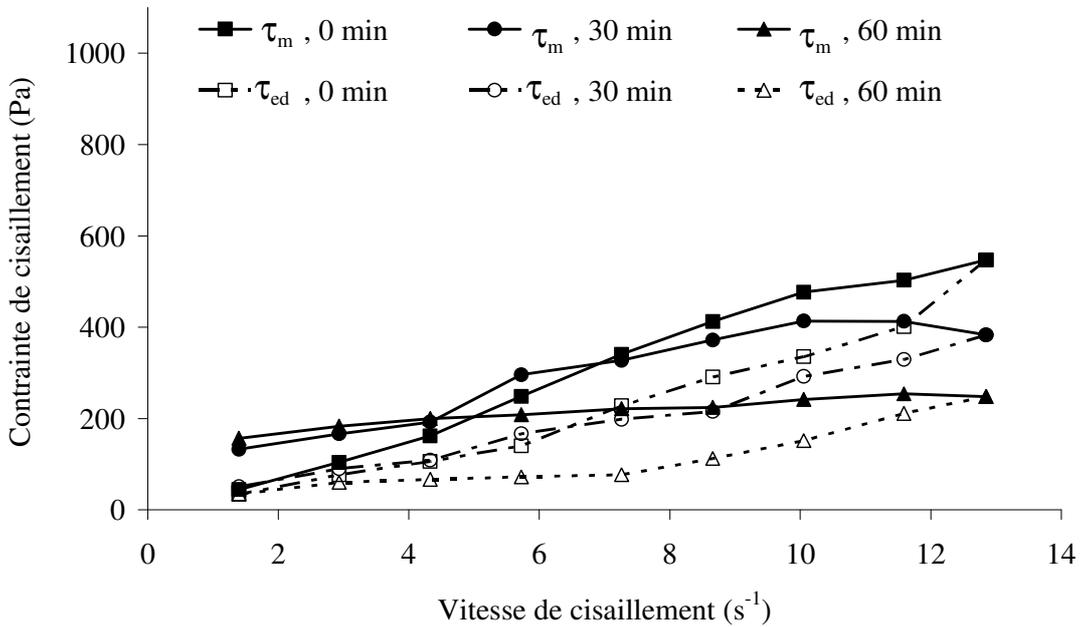


Figure IV.21: Variation de la boucle d'hystérésis du mélange E (21°C, AV = 0.95%) en du fonction du temps

Globalement, au cours du temps les contraintes de cisaillements des bétons G et I augmentent tandis que celles du béton E diminuent. En outre, pour ce dernier béton, les contraintes restent

très faibles à faibles vitesses de cisaillement (inférieures à 6 s^{-1}). De plus, pour le béton E, le seuil de cisaillement reste quasiment constant tandis que la viscosité plastique diminue.

Ces évolutions sont liées à deux mécanismes dont les effets s'opposent. Le premier mécanisme est la défloculation des particules par le superplastifiant dont l'effet diminue en principe avec le temps. Cette défloculation conduit à une réduction des forces d'attractions interparticulaires. Les contraintes de cisaillement diminuent.

Le second phénomène est l'augmentation des forces d'attraction et donc de cohésion liée à l'agent de viscosité. Ce qui entraîne une augmentation des contraintes de cisaillement.

Le béton E est le béton qui comporte la plus grande quantité de superplastifiant, d'où un seuil de cisaillement faible malgré la quantité importante d'agent de viscosité. En outre, du fait de la quantité importante de superplastifiant utilisée, il est possible qu'une quantité importante reste dans la solution interstitielle. Ainsi, au cours du temps, les molécules de superplastifiant de la solution interstitielle permettent non seulement d'augmenter l'épaisseur de la couche adsorbée mais aussi de remplacer celles qui sont détruites par le processus d'hydratation du ciment. Ce qui conduit à une réduction des contraintes de cisaillement et de la viscosité plastique dans le temps.

Le fait que les contraintes de cisaillement restent faibles à faibles vitesses de cisaillement et augmentent fortement à vitesses de cisaillement élevées est lié probablement à un effet d'encombrement. En effet, pour les dosages élevés en AV et à des grandes vitesses de cisaillement, des chevauchements ondulés et croisés de ces chaînes de polymère augmentent les forces de friction. Ces dernières accroissent les contraintes et les viscosités apparentes.

La représentation graphique de l'indice de thixotropie dans le temps sous forme des iso-réponses permettront de mieux visualiser et de discuter de l'évolution dans le temps des surfaces d'hystérésis.

IV.3.2: Exploitation statistique des résultats en fonction du temps

Le tableau IV.7 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V., erreur expérimentale) obtenus sur l'indice de thixotropie au centre du domaine expérimental à 30 et 60 minutes après t_0 .

Temps (min)	Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Ecart type (J/m ³ .s)	C.O.V. (%)	Erreur estimée (J/m ³ .s)	Erreur relative (%)
30	223.6	10.8	4.8	11	5
60	134	9.4	7	9	7

Tableau IV. 7: erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie au centre du domaine expérimental à 30 et 60 min après le premier essai (t_0)

L'écart type et l'erreur expérimentale relative de l'indice de thixotropie pour un intervalle de confiance de 95 % sont faibles.

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs pour la réponse indice de thixotropie A_b sont donnés respectivement dans les tableaux IV.5 et IV.6.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Modèle	8.8.10 ⁵	4	2.2.10 ⁵	9.6	0.004
	Résidus	1.8.10 ⁵	8	22861		
	Erreur d'ajustement	1.8.10 ⁵	4	45624	461	0.0001
	Erreur pure	395.6	4	98.9		
	Total	10.6.10 ⁵	12			
Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.83		151		500		

Tableau IV. 8: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à t_{30}

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Modèle	11.8.10 ⁵	4	2.9.10 ⁵	19.8	0.0003
	Résidus	1.2.10 ⁵	8	14887		
	Erreur d'ajustement	1.2.10 ⁵	4	29692	362	0.0001
	Erreur pure	328	4	81.9		
	Total	13.10 ⁵	12			
Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.91		122		423		

Tableau IV. 9: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à t_{60}

Facteur	Indice de thixotropie (J/m ³ .s) à t ₃₀		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	251.3	66.4	
T	-66.3	57.4	0.2818
AV	209.6	57.4	0.0065
T ²	269.5	70.7	0.0051
AV ²	197.1	70.7	0.0236

Tableau IV. 10: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie à t₃₀

Facteur	Indice de thixotropie (J/m ³ .s) à t ₆₀		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	155.7	53.6	
T	65.5	46.4	0.1953
AV	277.5	46.4	0.0003
T ²	240.5	57.1	0.0029
AV ²	260.2	57.1	0.0018

Tableau IV. 11: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur l'indice de thixotropie à t₆₀

L'analyse de la variance et des tests statistiques montrent que les variations de l'indice de thixotropie A_b en fonction de la température (T) et du dosage en AV peuvent être décrites par les modèles mathématiques donnés au tableau IV.12.

Temps (min)	Modèle mathématique avec les valeurs codées des variables	R ²
30	$251.3 - 66.3 \times T + 209.6 \times AV + 269.5 \times T^2 + 197.1 \times AV^2$	0.83
60	$155.7 - 65.5 \times T + 277.5 \times AV + 240.5 \times T^2 + 260.2 \times AV^2$	0.91

Tableau IV.12: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur l'indice de thixotropie à t₃₀ et t₆₀

Ces modèles sont obtenus par la même méthodologie utilisée au paragraphe IV.5.1 pour modéliser les effets de la température, de l'agent de viscosité et des interactions sur l'indice de thixotropie. La température T et le dosage en AV sont en valeurs codées. L'effet le plus significatif dans les modèles est attribué au facteur dosage en agent de viscosité. Explicitement, plus le BAP est riche en AV et plus important est l'indice de thixotropie.

Les figure IV.22 et IV.23 montrent les graphes d'adéquation du modèle de l'indice de thixotropie à t₃₀ et t₆₀ respectivement.

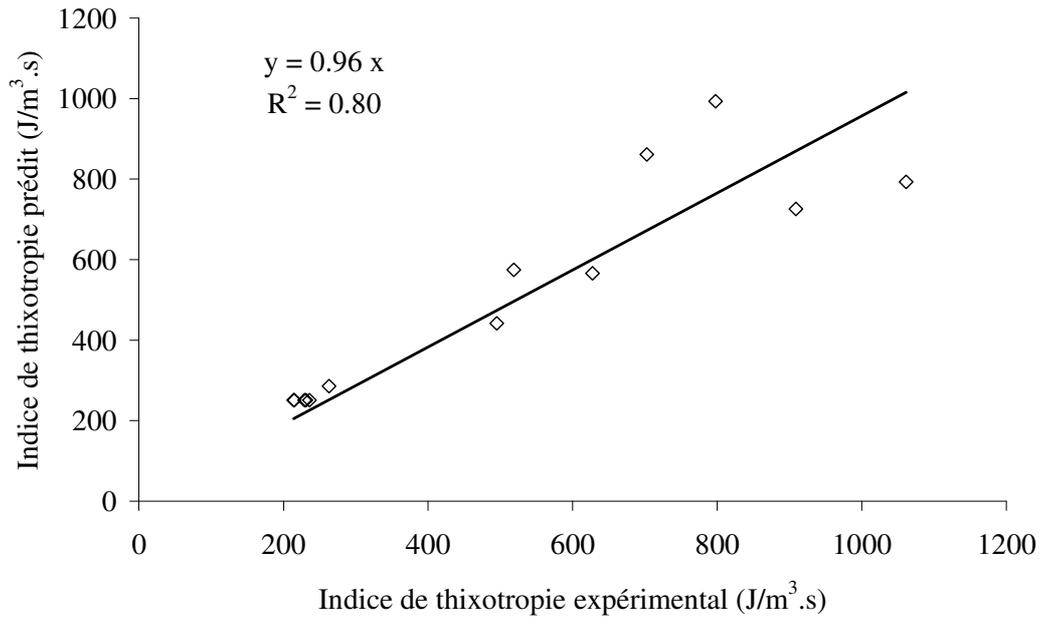


Figure IV.22: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_{30}

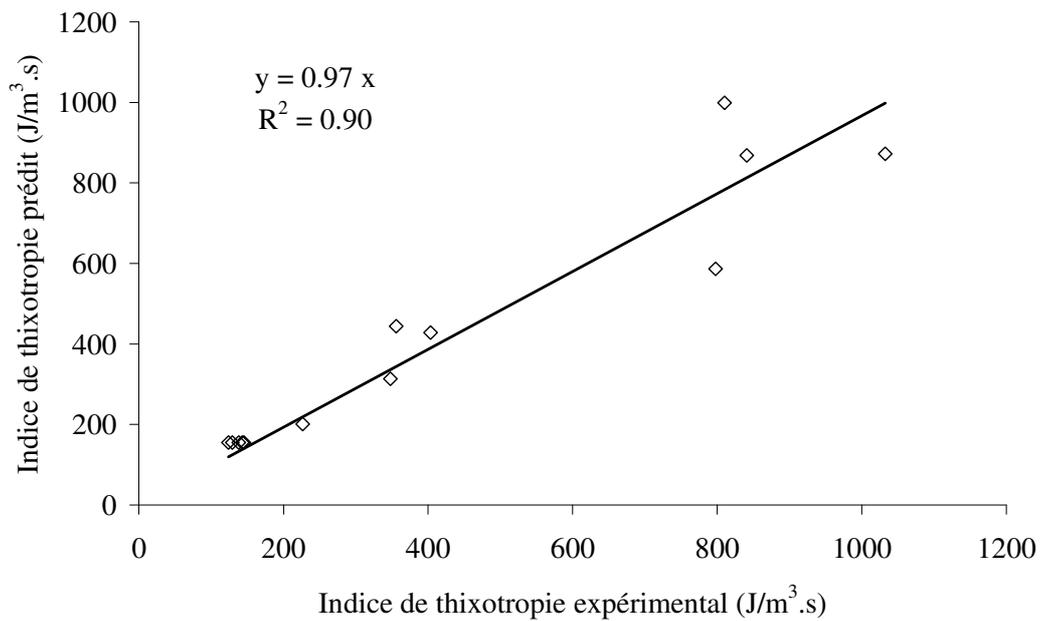


Figure IV.23: Graphe d'adéquation pour l'indice de thixotropie à t_{60}

Le modèle décrivant les variations de l'indice de thixotropie présente de bonnes qualités descriptives. En effet, les nuages de points des valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.80 à 30 min et de 0.90 à 60 min.

De plus, la distribution des résidus de l'indice de thixotropie en fonction des valeurs prédites montrée sur les figure IV.24 et IV.25 ne laisse apparaître aucune tendance ou relation entre les valeurs prédites et les résidus. Ce qui montre que la distribution des résidus est aléatoire et que l'analyse de la variance est cohérente.

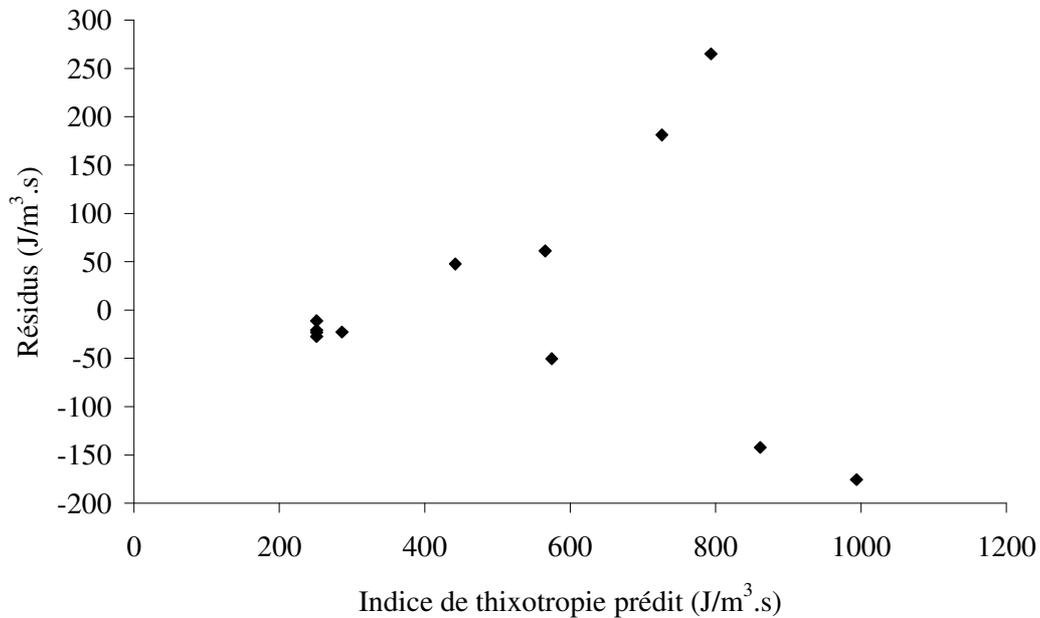


Figure IV.24: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédit à 30 minutes

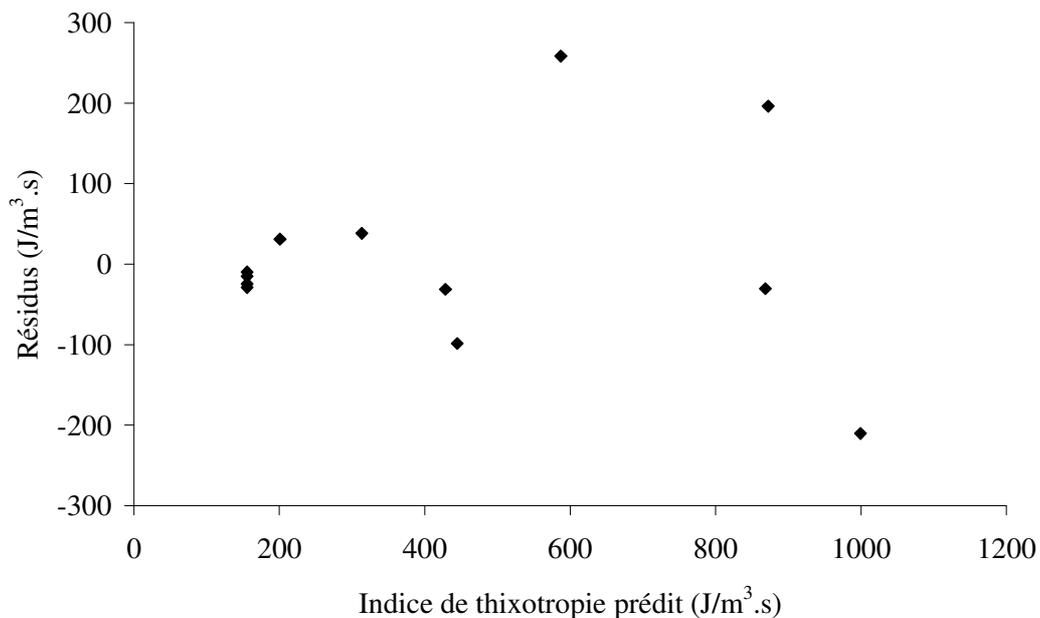


Figure IV.25: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédit à 60 minutes

IV.3.3: Interprétation physique de l'évolution de l'indice de thixotropie en fonction du temps

La figure IV.26 (a-c) montre la variation dans le temps des courbes iso- indice de thixotropie. Les courbes iso-indice de thixotropie conservent le même sens de variations au cours du temps avec un déplacement du centre des courbes iso-réponses vers les basses températures (11.3°C). Pour chaque temps, l'indice de thixotropie présente un minimum pour un dosage en AV de 0.28% quelle que soit la température. Quels que soient le dosage en AV et la température, l'indice de thixotropie augmente jusqu'à 30 min, puis diminue au delà de ce temps. L'augmentation de l'indice de thixotropie dans le temps est liée au protocole utilisé. Juste après le malaxage, la déstructuration qui est le processus par lequel est détruite la microstructure (ou les jonctions entre les particules) est prédominante. L'indice de thixotropie est faible. Au repos, la microstructure (ou les jonctions entre particules) est progressivement reconstruite. Cette restructuration est complète après un temps de repos de 30 min. La dégradation du superplastifiant dans le temps [WAL, 03a] et la croissance de la concentration des ions augmentent le degré de coincement des particules. Ce qui accroît la profondeur des puits de potentiel, diminuant l'ouvrabilité du béton. La perte de fluidité augmente les forces de coagulation et de collisions interparticulaires [FER, 07] : l'indice de thixotropie à $t = 30$ min augmente par rapport à celui à $t = 0$ min.

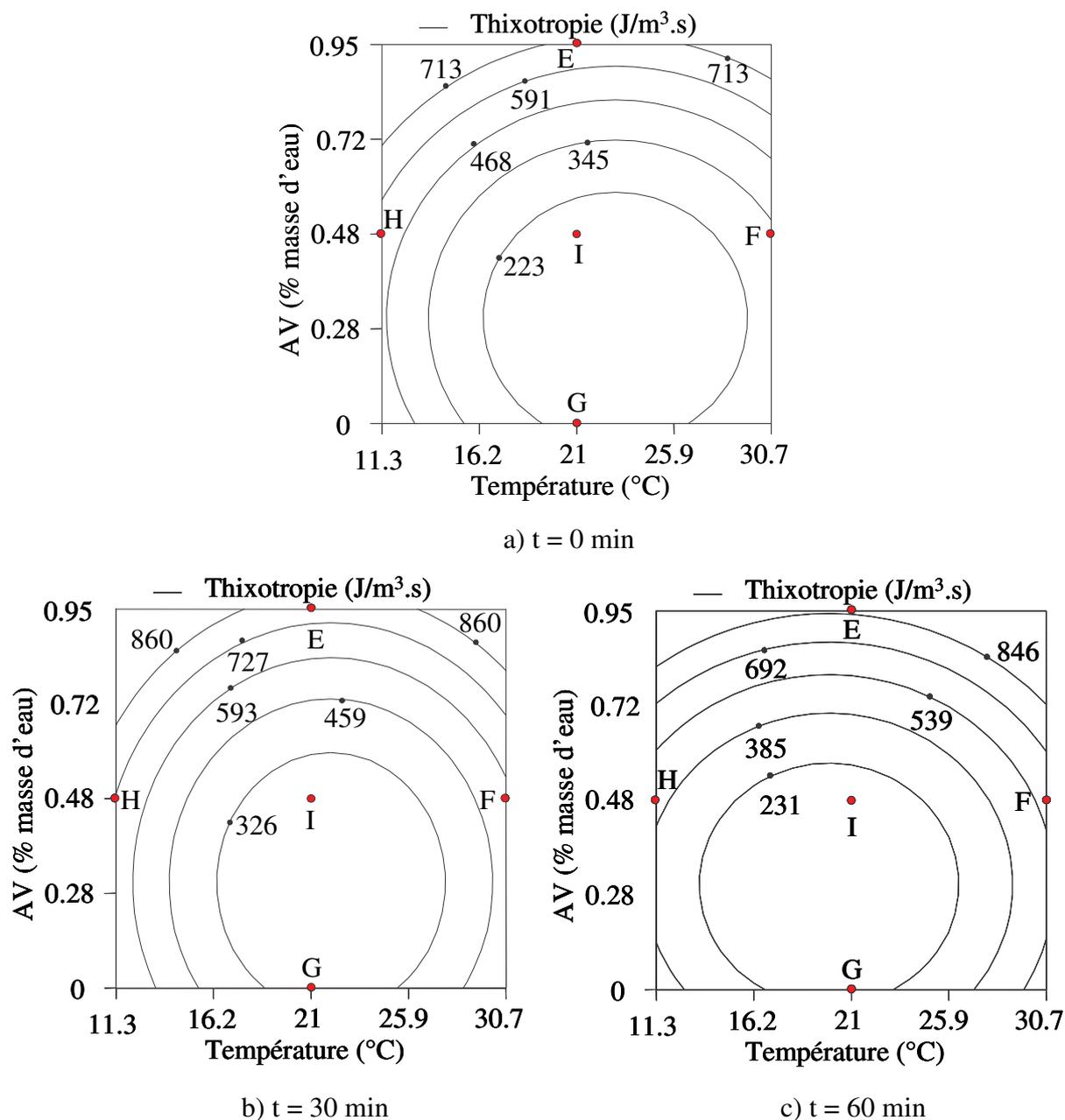


Figure IV.26: Variation de l'indice de thixotropie dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température

Au-delà de 30 min, la perte de fluidité est plus importante à cause de l'augmentation du nombre de liens ou jonctions permanents entre particules [WAL, 03a]. Les forces de coagulation deviennent tellement élevées que la déstructuration engendrée par la vitesse de cisaillement reste partielle. Ce phénomène a pour conséquence une diminution de l'indice de thixotropie.

Le déplacement du centre des courbes iso-indice de thixotropie vers les basses températures s'explique par deux phénomènes. Le premier est le ralentissement des processus d'hydratation

et donc de la dissolution des particules à basses températures (inférieures à 21°C). Ceci se traduit par une concentration moins importante en ions et une dégradation faible de superplastifiant à basses températures.

Le second phénomène est lié à la quantité plus importante de superplastifiant dans la solution interstitielle à basses températures. En effet, la capacité d'adsorption de superplastifiant sur les sites réactifs augmente quand la température croît. La conséquence est que la quantité de superplastifiant à ajuster pour obtenir un même étalement est plus importante à basses températures qu'à hautes températures.

Il faut noter que la vitesse de restructuration dans le temps dépend de la quantité de superplastifiant dans la solution interstitielle, de sa capacité d'adsorption et de ses mécanismes de dispersion. La croissance moins importante des forces de Van der Waals dans le temps liée à une faible dégradation du superplastifiant et à une croissance moins importante de la concentration en ions à basses températures, nécessite une force de déstructuration moins importante qu'à hautes températures. Par conséquent, l'augmentation de l'indice de thixotropie dans le temps est moins importante à basses températures. La valeur minimale de l'indice de thixotropie ou le centre des iso-indices de thixotropie se décale dans le temps vers les basses températures.

Afin d'optimiser la restructuration des BAP, un indice de thixotropie apparent défini par $\frac{A_j}{A_i}$ a été introduit. i et j sont les temps tels que i strictement inférieur à j .

La variation de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{30}}{A_0}$ en fonction du dosage en AV à différentes températures est présentée sur la figure IV.27.

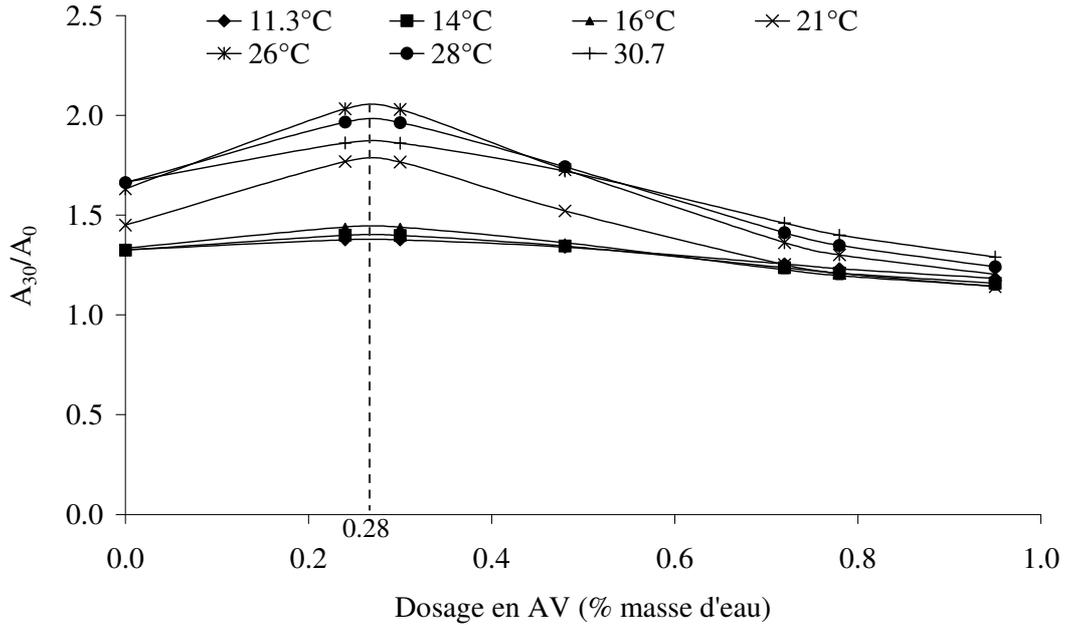


Figure IV.27: Variation de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{30}}{A_0}$ en fonction du dosage en agent de viscosité et la température

Quelle que soit la température, l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{30}}{A_0}$ présente un maximum dépendant de la température à un dosage en AV de 0.28%. En outre, pour les températures comprises entre 11.3 et 16°C, il est quasi identique quel soit le dosage en AV. Par contre, pour les températures comprises entre 21 et 30.7 °C, l'évolution de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{30}}{A_0}$ est fortement dépendante de la température et présente un maximum à un dosage en AV de 0.28% et une température de 26°C. Cette méthode permet de trouver le couple agent de viscosité - température qui permet d'optimiser la restructuration du béton. Ceci est très important dans la mise en œuvre des BAP car une restructuration très importante constitue à la fois un avantage et un inconvénient selon la nature de la structure à couler et les conditions de mise en œuvre [ROU, 06a].

Les variations de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ en fonction du dosage en AV à différentes températures sont données sur la figure IV.28.

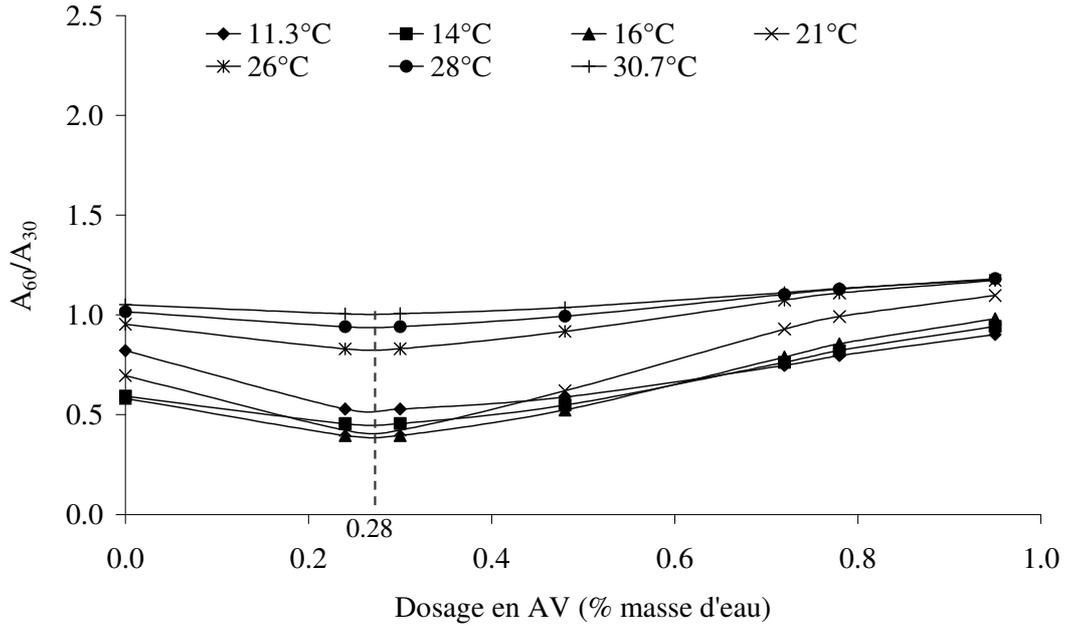


Figure IV.28: Variation de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ en fonction du dosage en agent de viscosité et la température

Quelle que soit la température, l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ présente un minimum dépendant de la température à un dosage en AV de 0.28%. Quel que soit le dosage en AV, les évolutions de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ en fonction du dosage en AV sont quasi identiques respectivement pour les températures comprises entre 11.3 et 21°C et entre 26 et 30.7°C. Le minimum et le maximum de l'indice de thixotropie apparent $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ sont obtenus respectivement pour les couples (0.28%, 21°C) et (0.28%, 30.7°C).

Les variations des indices de thixotropie apparents $\frac{A_{30}}{A_0}$ et $\frac{A_{60}}{A_{30}}$ montrent que la restructuration est complètement pilotée par la température. Les mécanismes de dispersion des molécules de superplastifiant et le mouvement Brownien dépendent fortement de la température. La vitesse de restructuration augmente avec la température [OVA, 07a], [OVA, 07b]. Explicitement, la restructuration est plus rapide quand l'agitation thermique augmente [ROU, 08]. En effet, la température agit sur la fluidité ou la thixotropie suivant deux effets opposés [JOL, 97]:

- une augmentation de la température accélère la vitesse de formation des hydrates. Cette croissance des hydrates diminue la fluidité du mélange. En effet, l'enchevêtrement des

hydrates formés et la forme très irrégulière de la couche superficielle hydratée des grains de ciment conduisent à la formation des microstructures nécessitant une force de déstructuration plus importante : l'indice de thixotropie augmente,

- parallèlement, une augmentation de la température accélère l'adsorption de superplastifiant sur les grains de ciment. Les surfaces des particules sont éloignées les unes des autres. La fluidité augmente, l'indice de thixotropie diminue. A court terme, le dernier effet est dominant alors qu'à long terme c'est le premier effet qui est déterminant.

En outre, le nombre de jonctions permanentes augmentent quand le temps après le contact eau – ciment croît. Ainsi, pour des temps très longs après le contact eau - ciment, l'indice de thixotropie diminue car le nombre de jonctions permanentes donc incassables par la puissance fournie par le rhéomètre augmente fortement.

IV.4: Conclusion

Les résultats montrent qu'en général, les BAP soumis au rhéomètre respectent le modèle de Bingham et que les propriétés rhéologiques sont fortement affectées par la température et le dosage en AV.

⇒ Viscosité apparente

- Il existe un dosage en AV au delà duquel le BAP passe d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant à 21°C dans la gamme de vitesses de cisaillement explorées. Ce changement de comportement est dû probablement à un encombrement du milieu.

- Il apparaît un minimum de viscosité à une température critique pour un dosage en AV de 0.48% dans la gamme des vitesses de cisaillement utilisées.

- La viscosité apparente augmente dans le temps jusqu'à un dosage critique en AV à 21°C et diminue au delà de ce dernier. Cette diminution est d'autant plus élevée que la vitesse de cisaillement est grande.

- La viscosité apparente reste quasiment constante entre t_0 et t_{30} et augmente entre t_{30} et t_{60} à basses températures (inférieures à 21°C). A températures élevées (supérieures à 21°C), elle augmente fortement entre t_0 et t_{30} et reste inchangée entre t_{30} et t_{60} .

⇒ **Seuil de cisaillement**

- Il apparaît un maximum de seuil de cisaillement à un certain dosage en AV à 21°C.
- Le seuil de cisaillement augmente en fonction de la température pour un dosage en AV de 0.48%.
- Le seuil de cisaillement est plus sensible au temps. Il augmente en fonction du temps quels que soient le dosage en AV et la température. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température croît.

⇒ **Viscosité plastique**

- La viscosité plastique augmente quand le dosage en AV croît quelle que soit la température. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. Elle est plus importante pour des températures inférieures à 24 °C.
- En ce qui concerne l'effet de la température, les courbes iso-viscosités plastiques dans le domaine d'étude présentent deux zones distinctes délimitées par une température critique de 24°C. Quel que soit le dosage en AV, la viscosité plastique diminue entre 11.3 et 24°C puis augmente entre 24 et 30.7°C.
- La viscosité plastique est moins sensible au temps.

⇒ **Indice de thixotropie**

- L'indice de thixotropie présente un minimum pour un dosage en AV de 0.28% dans la gamme des températures explorées. Il diminue pour des dosages en AV compris entre 0 et 0.28% et augmente pour ceux compris entre 0.28 et 0.95%. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. Elle est plus importante pour des températures inférieures à 24°C qu'à celles supérieures à cette dernière.
- Un minimum de thixotropie apparaît à 24°C pour les dosages en AV étudiés. Quel que soit le dosage en agent de viscosité, l'indice de thixotropie diminue entre 11.3 et 24°C et augmente entre 24 et 30.7°C.
- La bonne corrélation entre l'indice de thixotropie et la viscosité plastique atteste la cohérence des modèles utilisés pour décrire la viscosité plastique et l'indice de thixotropie.
- Les courbes iso-indice de thixotropie conservent le même sens de variation au cours du temps avec un déplacement du centre des courbes iso-réponses vers les basses températures (11.3°C). Pour chaque temps, l'indice de thixotropie présente un minimum pour un dosage en AV de 0.28% quelle que soit la température.

- Quels que soient le dosage en AV et la température, l'indice de thixotropie augmente en fonction du temps jusqu'à 30 min, puis diminue au delà de ce temps.
- La restructuration est quasiment pilotée par la température. Elle augmente quand la température croît.
- La restructuration est maximale pour un dosage en AV de 0.28% et une température de 26°C. Cette méthode permet de trouver le couple agent de viscosité – température qui permet d'optimiser la restructuration du béton, facteur souvent recherché sur chantier avec les BAP thixotropes.

Ces résultats encourageants permettent d'optimiser la quantité d'agent thixotrope à introduire dans les BAP en fonction des températures afin d'obtenir une meilleure stabilité de ces bétons de grande fluidité.

Chapitre V: Etude des Pâtes de ciment selon les Protocoles Dolz et BML

La boucle d'hystérésis est très sensible aux conditions d'essai. En outre, elle ne permet pas d'étudier les mécanismes de déstructuration sous un cisaillement court ou prolongé. L'objectif de ce chapitre est d'adapter le protocole et la théorie proposés par Dolz (chap II) aux pâtes de ciment (chap III). En effet, originellement appliquée aux gels faiblement thixotropes, la théorie de Dolz permet d'accéder à leur potentiel de déstructuration [DOL, 97]. La détermination du potentiel de déstructuration à l'aide de la théorie de Dolz nécessite au minimum six valeurs de la surface de déstructuration à différents temps d'agitation. L'application de cette théorie aux gels ne pose pas de réels problèmes car la plupart des gels ne sont pas des systèmes évolutifs comme les matériaux cimentaires et leur préparation n'est pas lourde. Par conséquent, ils peuvent être préparés en grande quantité, repartis en plusieurs portions pour différentes mesures de la surface de déstructuration. Ce qui n'est pas le cas du béton. C'est pourquoi, la théorie proposée par Dolz sera tout d'abord appliquée aux pâtes de ciment. En effet, par rapport au béton, celles-ci sont plus faciles à préparer. En outre, les essais sur pâtes permettront également de prendre en compte l'effet des granulats.

Les essais sur pâtes incorporent dans la première partie un agent de viscosité, le Collaxim L4. L'objectif est d'une part de tester l'applicabilité de la théorie de Dolz modifiée aux pâtes et d'autre part d'étudier l'effet du Collaxim L4 à 21°C sur la déstructuration des pâtes.

En raison de l'arrêt de la production du Collaxim L4 durant ma thèse, un autre agent de viscosité, le Collaxim FF sera utilisé dans la suite de ce travail. Ce dernier nous a été conseillé par la société Axim, fabricant du Collaxim L4. L'utilisation d'un autre agent de viscosité présente malgré tout l'avantage de pouvoir comparer les effets des deux agents de viscosité sur la thixotropie.

Ensuite, seront étudiés les effets de la température et du dosage en Collaxim FF sur la déstructuration des pâtes de ciment à l'aide du protocole Dolz.

Enfin, ce chapitre se terminera par l'étude de la thixotropie des pâtes à l'aide du protocole BML.

Un seul superplastifiant (SP), le cimfluid 231, a été utilisé pour l'ensemble des essais afin de maintenir un étalement initial au mini cône constant à 300 ± 10 mm quelles que soient la quantité d'agent de viscosité et la température.

V.1: Effets du Collaxim L4 à 21°C - Protocole Dolz

Cette étude a pour but de valider ou non la théorie de Dolz sur les pâtes de ciment. Dans le cas où cette théorie est validée, elle sera utilisée pour étudier les effets de la température et du dosage en agent de viscosité sur la thixotropie des bétons.

V.1.1: Dosage en superplastifiant à ajuster pour un étalement de 300 mm

Le dosage en agent de viscosité (Collaxim L4) est compris entre 0 % et 0.99 %, dosage exprimé en masse de solution commerciale par rapport à la masse d'eau efficace. Le dosage du superplastifiant (SP) est exprimé en masse d'extrait sec par rapport à la masse de liant (ciment + filler calcaire). La courbe de la figure V.1 donne le dosage en SP à ajuster pour chaque dosage en AV afin d'avoir un étalement au mini cône de 300 ± 10 mm. Cette courbe présente deux parties délimitées par un dosage en AV de 0.7 %.

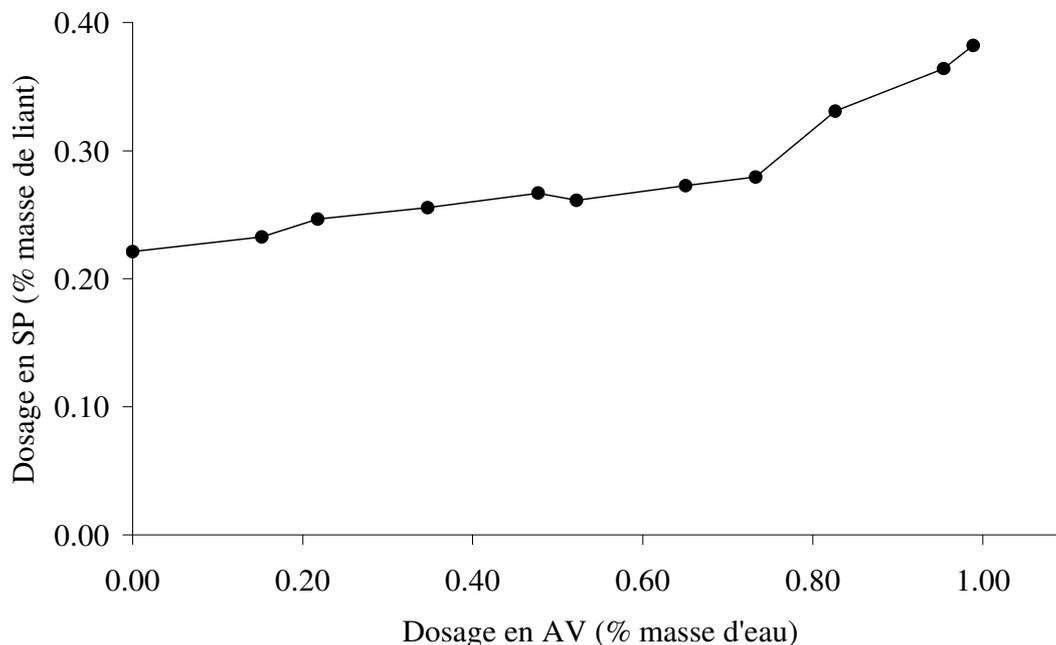


Figure V. 1: Variation du dosage en superplastifiant (SP) en fonction du dosage en AV pour maintenir l'étalement constant à 300 ± 10 mm à 21°C

Le dosage en SP croît avec le dosage en AV pour maintenir l'étalement constant. Toutefois, l'accroissement du dosage en SP est moins fort pour les dosages en AV inférieurs à 0.7 %.

effet, l'agent de viscosité, en rendant la pâte plus visqueuse et plus collante, réduit l'étalement. Le superplastifiant en défloculant et en dispersant les grains de ciment par répulsion électrostatique augmente l'étalement. Ainsi, plus la quantité de AV augmente et plus le dosage en superplastifiant est important pour maintenir l'étalement constant.

V.1.2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps d'agitation

Le protocole Dolz est basé sur des paliers de vitesse décroissants après cisaillement de la pâte de ciment à grande vitesse pendant une durée variable, appelée temps d'agitation et noté t_a . Les évolutions de la contrainte de cisaillement τ d'une pâte de ciment (AV=0.99%, SP=0.38%) pour chaque vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ exceptée la vitesse maximale $\dot{\gamma}_{\max}$ ont été présentées sur la figure V.2 pour deux temps d'agitation (40 s et 480 s). Le but est de déterminer l'influence d'un temps d'agitation court ou prolongé sur les évolutions de la contrainte pour chaque $\dot{\gamma}$. La pâte choisie est celle dont le dosage en AV est le plus élevé.

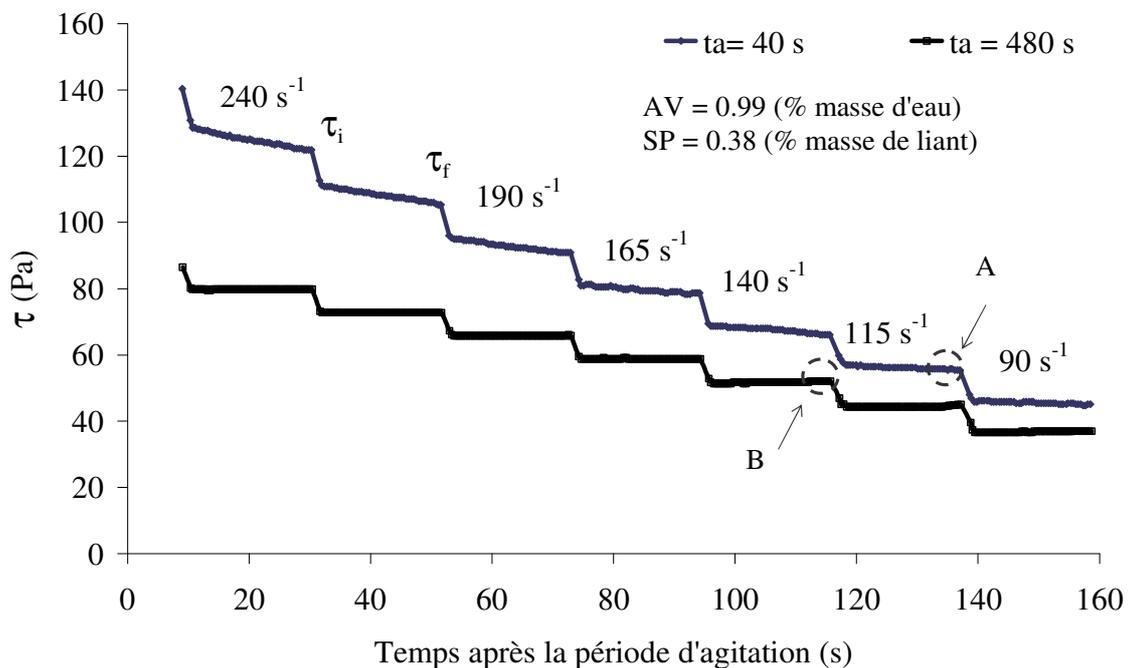


Figure V. 2: Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour deux temps d'agitation t_a (40 s et 480 s)

Les résultats obtenus mettent en évidence trois phénomènes:

- pour un temps d'agitation court (40 s), la contrainte de cisaillement initiale τ_i correspondant à l'état structurel de la pâte au début de chaque vitesse de cisaillement diminue en fonction du temps sans atteindre l'équilibre jusqu'à une valeur finale appelée contrainte de cisaillement finale τ_f (point A). Cette diminution est d'autant plus importante que la vitesse de cisaillement est élevée.
- D'autre part, pour un long temps d'agitation (480 s), la contrainte de cisaillement est une fonction décroissante du temps pour les vitesses de cisaillement élevées (vitesses supérieures à 140 s^{-1}). Par contre, pour les vitesses inférieures à 140 s^{-1} , la contrainte initiale est inférieure à la contrainte finale: les contraintes remontent à la fin de chaque palier (point B).
- Pour une vitesse de cisaillement fixée, la contrainte de cisaillement diminue quand le temps d'agitation augmente. Cette baisse de la contrainte est plus importante aux grandes vitesses (vitesses supérieures à 140 s^{-1}).

Ces évolutions de la contrainte en fonction du temps de chaque palier et du temps de déstructuration traduisent le caractère thixotrope de la pâte de ciment et de l'état initial de sa structure interne ou de coagulation avant l'essai. Coussot et al [COU, 02] ont montré avec des mesures d'écoulement que la destruction et la formation de la microstructure peuvent être simultanées avec un rapport qui varie avec la contrainte appliquée. En dessous d'une contrainte critique de cisaillement, la formation d'agrégats est plus rapide que la destruction, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. Au delà de cette contrainte critique, le rapport est inverse, avec une déstructuration plus rapide que la formation des agrégats : la viscosité diminue avec le temps. Ainsi, les évolutions temporelles de la structure interne ou la dynamique thixotropique résultent d'une compétition entre la déstructuration de la structure interne causée par le cisaillement et la restructuration due aux collisions induites par l'écoulement et le mouvement brownien. Ceci impose une maîtrise de l'état initial de la structure interne de la pâte. L'état de référence choisi dans cette étude est un état de structuration complète de la pâte après un repos de 10 minutes. Le cisaillement de la pâte à 265 s^{-1} après la période de repos détruit plus ou moins la microstructure (ou structure interne) formée au repos en entités de plus en plus petites. Cette déstructuration de la microstructure ne se fait pas de manière instantanée mais différée, c'est-à-dire progressive dans le temps.

L'architecture et la taille des floccs, et donc l'état structurel de la pâte dépendent du temps d'agitation t_a . Ainsi en fonction du temps d'agitation, la pâte part d'un état structurel initial

différent au début de chaque rampe de vitesse décroissante. Le temps d'agitation influe sur l'évolution de la contrainte sur chaque palier de vitesse :

- quand le temps d'agitation augmente, les phénomènes de rupture de la microstructure ont le temps de s'installer et d'amener le matériau dans son état d'équilibre structurel correspondant au cisaillement de 265 s^{-1} . A l'équilibre, la pâte est dans un état de déstructuration la plus grande possible. La rampe de vitesse décroissante est appliquée alors à un matériau déstructuré qui se restructure progressivement quand la vitesse diminue. Aux faibles vitesses de cisaillement, la compétition entre les phénomènes de déstructuration et de restructuration de la microstructure tourne en faveur de la restructuration, ce qui explique les remontées de contrainte observées à faibles vitesses (inférieures à 140 s^{-1}). Cette remontée de la contrainte suite à une réduction de la vitesse de cisaillement consécutive à une déstructuration importante est observée par de nombreux auteurs [WAL, 05], [LAP, 83], [MOU, 03]. Les études menées par Wallevik [WAL, 05] sur la thixotropie des pâtes de ciment montrent une remontée des contraintes sur les paliers décroissants de vitesses de rotation consécutive à une augmentation de vitesses de rotation par palier de 0.63 à 4.08 rad/s pendant 25 s.

- par contre, si la vitesse de cisaillement de 265 s^{-1} est appliquée pendant un temps d'agitation plus court que la période de relaxation, le régime d'équilibre n'est pas atteint. Les processus de déstructuration n'ont pas assez de temps pour amener la pâte dans son état d'équilibre. L'état de structuration de la pâte est supérieur à celui de l'état d'équilibre. La rampe de vitesse décroissante débute dans un matériau structuré qui se déstructure progressivement quand la vitesse diminue. Par conséquent, la restructuration est négligée par rapport à la déstructuration. Ces observations vont dans le même sens que celles constatées par Geiker et al [GEI, 02]. Ces derniers ont étudié l'influence du temps de palier de vitesse sur les évolutions temporelles de la contrainte de cisaillement des bétons autoplaçants ($E/C = 0.45$, 70 % de ciment CEM I 52.5 à prise rapide, 3 % de fumée de silice, 27% de centre volante et un superplastifiant de troisième génération). Leur protocole d'essai commence par une montée quasi instantanée de la vitesse à une valeur maximale de 0.5 révolution par second (rps). Cette dernière est maintenue constante pendant une durée T, suivie par des paliers de vitesses décroissants de même durée T jusqu'à 0.01 rps. Il est à noter que le béton est laissé au repos pendant 30s dans la cuve du rhéomètre BML3 avant chaque essai.

Les évolutions de la contrainte en fonction du temps pour trois temps de palier de vitesse T (5s, 10 s, 25 s) (Figure V.3) montrent que pour les temps courts, la contrainte diminue continuellement sans atteindre le régime permanent aux vitesses élevées

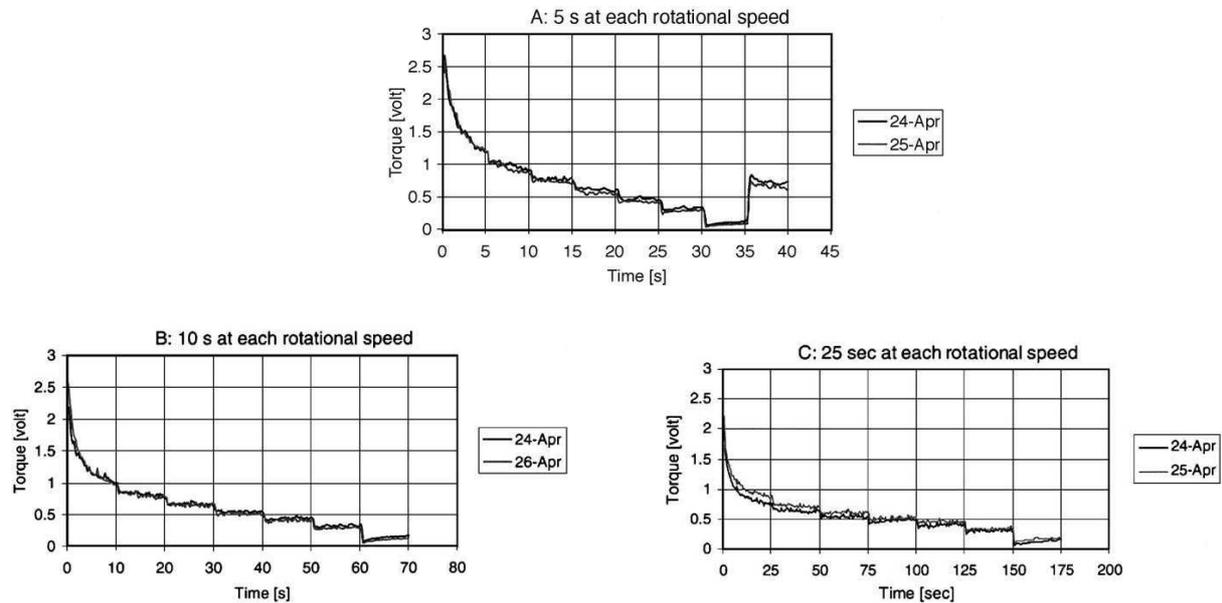


Figure V. 3: (A, B, C) Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour trois temps de palier de vitesse : A) $t = 5$ s, B) $t = 10$ s, C) $t = 25$ s. Le changement de vitesse est indiqué par les lignes verticales [GEI, 02]

Par contre, pour les temps longs (25 s), la contrainte augmente aux faibles vitesses de cisaillement dénotant une restructuration du béton.

V.1.3: Potentiel de déstructuration à 21°C

V.1.3.1: Effets du dosage en AV sur la surface de déstructuration

L'influence du dosage en AV sur les évolutions de la surface de déstructuration notée $S(t_a)$ (équation II.21 avec $\dot{\gamma}_{\max} = 240 \text{ s}^{-1}$ et $\dot{\gamma}_{\min} = 165 \text{ s}^{-1}$) pour trois temps d'agitation est présentée sur la figure V.4.

Pour un temps d'agitation fixe, les valeurs de $S(t_a)$ dans le domaine d'étude présentent deux zones distinctes délimitées par un dosage critique en AV de 0.22%. La surface de déstructuration $S(t_a)$ diminue quand le dosage en AV varie de 0 à 0.22% et augmente pour les dosages supérieurs à ce dernier.

L'évolution de $S(t_a)$ résulte de la compétition entre le dosage en AV et celui en SP pour maintenir l'étalement au mini cône constant à 300 ± 10 mm. Pour les faibles dosages en AV, l'effet du SP est dominant. La dispersion due au SP est plus importante que la cohésion apportée par l'agent de viscosité. La diminution des forces de coagulation entraîne une diminution de la différence des contraintes $\Delta\tau$ ($\tau_i - \tau_f$) conduisant à la diminution de $S(t_a)$. Par contre, pour les dosages en AV supérieurs à 0.22%, l'effet de cohésion apportée par l'agent de viscosité est plus important que la dispersion due au PNS, ce qui contribue à l'augmentation de $S(t_a)$.

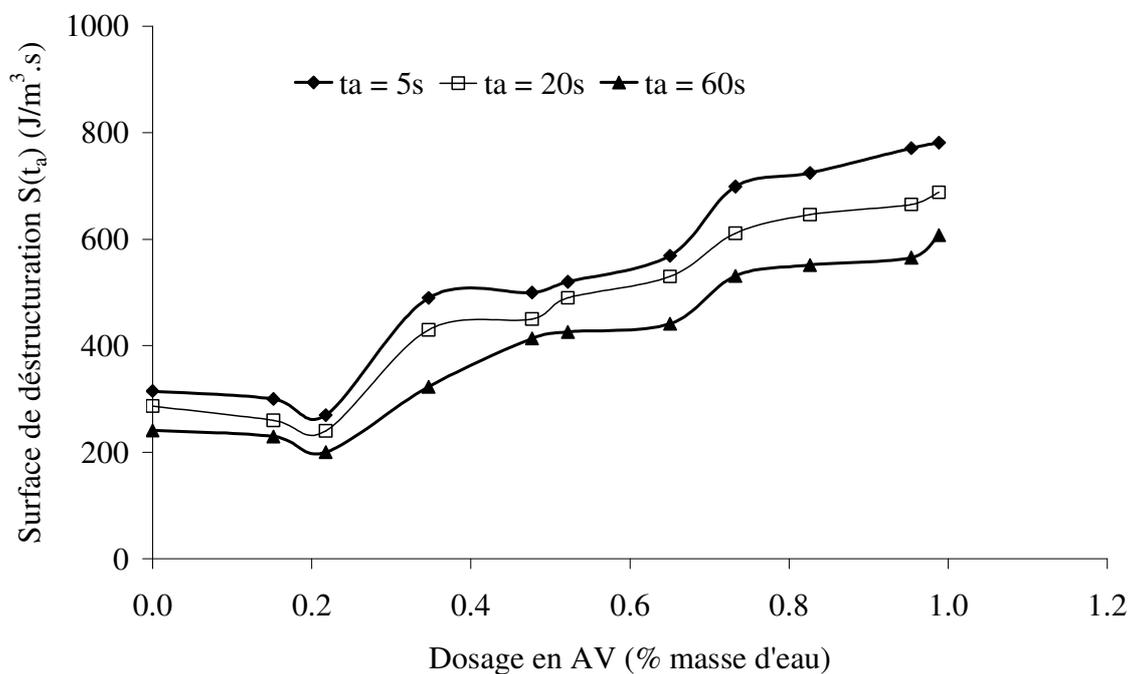


Figure V. 4: Variation de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction du dosage en AV pour trois temps d'agitation 5s, 20 s, 60s à 21°C

V.1.3.2: Effets du temps d'agitation sur la surface de déstructuration

La figure V.5 représente les évolutions des surfaces de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de la racine carrée du temps d'agitation $\sqrt{t_a}$ pour trois dosages en AV (0 %, 0.35 % et 0.99 %).

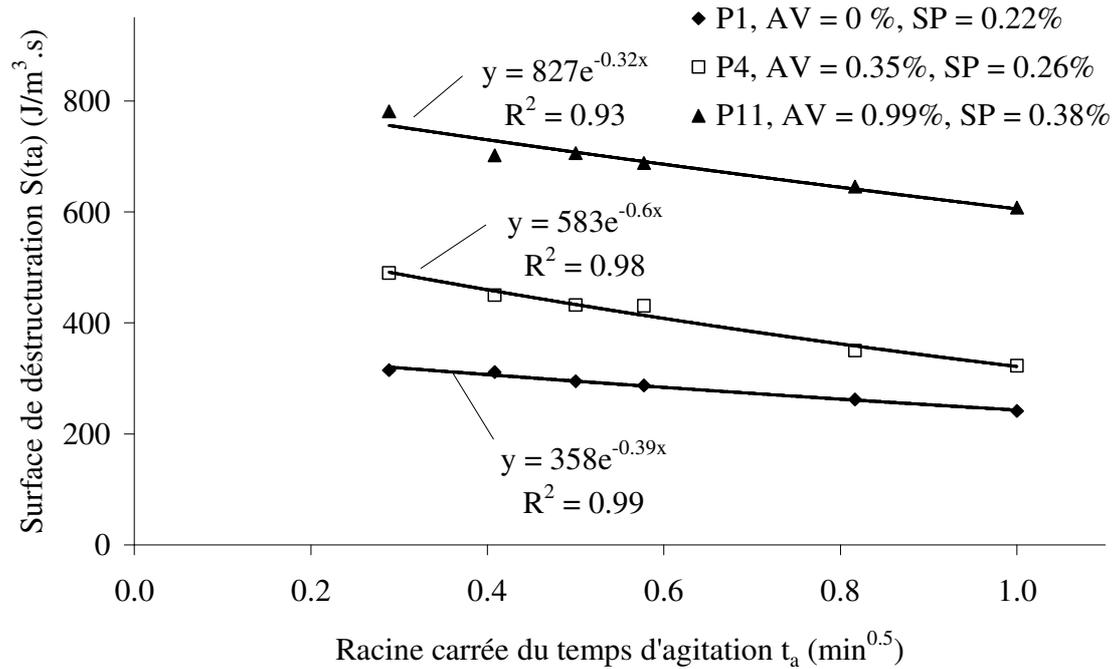


Figure V. 5: Variation de la surfaces de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de $\sqrt{t_a}$ pour trois pâtes P1 (AV = 0%), P4 (AV = 0.35%) et P11 (AV = 0.99%) à 21°C

La surface de déstructuration $S(t_a)$ diminue quand le temps d'agitation t_a augmente pour un dosage en AV fixe. En effet, une augmentation du temps d'agitation se traduit par une déstructuration plus importante de la pâte sous la vitesse de cisaillement de 265 s^{-1} . La conséquence est une diminution plus importante de la différence de contrainte $\Delta\tau$ entre la contrainte de cisaillement initiale τ_i et la contrainte de cisaillement finale τ_f . La diminution de $\Delta\tau$ conduit à une réduction de la surface de déstructuration $S(t_a)$. Lorsque le temps d'agitation croît, le comportement rhéologique de la pâte tend vers celui d'un fluide newtonien due à une déstructuration plus importante de sa structure interne.

Une évolution exponentielle décroissante de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de $\sqrt{t_a}$ est observée sur la figure V.5.

Les valeurs de $S(0)$, du potentiel de déstructuration K (équation II.22) et du coefficient de corrélation R^2 calculées par rapport à une loi exponentielle sont résumées pour chaque pâte (P1, P4 et P11) dans le tableau V.1.

Composition	Dosage en AV (%)	Dosage en SP (%)	S(0) (J/m ³ .s)	K (min ^{0.5})	R ²
P1	0	0.22	358	0.39	0.99
P4	0.35	0.26	583	0.60	0.98
P11	0.99	0.38	827	0.32	0.93

Tableau V. 1: Valeurs de S(0), de K et de R² correspondant aux données de la figure V.5

Les valeurs élevées des coefficients de régression R² valident l'utilisation de la fonction exponentielle pour modéliser la variation de la surface de déstructuration en fonction du temps d'agitation des pâtes.

Une telle variation a déjà été observée par de nombreux auteurs sur des gels de polymères [DOL, 97], [DOL, 00] et [HER, 05]. La figure V.6 montre une évolution exponentielle de la surface de déstructuration totale obtenue en fonction du temps d'agitation t par Dolz et al [DOL, 00] sur les gels de carboxyméthyl cellulose de sodium. La surface de déstructuration S déterminée dans ce cas est l'aire de la courbe ($\tau=f(\dot{\gamma})$) présentée sur la figure V.7.

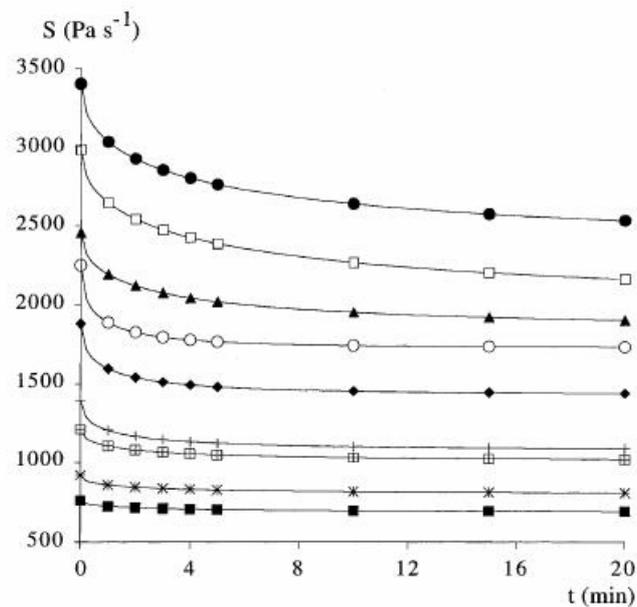


Figure V. 6: Evolution de la surface de déstructuration S(ta) en fonction du temps d'agitation pour différentes concentrations en hydrogels de carboxyméthyle cellulose de sodium. Les concentrations sont indiquées par les symboles suivants : cercle plein (2.4%), carré vide (2.2%), triangle plein (2.1%), cercle vide (2.0%), losange plein (1.9%), signe plus (1.8%), carré contenant le signe plus (1.7%), Astérisque (1.6%), carré plein (1.5%). Données tirées de [DOL, 97]

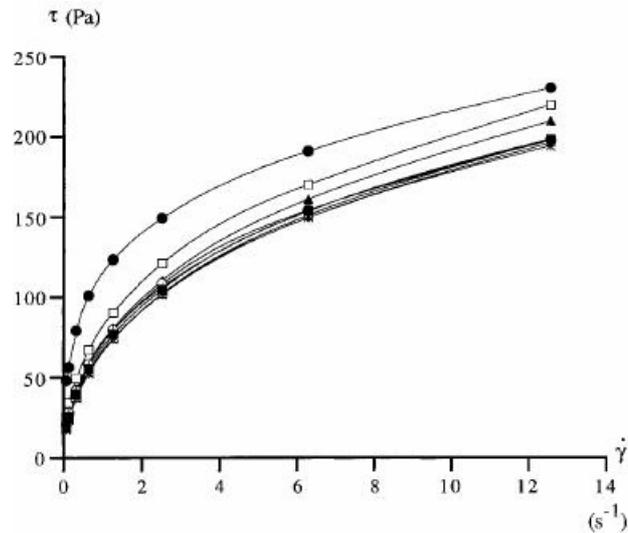


Figure V. 7: Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour 2% de concentration en gel de carboxyméthyl cellulose de sodium à différents temps d'agitation. Cercle plein (courbe de montée, (0 min) ; carré vide (1 min), triangle plein (2 min), cercle plein (3 min), losange plein (4 min), signe plus (5 min), carré avec signe (10 min), Astérisque (15 min), carré plein (20 min) [DOL, 97]

Le tableau V.1 montre que $S(0)$ est une fonction du dosage en AV. Plus ce dernier augmente et plus la valeur de $S(0)$ est grande.

La variation du potentiel de déstructuration K des trois pâtes en fonction du dosage en AV n'est pas monotone.

La détermination des valeurs du potentiel de déstructuration K pour chacune des 11 pâtes étudiées permettraient de déterminer de manière beaucoup plus précise la variation de K en fonction du dosage en AV. Le paragraphe suivant fera l'objet de cette étude.

V.1.3.3: Variation du potentiel de déstructuration K en fonction du dosage en AV

La figure V.8 montre les variations du potentiel de déstructuration K (équation II.22) en fonction du dosage en AV. L'erreur estimée sur le potentiel de déstructuration K en effectuant quatre essais au point P5 (AV = 0.48%, SP = 0.27%) est de $0.01 \text{ min}^{-0.5}$, ce qui correspond à une erreur relative de 2%.

Les valeurs du potentiel de déstructuration K présentent trois zones distinctes délimitées par deux dosages en AV de 0.22 % et 0.48 %.

Le potentiel de déstructuration diminue de 0.39 à $0.3 \text{ min}^{-0.5}$ quand le dosage en AV augmente de 0 à 0.22% (pâtes P1 à P3).

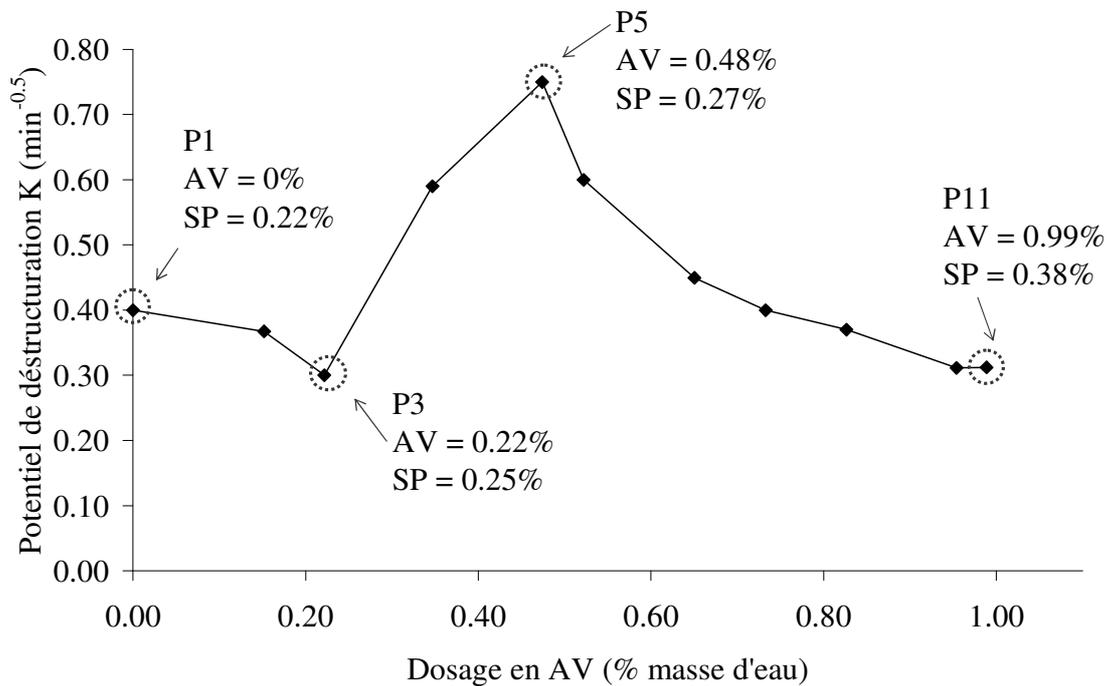


Figure V. 8: Influence du dosage en AV sur le potentiel de déstructuration K des pâtes de ciment à 21°C

Cette diminution de K est suivie d'une nette augmentation de 0.3 à $0.75 \text{ min}^{-0.5}$ (pâte P5) quand le dosage en AV croît de 0.22% à 0.48% . Ensuite K chute progressivement de 0.75 à $0.31 \text{ min}^{-0.5}$ (pâte P11) quand le dosage en AV augmente de 0.48% à 0.99% .

Comme pour $S(t_a)$, l'évolution de K pour les dosages en AV compris entre 0 et 0.48% résulte de la compétition entre le dosage en AV et celui en SP pour maintenir l'étalement constant à $300 \pm 10 \text{ mm}$. Pour les dosages en AV inférieurs à 0.22% , l'effet du SP est dominant, K diminue. Par contre, pour les dosages compris entre 0.22 et 0.48% , l'effet de AV est dominant, K augmente. La valeur maximale de K à 0.48% en AV indique que la pâte P5 est celle qui possède les propriétés de thixotropie les plus importantes sous la vitesse de 265 s^{-1} .

La chute du potentiel de déstructuration pour les dosages en AV supérieurs à 0.48% peut être expliquée par un effet d'encombrement. En effet, dans cette plage de dosages en AV, la concentration élevée de l'agent de viscosité entraîne des chevauchements et des enchevêtrements des longues chaînes de polymères. A cela peuvent s'ajouter des forces d'attraction (forces de Van der Waals et des ponts d'hydrogène) développées par les chaînes adjacentes conduisant au blocage du mouvement d'eau libre, ce qui se traduit par la formation

d'un gel et une augmentation de la viscosité de la pâte. En outre, grâce aux longues chaînes, les molécules d'agent de viscosité adhèrent à la périphérie des molécules d'eau par des phénomènes de fixation et d'adsorption d'une partie de l'eau interstitielle tout en se déployant dans tout le mélange. Cette fixation d'eau induit un gonflement du polymère rendant la pâte plus visqueuse, plus collante. Grâce aux molécules d'eau fixées sur leur surface, les chaînes de polymères peuvent se fixer sur les phases solides de la pâte jouant le rôle de ponts entre les grains. Ce qui entraîne la formation d'un réseau dense entre les particules. Ce réseau se densifie et devient de plus en plus difficile à déstructurer avec l'augmentation du dosage en AV, ce qui conduit à une augmentation des contraintes initiales τ_i . Ainsi, au delà de la concentration critique de 0.48% en AV, la surface de déstructuration $S(t_a)$ augmente quand le dosage en AV croît. Par contre, $S(t_a)$ varie très peu quand le temps d'agitation t_a augmente car l'énergie apportée par le cisaillement de 265 s^{-1} ne permet pas de casser suffisamment la microstructure du matériau. La conséquence est une diminution du potentiel de déstructuration K . Le fait que les pâtes dans cette gamme de dosage en AV paraissent moins thixotropes provient plus de la vitesse que de la durée d'agitation.

V.1.4: Conclusion

De cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- l'analyse de la déstructuration proposée, originellement appliquée au gel, peut être utilisée pour étudier la thixotropie des matériaux cimentaires,
- la thixotropie est fortement affectée par le dosage en agent en AV et le temps d'agitation,
- pour un temps d'agitation fixe, la surface de déstructuration $S(t_a)$ présente un minimum pour un dosage en AV de 0.22%,
- la surface de déstructuration diminue quand le temps d'agitation croît pour un même dosage en AV,
- il apparaît un minimum et un maximum du potentiel de déstructuration K pour des dosages en AV respectivement de 0.22 % et de 0.48 %. Ainsi, K diminue pour les dosages en AV inférieurs à 0.22 % et supérieurs à 0.48 % et augmente pour les dosages moyens en AV compris entre 0.22 % et 0.48 %.
- le potentiel de déstructuration K permet de mieux quantifier le comportement thixotrope des pâtes de ciment. En effet, ce facteur, du fait qu'il prend en compte l'effet d'encombrement du milieu, donne plus d'informations sur les effets de la variation du dosage en AV que l'indice de thixotropie communément utilisé,

- cette étude semble montrer que le comportement plus ou moins thixotrope de la pâte de ciment dépend fortement du dosage en AV et de la vitesse maximale de déstructuration et donc du moyen de mise en œuvre. Ainsi, ce protocole permet de sélectionner les dosages adéquats du couple superplastifiant-agent de viscosité, c'est-à-dire la pâte plus ou moins thixotrope en fonction de l'utilisation voulue. Ceci est particulièrement intéressant car la thixotropie présente à la fois des avantages et des inconvénients [ROU, 06a]. Dans le cas des matériaux très fluides (pâtes, mortiers, bétons), elle présente l'avantage d'empêcher la ségrégation statique des gros grains et également de limiter les contraintes de poussée sur les coffrages. En revanche, dans le cas d'une mise en œuvre particulièrement lente, la thixotropie présente l'inconvénient de réduire la propriété autoplaçante ou autonivellante du matériau dont les conséquences peuvent être très fâcheuses, voir très coûteuses (réduction des résistances du matériau durci dans le cas des coulages multicouches, figeage du matériau dans la buse de la pompe pouvant entraîner un démontage intégral du circuit de pompage, etc...). En effet, dans un coulage multicouche, la mise en place d'une couche dans l'intégralité du coffrage par le déplacement de la buse du camion toupie prend un certain temps. Ce dernier est suffisant pour permettre à un matériau fortement thixotrope de se figer. Lors de la mise en place de la deuxième couche, un matériau sortant du camion toupie, donc déstructuré et plus fluide, est coulé sur une couche déjà figée. Ces deux couches ne se mélangent pas, ce qui entraîne une hétérogénéité dans la structure finale. De même, un matériau thixotrope se liquéfie sous écoulement. La conséquence pratique d'une réduction importante de la viscosité est l'apparition d'instabilité et de ségrégation dynamique pendant l'écoulement. Ainsi, dans le cas des voiles où la ségrégation, la sédimentation et les pressions élevées sur les coffrages sont les problèmes dominants, la pâte choisie doit être très thixotrope. Elle doit surtout avoir une vitesse de restructuration élevée mais permettant toutefois d'éviter des problèmes de coulage multicouche.

Par contre, dans le cas des dalles où le problème dominant est le coulage multicouche (la ségrégation est moins préjudiciable et le problème de pressions sur les coffrages n'existent pratiquement pas), la pâte choisie doit être la moins thixotrope possible avec une vitesse de restructuration faible comparée à celle de déstructuration. Ce protocole permet d'optimiser les dosages en superplastifiant et en agent de viscosité, ce qui est un grand avantage car ces produits sont onéreux et contribuent à augmenter le prix de revient des BAP.

K dépend-t-il uniquement du dosage en AV ou de la nature de l'agent de viscosité? Quelle est l'influence de la température sur le potentiel de déstructuration?

L'objectif de la partie qui va suivre est d'essayer de répondre à ces questions.

V.2: Effets de la température et du Collaxim FF sur la déstructuration des pâtes de ciment - Protocole Dolz

Les résultats qui seront présentés et discutés sont issus des pâtes du plan expérimental. L'objectif principal est d'évaluer le potentiel de déstructuration des pâtes de ciment durant la période dormante à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C. Le protocole utilisé pour quantifier la thixotropie est le protocole Dolz.

La variation du niveau de thixotropie des pâtes est réalisée à l'aide de l'ajout de Collaxim FF. L'étalement au mini cône est toujours maintenu à 300 ± 10 mm quelles que soient la quantité d'agent de viscosité et la température de la pâte.

V.2.1: Quantité de SP nécessaire pour maintenir l'étalement au mini cône à 300 ± 10 mm

La figure V.9 montre le dosage en superplastifiant (SP) à apporter pour maintenir l'étalement constant à 300 ± 10 mm en fonction de la température et du dosage en AV (Collaxim FF).

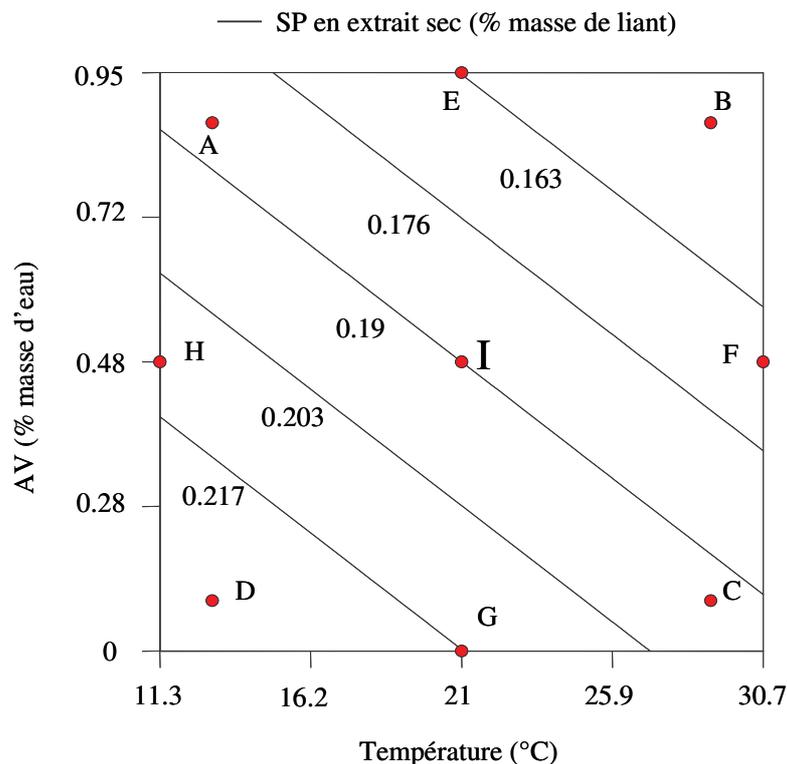


Figure V. 9: Variation du dosage en SP en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement à 300 ± 10 mm

La quantité de SP pour maintenir l'étalement au mini cône constant diminue quand la température ou l'agent de viscosité augmente. Ce comportement est différent de celui du Collaxim L4.

V.2.2: Exploitation des résultats de la surface de déstructuration

A chaque temps d'agitation correspond une surface de déstructuration. Seuls les résultats de la surface de déstructuration correspondant à un temps d'agitation de 20 s seront discutés. Ce temps est le même que celui des paliers de vitesse décroissants, ce qui permettra plus tard de comparer la surface de déstructuration $S(20s)$ avec l'indice de thixotropie A_b obtenu à l'aide du protocole BML.

V.2.2.1: Analyse statistique des résultats de la surface de déstructuration

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs pour la réponse surface de déstructuration sont donnés respectivement dans le tableau V.2 et le tableau V.3.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Surface de déstructuration ($J/m^3.s$)	Modèle	10541	4	263.5	52.84	$< 10^{-4}$
	Résidus	349	7	49.9		
	Erreur d'ajustement	338.9	4	84.7		
	Erreur pure	10.3	3	3.4	113.23	0.0124
	Total	10890	11			
	Coefficient de corrélation R^2		\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
	0.97		7	212		

Tableau V. 2: Analyse de la variance de la surface de déstructuration pour $t_a=20$ s

Surface de déstructuration pour $t_a = 20$ s			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	194.4	3.45	
T	-20.15	2.68	0.0001
AV	14.2	2.68	0.0011
T^2	37.8	3.41	< 0.0001
AV^2	-7.14	3.41	0.0747

Tableau V. 3: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la surface de déstructuration pour $t_a = 20$ s

La surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de la température (T) et du dosage en AV peut être prédite par le modèle mathématique suivant :

$$S(t_a) \text{ (J/m}^3 \cdot \text{s)} = 194.4 - 20.2 \times T + 14.2 \times AV + 37.8 \times T^2 - 7.14 \times AV^2 \quad (\text{V.1})$$

La température T et le dosage en AV sont donnés en valeurs codées. Le coefficient de régression donné par le modèle est de 0.97. Ce qui est très satisfaisant.

Les coefficients du modèle donnés par le logiciel «Stat-Ease» sont dépendants de l'erreur manifestée par les réponses. Celle-ci est déterminée au centre du domaine par les essais de répétabilité. Le tableau V.4 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V., erreur expérimentale) obtenus sur la surface de déstructuration des pâtes pour un temps d'agitation de 20 s en répétant quatre fois l'essai (N = 4) au centre du domaine expérimental.

Surface de déstructuration (J/m ³ .s)	Ecart type (J/m ³ .s)	C.O.V. (%)	Erreur estimée (J/m ³ .s)	Erreur relative (%)
193	1.71	1	2	1

Tableau V. 4: Erreur expérimentale et moyenne de la surface de déstructuration

L'écart type et le coefficient de variation de la surface de déstructuration pour un intervalle de confiance de 95% sont faibles.

Les courbes d'adéquation du modèle de la surface de déstructuration et de la distribution des résidus sont présentées sur les figures V.10 et V.11.

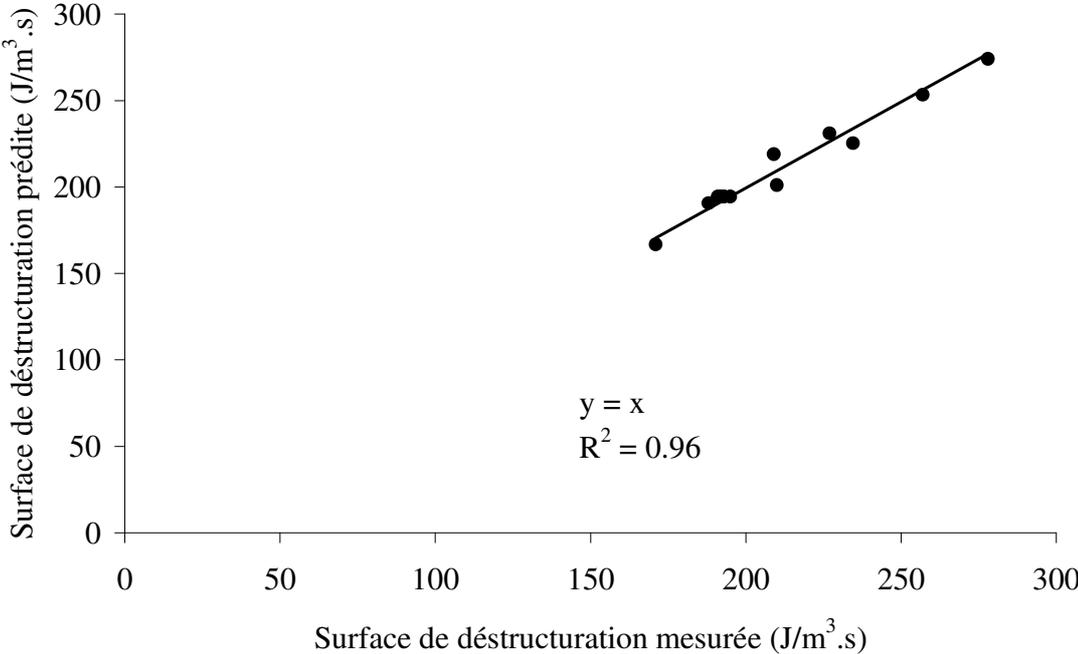


Figure V. 10: Graphe d'adéquation pour la surface de déstructuration pour $t_a = 20$ s

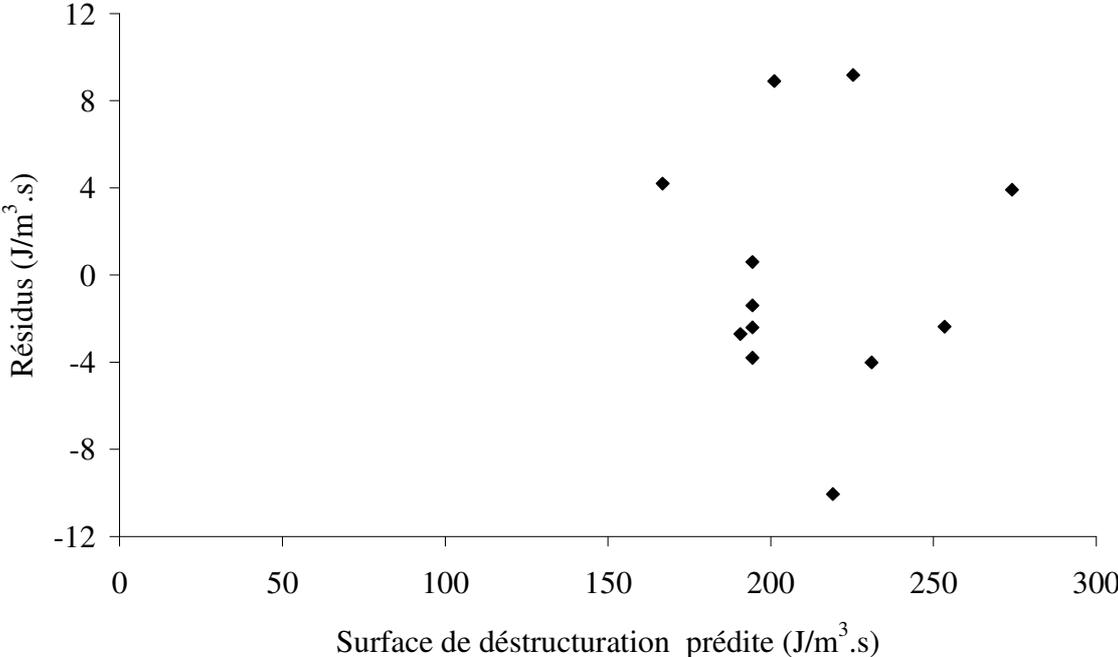


Figure V. 11: Distribution des résidus en fonction des valeurs de surface de déstructuration prédites

La figure V.10 montre que le modèle présente des qualités descriptives très importantes. En effet, les nuages de points de la de la surface de déstructuration obtenus à partir des valeurs de surface de déstructuration mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.96. De plus, la distribution des résidus de la surface de déstructuration en fonction des valeurs prédites présentée sur la figure V.11 ne laisse apparaître aucune tendance. La distribution des résidus est aléatoire : l'analyse de la variance est cohérente. Le modèle de surface de déstructuration donné par l'équation V.1 est satisfaisant. Par conséquent, il peut être validé.

V.2.2.2: Interprétation des résultats de la surface de déstructuration à $t_a = 20$ s

L'équation V.1 montre que l'effet le plus significatif dans le modèle de la surface de déstructuration est donné par le facteur température.

La figure V.12 montre les surfaces et les courbes iso- surfaces de déstructuration en fonction de la température et du dosage en AV.

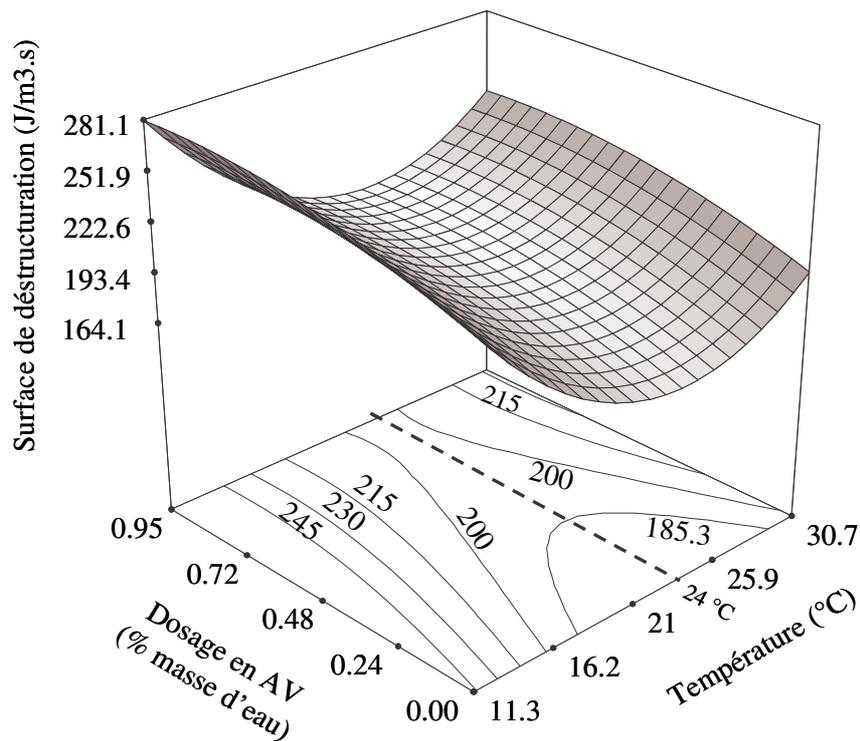


Figure V. 12: Surfaces et courbes iso-réponses de la surface de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité

- Quel que soit le dosage en agent de viscosité, la surface de déstructuration diminue entre 11,3 et 24°C et augmente entre 24 et 30,7°C quand la température augmente.

- Quelle que soit la température, la surface de déstructuration augmente quand le dosage en AV croît. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai.

Ce qui signifie que les variations de la surface de déstructuration sont bien décrites par le modèle.

Les évolutions de la surface de déstructuration observées sont dues aux compétitions entre le dosage en superplastifiant et les paramètres d'essai (température, dosage en agent de viscosité).

En effet, une augmentation du dosage en AV accroît la cohésion du mélange. En outre, par rapport au Collaxim L4, le Collaxim FF a un léger effet fluidifiant, ce qui conduit à une réduction du dosage en superplastifiant quand le dosage en Collaxim FF augmente : la surface de déstructuration croît.

Quand la température augmente, l'adsorption de superplastifiant sur les sites réactifs augmente [JOL, 97], ce qui conduit à une meilleure dispersion des grains. La diminution des forces de Van der Waals liée à une augmentation de la distance entre particules, nécessite une force de déstructuration moins importante. Par conséquent, la surface de déstructuration diminue quand la température augmente de 11.3 à 24°C.

En revanche, pour des températures supérieures à 24°C, la quantité de superplastifiant ajoutée pour obtenir un même étalement au mini cône (300 ± 10 mm) est fortement réduite. De plus, dans cette plage de température, l'accélération de la dissolution des particules augmente la concentration des ions, la double couche est comprimée, ce qui entraîne une réduction de la distance entre particules, la surface de déstructuration augmente.

V.2.3: Effets de la température et du dosage en Collaxim FF sur le potentiel de déstructuration K

V.2.3.1: Analyse statistique des résultats du potentiel de déstructuration

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs de la réponse du potentiel de déstructuration sont donnés respectivement dans les tableaux V.5 et V.6.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Potentiel de déstructuration (min ^{-0.5})	Modèle	0.071	4	0.02	8.8	0.0073
	Résidus	0.014	7	2.10 ⁻³		
	Erreur d'ajustement	0.014	4	3.5.10 ⁻³	38	0.0067
	Erreur pure	2.75.10 ⁻⁴	3	9.2.10 ⁻⁵		
	Total	0.085	11			
Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.84		0.045		0.56		

Tableau V. 5: Analyse de la variance de la réponse du potentiel de déstructuration

Facteur	Potentiel de déstructuration (min ^{-0.5})		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	0.6	0.018	
T	0.04	0.017	0.07
AV	0.08	0.017	0.003
T ²	-0.056	0.022	0.036
AVxT	-0.045	0.022	0.086

Tableau V. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse du potentiel de déstructuration K

Les variations du potentiel de déstructuration en fonction de la température (T) et du dosage en AV peuvent être prédites par le modèle mathématique suivant :

$$K (\text{min}^{-0.5}) = 0.59 - 0.037 \times T + 0.076 \times AV - 0.056 \times T^2 - 0.045 \times AV \times T \quad (\text{V.2})$$

Le coefficient de regression est de 0.84. Ce dernier est un peu faible. L'effet le plus significatif sur le potentiel de déstructuration est donné par le facteur température.

Le tableau V.7 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V, erreur expérimentale) obtenu sur le potentiel de déstructuration des pâtes pour un temps d'agitation de 20 s en répétant quatre fois l'essai (N = 4) au centre du domaine expérimental.

Potentiel de déstructuration (min ^{-0.5})	Ecart type (min ^{-0.5})	C.O.V. (%)	Erreur estimée (min ^{-0.5})	Erreur relative (%)
0.61	0.01	2	0.01	2

Tableau V. 7: Erreur expérimentale et moyenne du potentiel de déstructuration

L'écart type et la variance sont très faibles. Par conséquent, l'erreur expérimentale sur la détermination du potentiel de déstructuration est très faible.

La courbe d'adéquation du modèle de la surface de déstructuration de la figure V.13 montre que le modèle présente des qualités descriptives très importantes. En effet, les nuages de points du potentiel de déstructuration obtenus à partir des valeurs du potentiel de déstructuration mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 1.

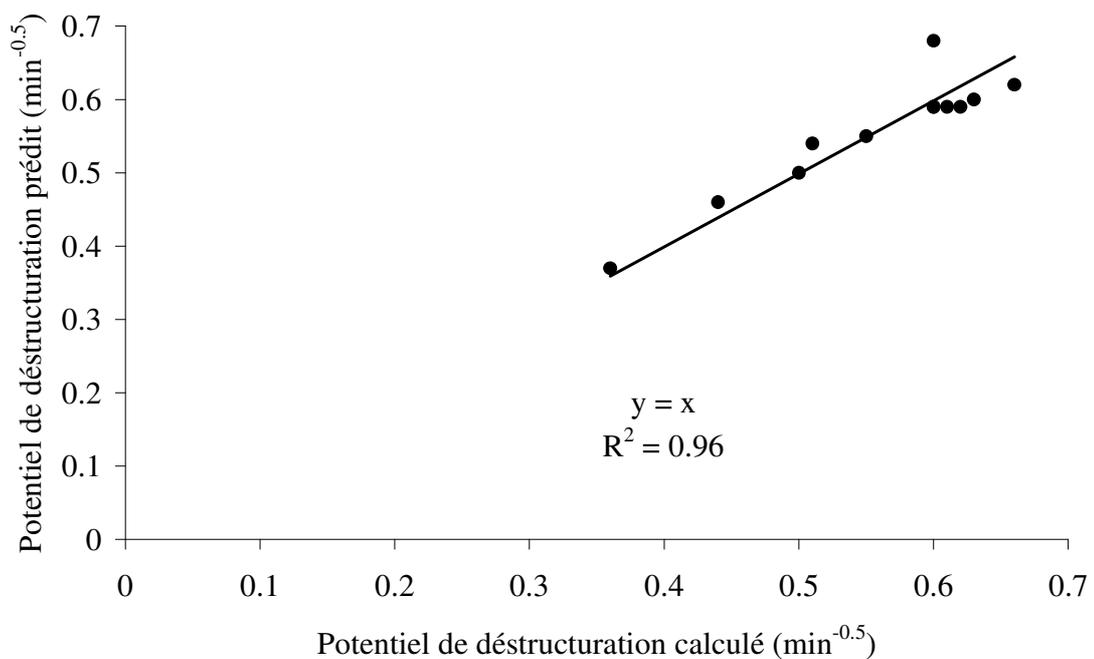


Figure V. 13: Adéquation entre les valeurs de potentiel de déstructuration mesurées et prédites

La distribution des résidus du potentiel de déstructuration en fonction des valeurs prédites par le modèle présentée sur la figure V.14 ne laisse apparaître aucune tendance.

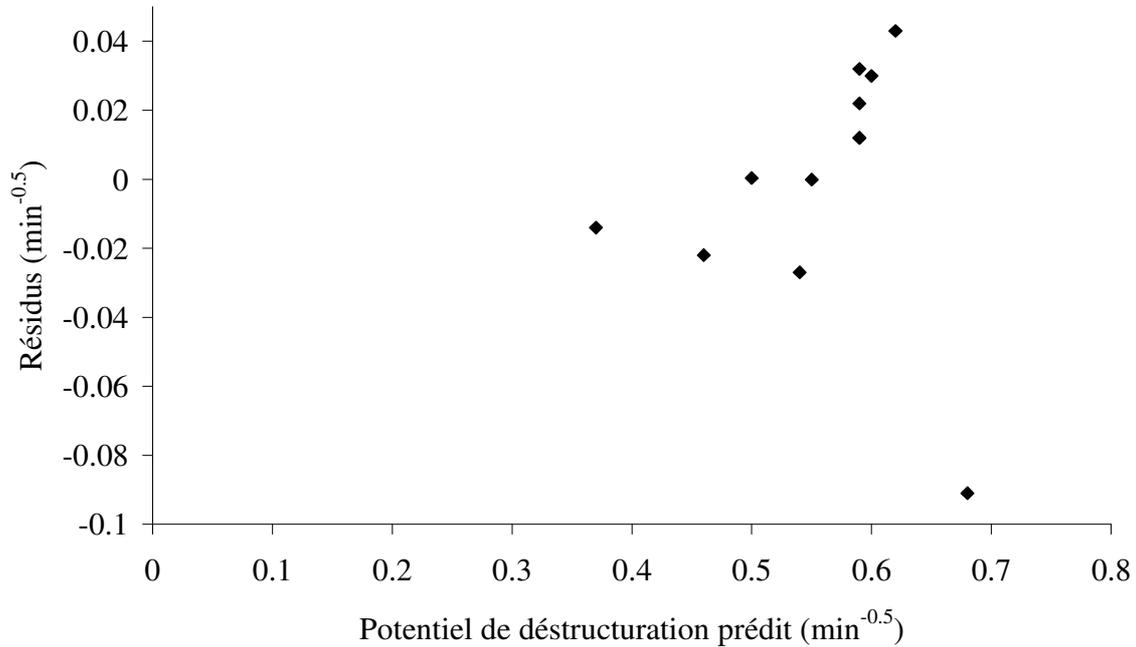


Figure V. 14: Distribution des résidus en fonction des valeurs du potentiel de déstructuration prédites

La distribution des résidus est aléatoire : l'analyse de la variance est cohérente.

Le modèle décrivant le potentiel de déstructuration des pâtes a une qualité descriptive satisfaisante. Il est par conséquent validé et permet de faire des prévisions dans le domaine d'étude.

V.2.3.2: *Interprétation des résultats du potentiel de déstructuration*

L'équation (V.2) montre que l'effet le plus significatif dans le modèle de la surface de déstructuration est donné par le facteur température.

La figure V.15 montre les surfaces et les courbes iso-potentiels de déstructuration en fonction de la température et du dosage en AV.

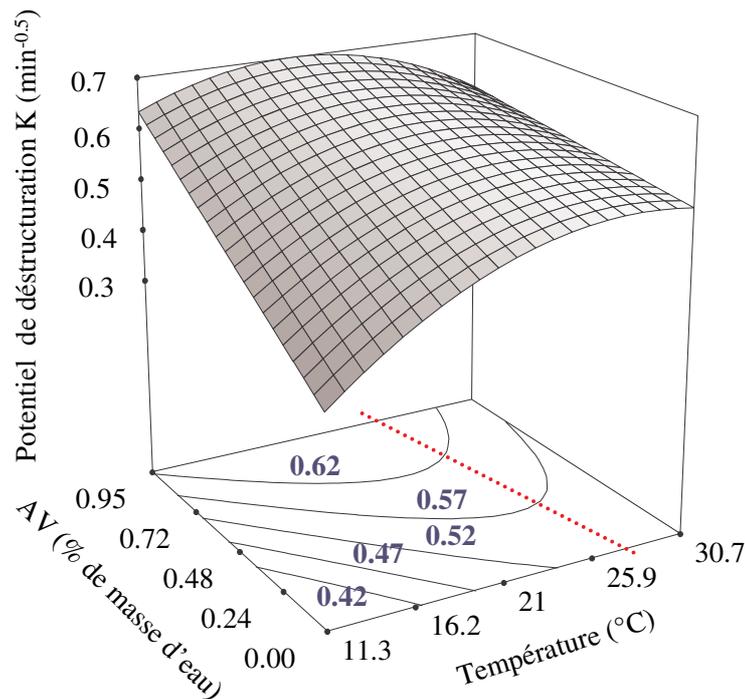


Figure V. 15: Surfaces et courbes iso-potentielle de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité

- Quelle que soit la température, le potentiel de déstructuration augmente quand le dosage en AV croît.
- Pour chaque dosage en AV, les courbes iso-potentielle de déstructuration présentent un maximum pour une température comprise 24 et 27°C. L'existence des maxima de K entre 24 et 27 °C est due à une diminution drastique du dosage en SP pour les températures supérieures à 24 °C, ce qui conduit à la formation d'un réseau dense de particules. La cohésion du milieu augmente et la matrice cimentaire devient de plus en plus difficile à déstructurer avec l'augmentation de la température. La surface de déstructuration $S(t_a)$ varie très peu quand le temps d'agitation augmente car l'énergie apportée par le cisaillement de 265 s^{-1} ne permet pas de casser suffisamment la microstructure de la pâte. Ce qui conduit à une diminution du potentiel de déstructuration pour des températures supérieures à 24°C.
- Quelle que soit la température, l'augmentation du potentiel de déstructuration est liée à une réduction du dosage en superplastifiant quand le dosage en Collaxim FF augmente, ce qui accroît la cohésion de la pâte de ciment.

V.2.4: Conclusion

⇒ Surface de déstructuration

- La surface de déstructuration augmente quand le dosage en Collaxim FF augmente quelle que soit la température,
- quel que soit le dosage en AV, la surface de déstructuration diminue entre 11.3 et 24 °C et augmente entre 24 et 30.7°C quand la température augmente,
- les effets de la température et du dosage en Collaxim FF et leurs interactions sur la surface de déstructuration peuvent être prédits par des modèles mathématiques.

⇒ Potentiel de déstructuration

- Quelle que soit la température, le potentiel de déstructuration augmente quand le dosage en Collaxim FF augmente,
- Pour les dosages en AV supérieurs à 0.26%, le potentiel de déstructuration présente un maximum pour une certaine température T_C comprise entre 24 et 27°C,
- les évolutions du potentiel de déstructuration en fonction de la température et du dosage en Collaxim FF peuvent être prédits par des modèles mathématiques.

V.3: Conclusions sur la pâte de ciment - protocole Dolz

De cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées :

- l'analyse de la déstructuration basée sur la théorie de Dolz, originellement appliquée au gel, peut être utilisée pour étudier la déstructuration des matériaux cimentaires.
- l'évolution de la surface de déstructuration $S(t_a)$ en fonction de $\sqrt{t_a}$ suit une fonction exponentielle décroissante quels que soient le dosage et la nature de l'agent de viscosité et la température.
- les évolutions du potentiel de déstructuration K à 21°C en fonction du dosage en Collaxim L4 fait apparaître deux dosages critiques en AV respectivement à 0.22 % et 0.48 %. K diminue pour les dosages en AV inférieurs à 0.22 % ou supérieurs à 0.48 % et augmente pour les dosages moyens en AV compris entre 0.22 et 0.48 %.
- quelle que soit la température, le potentiel de déstructuration augmente quand le dosage en AV augmente,

- pour chaque dosage en Collaxim FF, le potentiel de déstructuration présente un maximum pour une température comprise entre 24 et 27°C. Au delà de ces températures, apparaissent des phénomènes d'encombrement.
- les évolutions du potentiel de déstructuration en fonction de la température et du dosage en Collaxim FF peuvent être prédites par des modèles mathématiques.
- le potentiel de déstructuration K permet de mieux quantifier la déstructuration des pâtes de ciment par rapport à l'indice de thixotropie.
- l'analyse de la déstructuration basée sur la théorie de Dolz permet de sélectionner les dosages adéquats du couple superplastifiant - agent de viscosité, c'est-à-dire le niveau de thixotropie de la pâte en fonction de l'utilisation voulue.

V.4: Effets du Collaxim FF et de la température sur la thixotropie des pâtes - Protocole BML

V.4.1: Exploitation des résultats de la viscosité plastique à t_0

V.4.1.1: Analyse statistique des résultats de viscosité plastique à t_0

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs de la réponse viscosité plastique sont donnés respectivement dans les tableaux V.8 et V.9.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Viscosité plastique (Pa.s)	Modèle	0.096	4	0.02	5.2	0.0345
	Résidus	0.022	7	3.68×10^{-3}		
	Erreur d'ajustement	0.017	4	5.73×10^{-3}		
	Erreur pure	$4.91 \cdot 10^{-3}$	3	1.63×10^{-3}	3.5	0.1655
	Total	0.12	11			
	Coefficient de corrélation R^2		\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
	0.81		0.061	0.49		

Tableau V. 8: Analyse de la variance de la réponse viscosité plastique à t_0

Facteur	Viscosité plastique (Pa.s)		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	0.52	0.03	
T	-0.03	0.023	0.2516
AV	0.11	0.023	0.0033
T ²	-0.03	0.03	0.4389
AV ²	-0.04	0.03	0.2558
AVxT	6.45x10 ⁻³	0.03	0.8387

Tableau V. 9: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse de la viscosité plastique à t₀

L'analyse de la variance et des tests statistiques montre que la viscosité plastique en fonction de la température (T) et du dosage en AV peut être prédite par le modèle mathématique suivant :

$$\text{Viscosité plastique (Pa.s)} = 0.52 - 0.03 \times T + 0.11 \times AV + - 0.03 \times T^2 - 0.04 \times AV^2 + 6.45 \times 10^{-3} \times AV \times T \quad (\text{V.3})$$

La valeur de 0.81 du coefficient de corrélation du modèle est satisfaisante. En outre, l'écart type et le coefficient de corrélation (tableau V.10) obtenus au centre du domaine sont faibles.

Viscosité plastique (Pa.s)	Ecart type (Pa.s)	C.O.V. (%)	Erreur estimée (Pa.s)	Erreur relative (%)
0.53	0.04	7.7	0.04	4

Tableau V. 10: Erreur expérimentale et moyenne de viscosité plastique à t₀

La qualité descriptive du modèle est donnée par les courbes d'adéquation et de distribution des résidus en fonction des valeurs de viscosité plastique prédites présentées respectivement sur les figures V.16 et V.17.

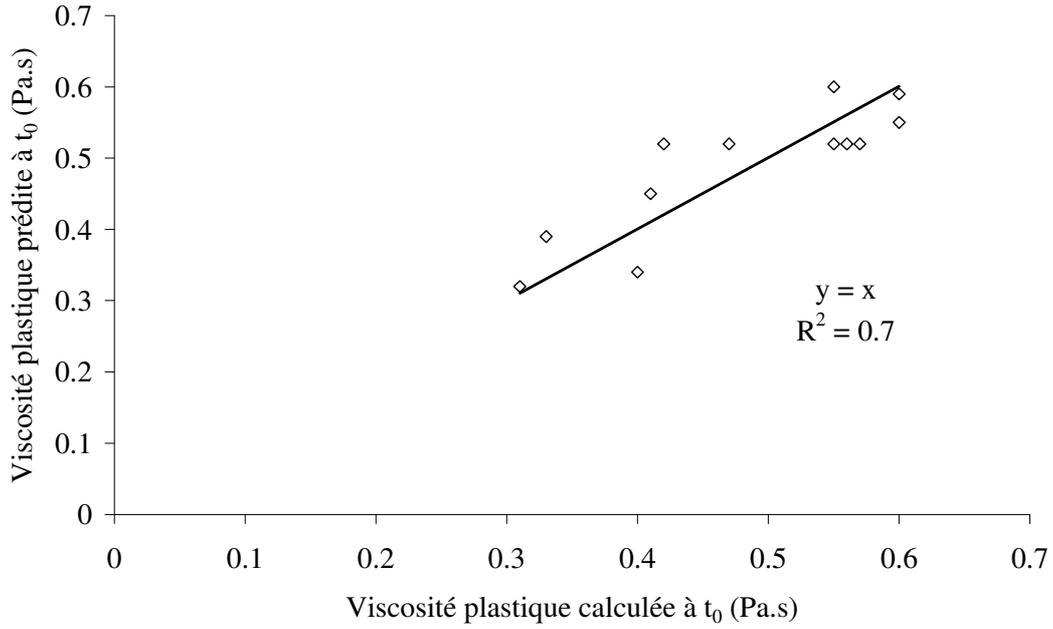


Figure V. 16: Graphe d'adéquation entre les valeurs de viscosité plastique mesurées et prédites à t₀

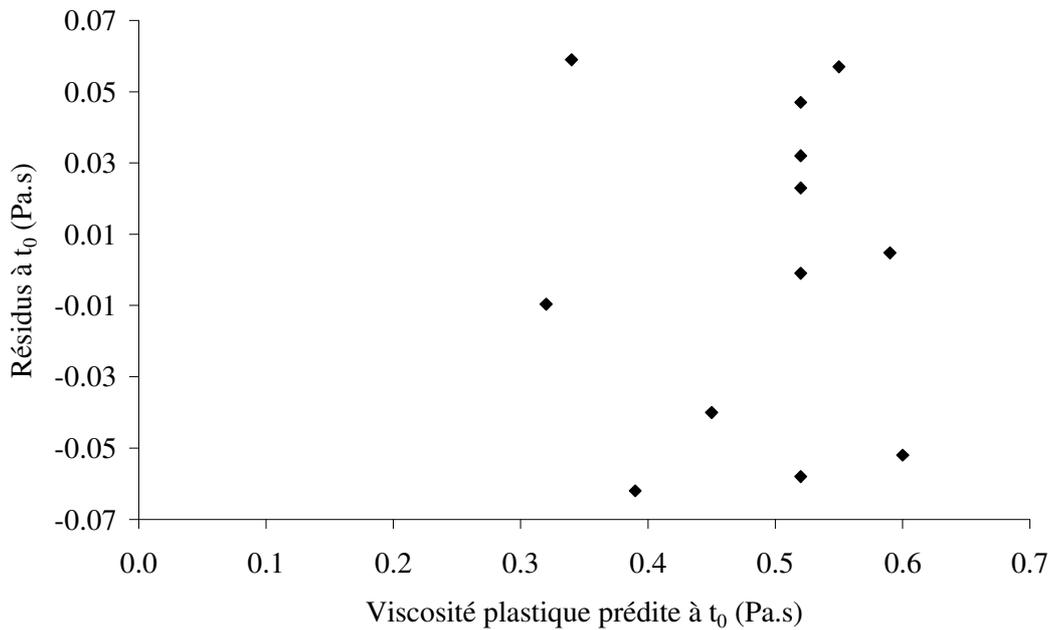


Figure V. 17: Distribution des résidus en fonction des valeurs de viscosité plastique prédites à t₀

Ces courbes montrent que le modèle de viscosité plastique donné par l'équation V.3 est satisfaisant. Par conséquent, le modèle est validé et les surfaces et courbes d'iso-viscosité plastique peuvent être tracées.

V.4.1.2: Interprétation des résultats de viscosité plastique à t_0

L'équation V.3 montre que l'effet le plus significatif dans le modèle de la viscosité plastique est donné par le facteur dosage en AV. Autrement dit, plus le BAP est riche en AV et plus grande est la viscosité plastique.

Les surfaces et les courbes d'iso-réponses de viscosité plastique en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C sont présentées sur la figure V.18.

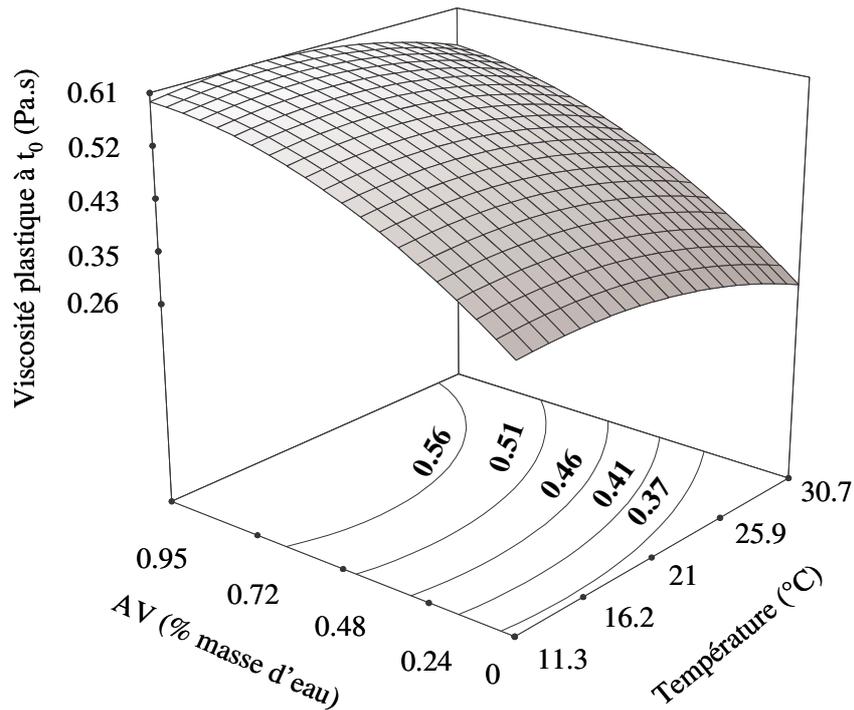


Figure V. 18: Surfaces et courbes iso-réponses de viscosité plastique en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité à t_0

L'agent de viscosité augmente la viscosité plastique quelle que soit la température. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai. Elle est plus importante pour des températures inférieures à 21°C.

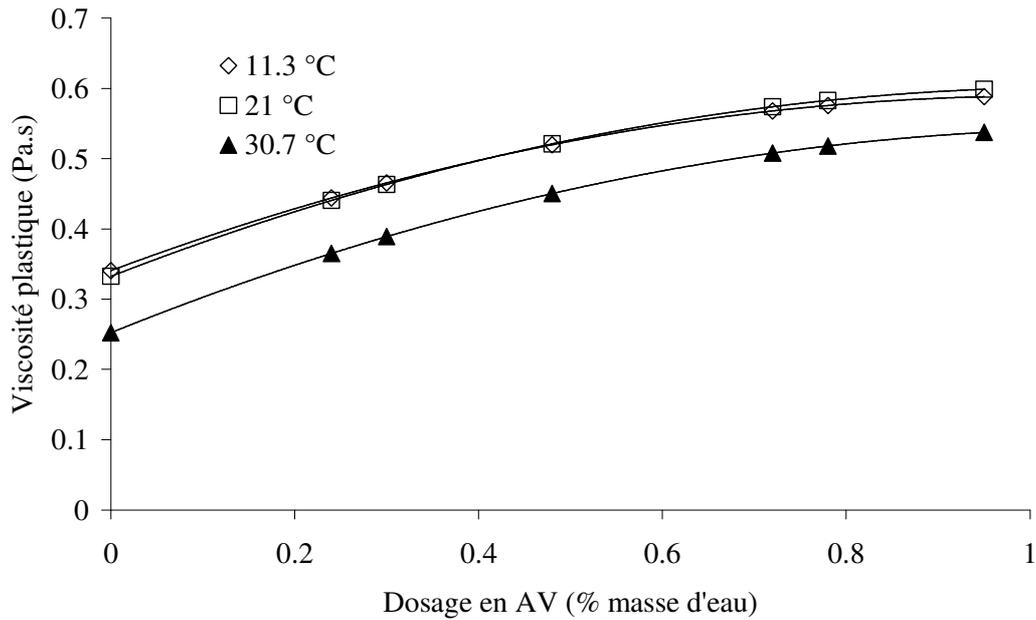


Figure V. 19: Variation de la viscosité plastique en fonction du dosage en AV pour trois températures 11.3, 21 et 30.7°C à t_0

Quel que soit le dosage en AV, la viscosité plastique reste quasiment constante entre 11.3 et 21°C et diminue entre 21 et 30.7°C quand la température augmente. La figure V.19 confirme cette observation. La diminution de la viscosité plastique est liée à la quantité de superplastifiant à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm. En effet, quand la température augmente, l'adsorption de superplastifiant sur les sites réactifs augmentent [JOL, 97], ce qui conduit à une meilleure dispersion des grains et à une baisse de la viscosité plastique. Une baisse de la viscosité plastique a déjà été observée par Golaszewski et al [GOL, 03] sur des mortiers confectionnés avec du ciment CEMI 32.5 avec différents rapports E/C et différents dosages en PNS à des températures comprises entre 10 et 30°C.

V.4.2: Exploitation des résultats de l'indice de thixotropie à t_0

V.4.2.1: Analyse statistique des résultats de l'indice de thixotropie A_b à t_0

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs de la réponse indice de thixotropie sont donnés dans les tableaux V.11 et V.12.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Modèle	1.443x10 ⁶	4	2.9x10 ⁵	11.51	0.005
	Résidus	1.504x10 ⁵	7	25074		
	Erreur d'ajustement	45011.1	4	15004		
	Erreur pure	1.054x10 ⁵	3	35144	0.43	0.7486
	Total	1.593x10 ⁶	11			
Coefficient de corrélation R ²			\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
0.91			158.35	1026.9		

Tableau V. 11: Analyse de la variance de la réponse indice de thixotropie à t₀

Facteur	Indice de thixotropie (J/m ³ .s)		
	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	755.4	77.21	
T	-192.4	60.4	0.0189
AV	267	60.4	0.0045
T ²	232.2	77.25	0.0238
AV ²	241.32	77.25	0.0205
AVxT	-234.5	79.2	0.0252

Tableau V. 12: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à t₀

L'analyse de la variance et des tests statistiques montre que les variations de l'indice de thixotropie en fonction de la température (T) et du dosage en AV peuvent être prédites par le modèle mathématique suivant :

$$\begin{aligned} \text{Indice de thixotropie (J/m}^3\text{.s)} &= 755.4 - 192.4 \times T + 267 \times AV + 232.2 \times T^2 \\ &+ 241.3 \times AV^2 - 2334.5 \times AV \times T \end{aligned} \quad (V.4)$$

La valeur du coefficient de corrélation 0.91 du modèle est satisfaisante. En outre, l'écart type et le coefficient de corrélation (tableau V.13) obtenus au centre du domaine sont relativement faibles.

Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Ecart type (J/m ³ .s)	C.O.V. (%)	Erreur estimée (J/m ³ .s)	Erreur relative (%)
772.4	18.7	2.4	18.7	2

Tableau V. 13: erreur expérimentale et moyenne d'indice de thixotropie à t₀

La qualité descriptive du modèle est donnée par les courbes d'adéquation et de distribution des résidus en fonction des valeurs de viscosité plastique prédites présentées respectivement sur les figures V.20 et V.21.

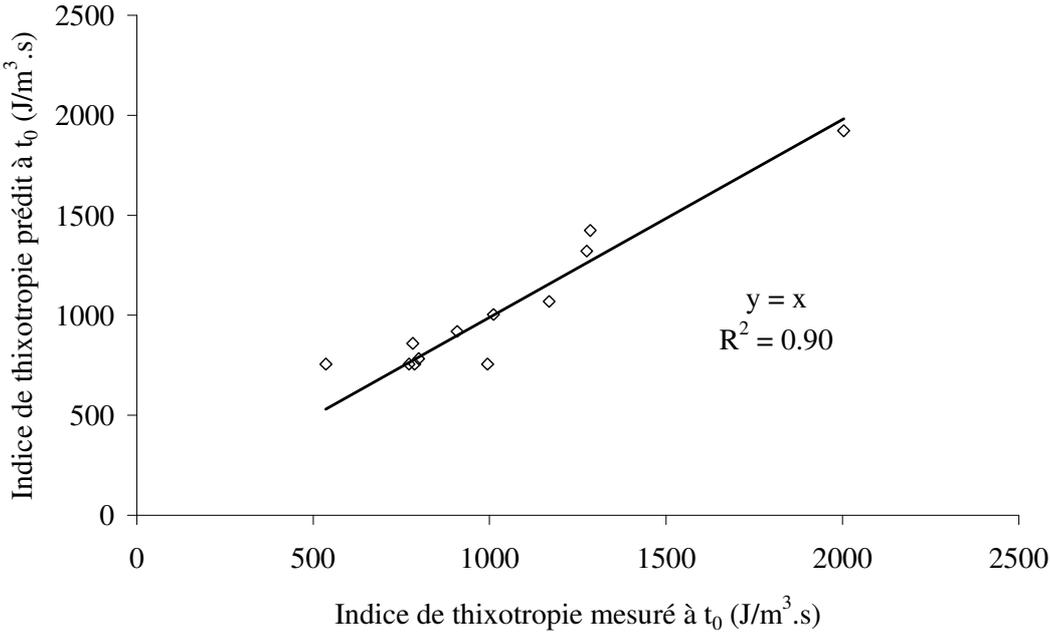


Figure V. 20: Graphe d'adéquation entre les valeurs d'indice de thixotropie mesurées et prédites à t₀

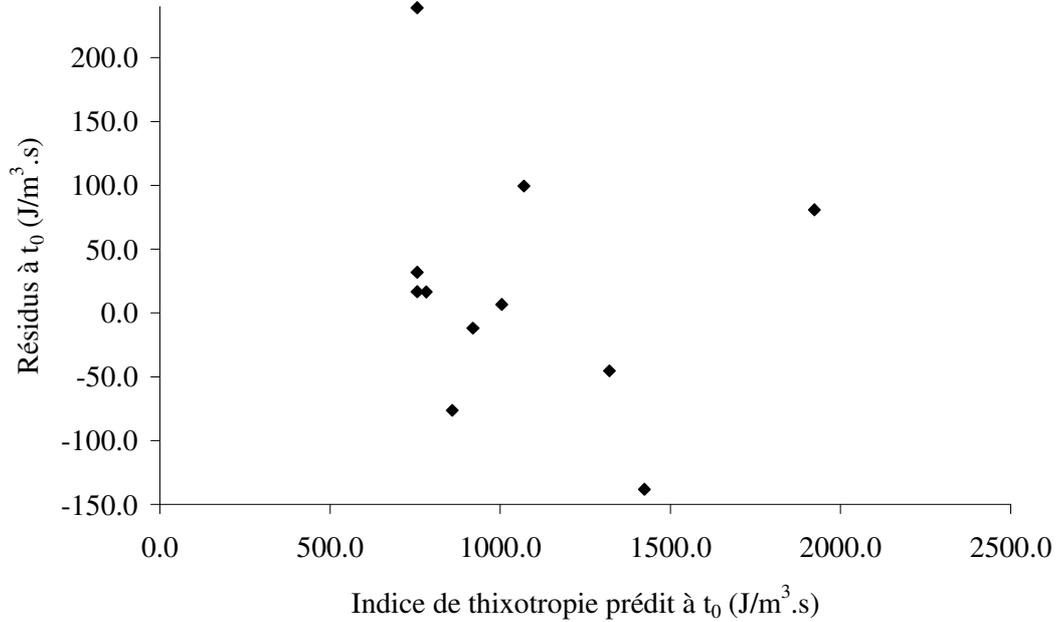


Figure V. 21: Distribution des résidus en fonction des valeurs d'indice de thixotropie prédites à t_0

Ces courbes montrent que le modèle de l'indice de thixotropie donné par l'équation V.4 est satisfaisant. Par conséquent, ce modèle peut être validé et les surfaces et courbes d'iso-indice de thixotropie peuvent être tracées.

V.4.2.2: Interprétation des résultats de l'indice de thixotropie à t_0

L'équation V.4 montre que la température et l'agent de viscosité ont des effets comparables mais opposés.

Les surfaces et les courbes d'iso-réponses de l'indice de thixotropie en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C obtenues à l'aide de l'équation V.4 sont présentées sur la figure V.22.

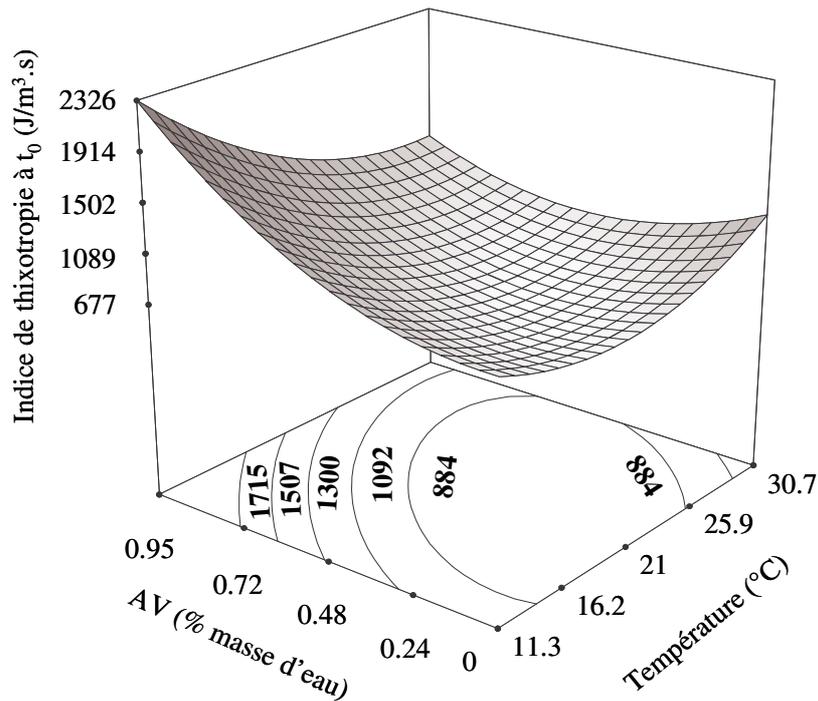


Figure V. 22: Surfaces et courbes des iso-réponses d'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité à t₀

Pour des températures inférieures à 21 °C, l'indice de thixotropie augmente quand le dosage en AV augmente.

L'indice de thixotropie diminue entre 11.3 et 24°C et augmente entre 24 et 30.7°C quand la température augmente quel que soit le dosage en AV.

Les évolutions de l'indice de thixotropie sont dues aux compétitions entre le dosage en superplastifiant et les paramètres d'essai (température, dosage en agent de viscosité).

En effet, une augmentation du dosage en AV accroît la cohésion du mélange. En outre, par rapport au Collaxim L4, le Collaxim FF a un léger effet fluidifiant, ce qui conduit à une réduction du dosage en superplastifiant quand le dosage en Collaxim FF augmente : l'indice de thixotropie croît.

Quand la température augmente, la dispersion des grains est meilleure, la distance entre particules augmente, ce qui réduit les forces de Van der Waals. Par conséquent, l'indice de thixotropie diminue quand la température augmente de 11.3 à 24°C. Par contre, pour des températures supérieures à 24°C, la réduction importante de la quantité de superplastifiant et

l'accélération de la dissolution des particules diminuent la distance entre particules: l'indice de thixotropie augmente.

V.4.3: Exploitation des résultats de la viscosité plastique dans le temps

L'erreur expérimentale et les résultats de l'analyse statistique de la réponse viscosité plastique des pâtes de ciment sont donnés respectivement en annexes A et B.

Les modèles mathématiques pouvant prédire la viscosité plastique en fonction de la température (T) et du dosage en AV dans le temps sont résumés dans le tableau V.14.

Temps (min)	Modèle mathématique avec les valeurs codées des variables	R ²	
0	$0.52 - 0.03 \times T + 0.11 \times AV - 0.03 \times T^2 - 0.04 \times AV^2 + 6.45 \times 10^{-3} AV \times T$	0.81	(V.5)
15	$0.59 - 0.04 \times T + 0.1 \times AV - 0.053 \times T^2 - 0.05 \times AV^2 - 3.15 \times 10^{-3} AV \times T$	0.96	(V.6)
30	$0.63 - 0.052 \times T + 0.094 \times AV - 0.022 \times T^2 - 0.05 \times AV^2 + 0.03 \times AV \times T$	0.9	(V.7)
45	$0.61 - 0.07 \times T + 0.11 \times AV$	0.9	(V.8)

Tableau V. 14: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur la viscosité plastique à 0, 15, 30 et 45 min

L'effet le plus significatif dans les modèles est attribué au facteur dosage en agent de viscosité. Au cours du temps, l'effet de l'agent de viscosité reste quasiment constant alors que celui de la température augmente. Les évolutions de la viscosité plastique dans le temps sont par conséquent pilotées par la température.

La figure V.23 (a-c) montre la variation dans le temps des surfaces et courbes iso-viscosité plastique.

La viscosité plastique augmente dans le temps quels que soient le dosage en AV et la température.

Pour chaque temps, la viscosité plastique augmente quand le dosage en AV augmente quelle que soit la température.

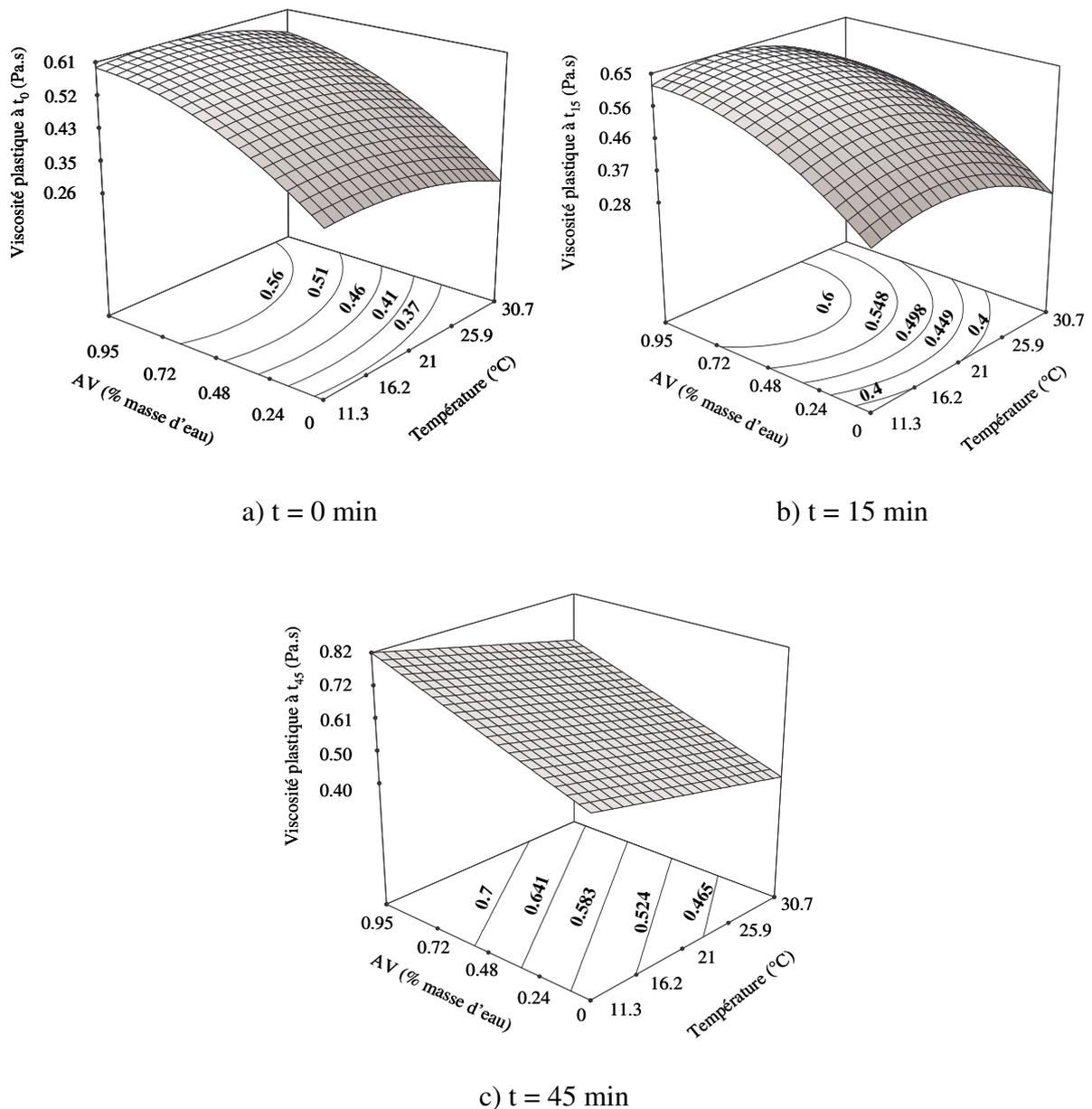


Figure V. 23: Variation de la viscosité plastique dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température

V.4.4: Exploitation des résultats de l'indice de thixotropie dans le temps

L'erreur expérimentale et les résultats de l'analyse statistique de la réponse indice de thixotropie sont donnés respectivement en annexes A et C.

Les modèles mathématiques décrivant les variations de l'indice de thixotropie en fonction de la température (T) et du dosage en AV dans le temps sont résumés dans le tableau IV.16.

Temps (min)	Modèle mathématique avec les valeurs codées des variables	R ²	
0	$755.4 - 192.4 \times T + 267 \times AV + 232.2 \times T^2 + 241.3 \times AV^2 - 234.5 \times AV \times T$	0.91	(V.9)
15	$1281.3 - 91.7 \times T + 222.5 \times AV - 43.73 \times T^2 + 78.3 \times AV^2 - 158.7 \times AV \times T$	0.83	(V.10)
45	$1831.8 - 168 \times T + 388.3 \times AV + 225 \times T^2 - 44 \times AV^2 + 81 \times AV \times T$	0.83	(V.11)
60	$1784 - 569 \times T + 215.1 \times AV + 566 T^2 - 125 \times AV^2 - 34.6 \times AV \times T$	0.94	(V.12)

Tableau V. 15: Modèles mathématiques utilisés pour prédire les effets de la température, du dosage en AV et leurs interactions sur l'indice de thixotropie à 0, 15, 45 et 60 min

La figure V. 24 (a-d) montre la variation dans le temps des courbes iso- indice de thixotropie. Les courbes iso-indice de thixotropie conservent le même sens de variations au cours du temps avec un déplacement du centre des courbes iso-réponses vers les températures supérieures à 21°C. Pour chaque temps, quel que soit le dosage en AV, l'indice de thixotropie présente un minimum aux environs de 24°C.

Quels que soient le dosage en AV et la température, l'indice de thixotropie augmente jusqu'à 45 min, puis diminue au delà de ce temps. L'augmentation de l'indice de thixotropie dans le temps est liée à la dégradation du superplastifiant dans le temps [WAL, 03a] et l'augmentation de la concentration des ions issus de la dissolution des particules. L'encombrement du milieu rapproche les particules les unes des autres et augmente leur degré de coincement, ce qui accroît la profondeur des puits de potentiel, diminuant l'ouvrabilité du béton. La perte de fluidité augmente les forces de coagulation et de collisions interparticulaires [FER, 07] : l'indice de thixotropie à t = 45 min augmente par rapport à celui à t = 15 min et celui à 15 min augmente par rapport à celui à 0 min.

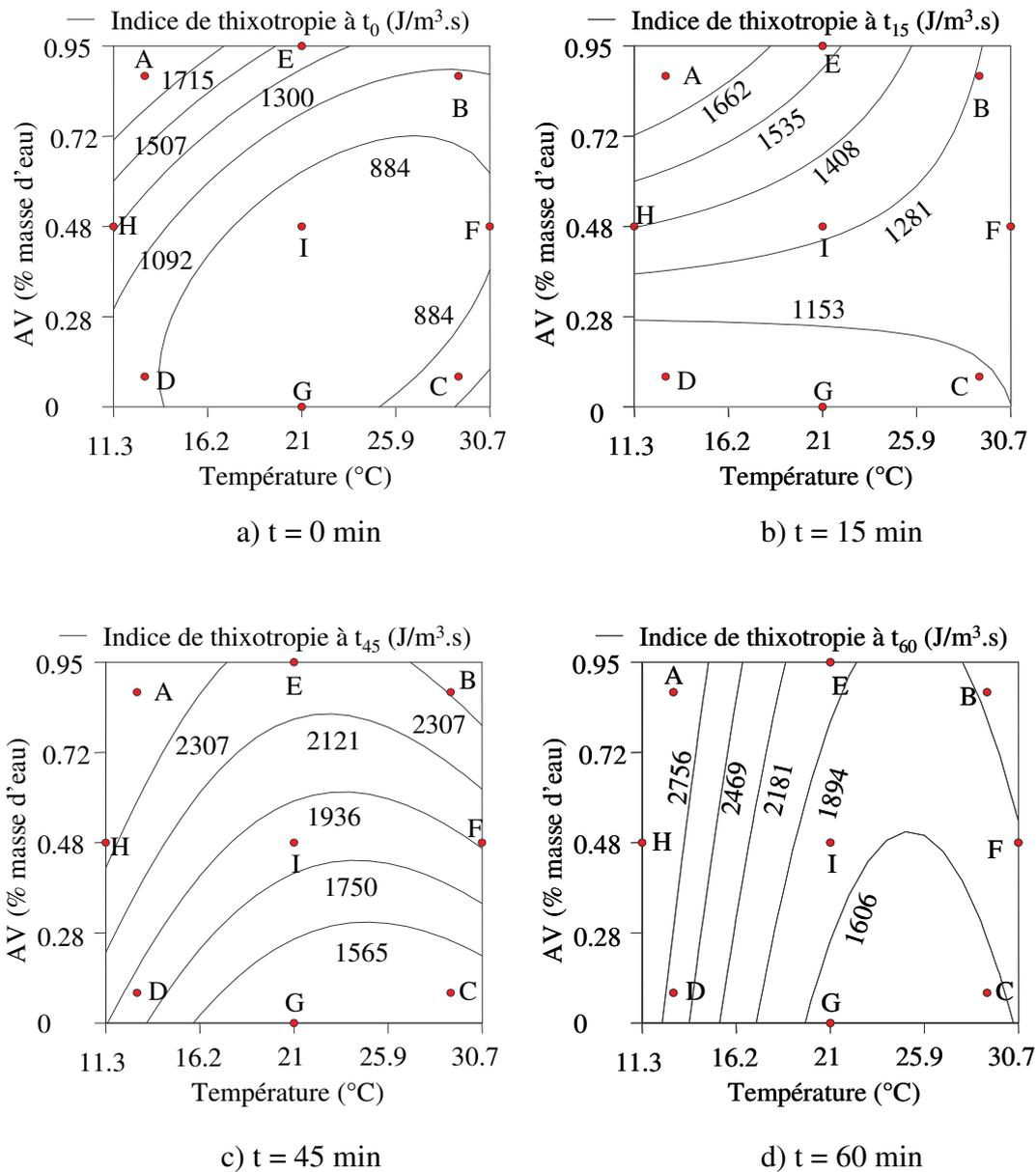


Figure V. 24: Variation de l'indice de thixotropie dans le temps en fonction du dosage en agent de viscosité et de la température

Au-delà de 45 min, la perte de fluidité est encore plus importante à cause de l'augmentation du nombre de liens ou jonctions permanents entre particules [WAL, 03a]. Les forces de coagulation deviennent tellement élevées que la déstructuration engendrée par la vitesse de cisaillement reste partielle. Ce phénomène a pour conséquence une diminution de l'indice de thixotropie dans le temps.

V.4.5: Conclusion

⇒ Viscosité plastique à t_0

- L'agent de viscosité augmente la viscosité plastique quelle que soit la température. Cette augmentation dépend fortement de la température d'essai,
- quel que soit le dosage en Collaxim L4, la viscosité plastique présente un maximum à 21 °C quand la température augmente.

⇒ Viscosité plastique dans le temps

- La viscosité plastique augmente dans le temps quel que soit le dosage en Collaxim FF,
- l'évolution de la viscosité plastique dans le temps est pilotée par la température. L'augmentation de la viscosité plastique est plus importante pour les températures inférieures à 21°C.

⇒ Indice de thixotropie à t_0

- L'indice de thixotropie diminue entre 11.3 et 24°C et augmente entre 24 et 30.7°C quand la température augmente quel que soit le dosage en AV,
- l'indice de thixotropie augmente quand le dosage en Collaxim FF augmente pour les températures inférieures à 18°C.

⇒ Indice de thixotropie dans le temps

- les courbes iso-indice de thixotropie conservent le même sens de variation au cours du temps avec un déplacement du centre des courbes iso-réponses vers les basses températures (11.3°C),
- quels que soient le dosage en AV et la température, l'indice de thixotropie augmente en fonction du temps jusqu'à 45 min, puis diminue,
- La restructuration est quasiment pilotée par la température. Elle augmente quand la température croît.

V.5: Conclusion générale

L'analyse de la déstructuration proposée, originellement appliquée au gel, peut être utilisée pour étudier la déstructuration des matériaux cimentaires. Cette étude semble montrer que le comportement plus ou moins thixotrope de la pâte de ciment dépend fortement du dosage en agent de viscosité et de la vitesse maximale de déstructuration et donc du moyen de mise en œuvre. Ainsi, ce protocole permet de sélectionner les dosages adéquats du couple superplastifiant-agent de viscosité, c'est-à-dire de formuler une pâte plus ou moins thixotrope, soit pour éviter des incidents de mise en œuvre (coulage multicouches, blocage du béton dans le tuyau de pompage après un arrêt plus ou moins prolongé,...), soit pour bénéficier pleinement de la thixotropie (réduction de pression contre les coffrages, lutte contre la ségrégation,...).

Chapitre VI: Etude des BAP selon le protocole Dolz

L'application du protocole Dolz aux pâtes a permis de mettre en évidence une nouvelle grandeur, le potentiel de déstructuration K. Ce dernier a permis d'observer sur les pâtes de ciment des phénomènes indécélables avec l'indice de thixotropie.

L'objectif dans cette phase est d'étudier à l'aide de ce protocole, les effets de la température et du dosage en Collaxim FF sur la thixotropie non plus des pâtes mais des bétons.

Le Cimfluid 231 est toujours utilisé pour l'ensemble des essais afin de maintenir un étalement initial au cône d'Abrams constant à 650 ± 10 mm quelles que soient la quantité d'agent de viscosité et la température d'essai.

VI.1: Quantité de superplastifiant à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm

La figure VI.1 montre le dosage en superplastifiant (SP) à ajuster pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité (Collaxim FF).

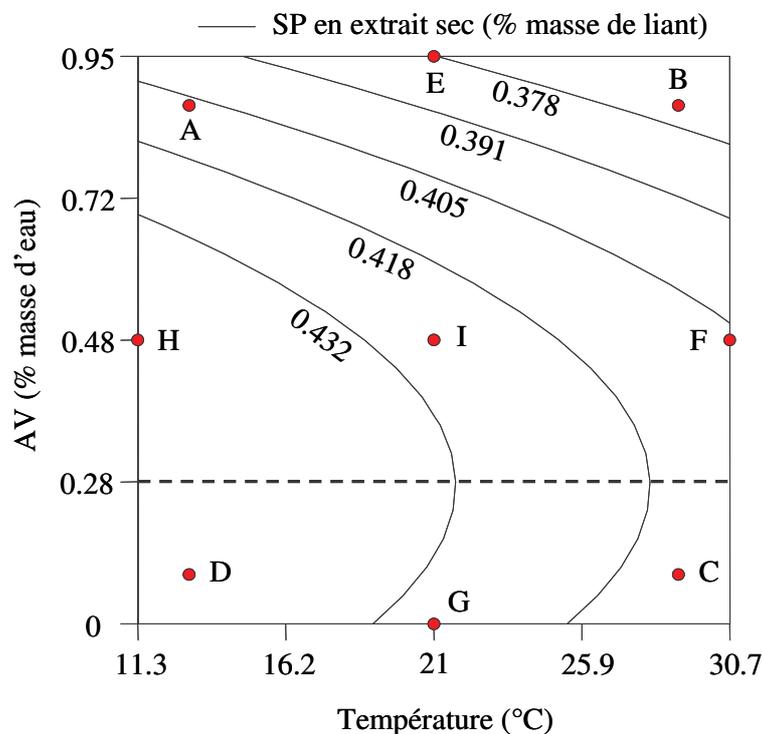


Figure VI. 1: Variation du dosage en SP en fonction de la température et du dosage en AV pour maintenir l'étalement constant à 650 ± 10 mm au cône d'Abrams

Pour des températures inférieures à 28°C, la quantité de superplastifiant augmente pour les dosages en AV compris entre 0 et 0.28% et diminue entre 0.28 et 0.95% quand le dosage en AV augmente. Par contre, pour les températures supérieures à 28°C, le dosage en superplastifiant diminue quel que soit le dosage en AV.

Une augmentation de la température accélère l'adsorption de superplastifiant sur les grains de ciment [JOL, 97]. Cette adsorption est d'autant plus importante que la température est élevée. D'où une réduction du dosage en SP pour maintenir l'étalement constant pour des températures supérieures à 28°C.

Pour des températures inférieures à 28°C, l'existence d'un maximum de dosage en SP pour un AV de 0.28% confirme que le Collaxim FF a un effet fluidifiant. Ainsi, pour les faibles dosages (inférieures à 0.28%), l'effet fluidifiant de l'agent de viscosité est très faible, d'où une augmentation de la quantité de superplastifiant.

VI.2: Etude du BAP selon le protocole Dolz

VI.2.1: Evolution des courbes d'écoulement selon le dosage en agent de viscosité à 21 °C pour un temps d'agitation de 5 s

La figure VI.2 montre les effets de la quantité d'agent de viscosité sur la forme de la boucle d'hystérésis à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48 %) et E (AV = 0.95%). Il est observé que plus le dosage en AV est important, plus grande est la surface de la boucle d'hystérésis.

En outre, quand le dosage en AV croît, les viscosités ($\eta_{i,app} = \frac{\tau_i}{\dot{\gamma}}$ et $\eta_{f,app} = \frac{\tau_f}{\dot{\gamma}}$)

apparentes et le seuil de cisaillement apparent (ordonnée à l'origine de la courbe $\tau_f = f(\dot{\gamma})$) augmentent. Ces résultats sur bétons sont différents de ceux observés avec le Collaxim L4 (Figure IV.3).

Cette différence est sans doute liée au caractère légèrement fluidifiant du Collaxim FF (Fig. VI.1).

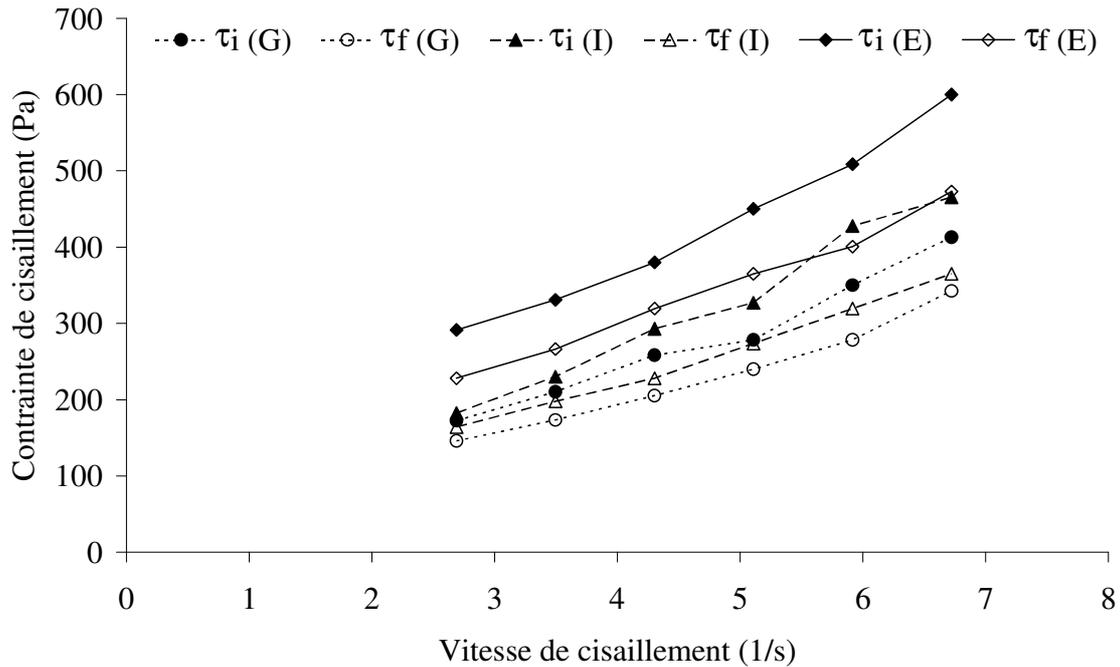


Figure VI. 2: Variation de la boucle d'hystérésis en fonction du dosage en AV à 21°C pour trois bétons G (AV = 0%), I (AV = 0.48 %) et E. (AV = 0.95%) pour $t_a = 5$ s

VI.2.2: Evolution des courbes d'écoulement selon la température pour un AV de 0.48%

L'effet de la température sur la forme de la boucle d'hystérésis de trois bétons H (AV = 0.48%, 11.3°C), I (AV = 0.48%, 21°C) et F (AV = 0.48%, 30.7°C) pour $t_a = 5$ s est présenté sur la figure VI.3.

Ces variations s'expliquent par des effets combinés de la température et du dosage en SP pour maintenir l'étalement constant. En effet, une augmentation de la température augmente d'une part la portée des interactions répulsives de la double couche ionique et d'autre part l'adsorption de superplastifiant. Ce qui augmente la distance entre particules, d'où une diminution des viscosités apparentes et du seuil de cisaillement apparent observée sur le béton I par rapport au béton H. Par contre, pour des températures très élevées (béton F), la diminution importante du SP a une influence prépondérante par rapport à la température, d'où une augmentation des viscosités apparentes et du seuil de cisaillement apparent par rapport au béton I. Il faut noter également que les bétons H, I et F présentent tous un comportement rhéofluidifiant.

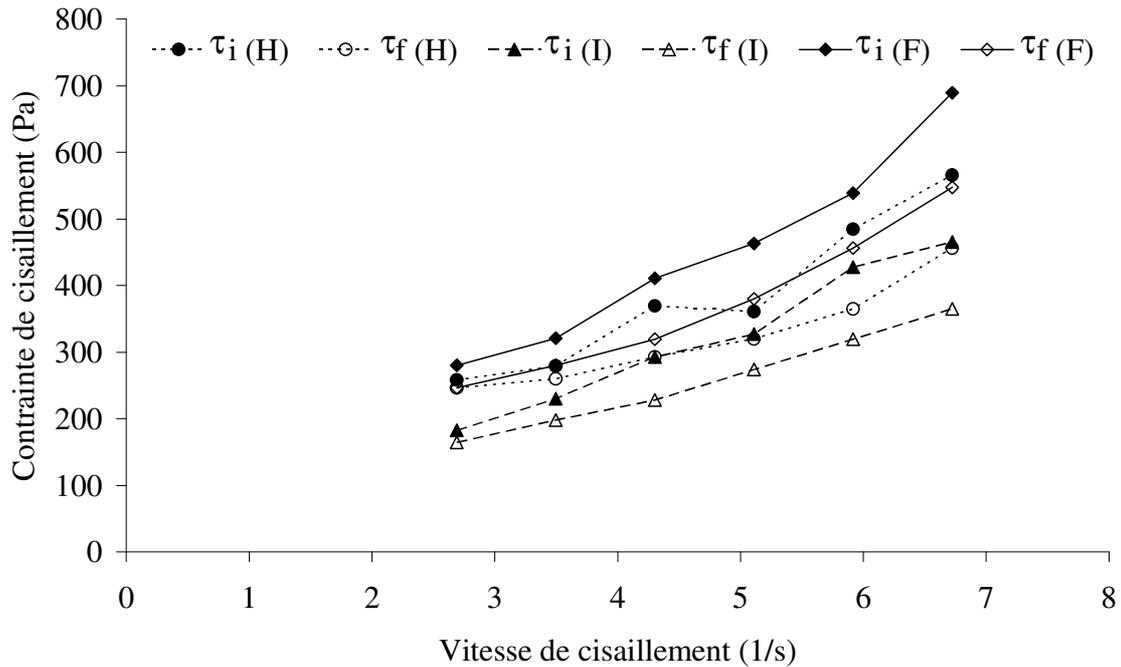


Figure VI. 3: Variation de la boucle d'hystérésis de trois bétons H (11.3°C), I (21°C) et F (30.7°C) pour $t_a = 5$ s. Les trois bétons ont un même dosage de 0.48%

Les surfaces d'hystérésis augmentent quand la température augmente. Par contre, les viscosités apparentes $\eta_{i,app}$ et $\eta_{f,app}$ ainsi que le seuil de cisaillement apparent des bétons H (11.3°C) et F (30.7°C) sont plus élevés que ceux du béton I (21°C).

VI.2.3: Exploitation statistique des résultats

VI.2.3.1: Surface de déstructuration

Le tableau VI.1 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V., erreur expérimentale) obtenus sur la surface de déstructuration en répétant quatre fois l'essai au centre du domaine expérimental ($N = 4$).

Surface de déstructuration ($J/m^3 \cdot s$)	Ecart type ($J/m^3 \cdot s$)	C.O.V. (%)	Erreur estimée ($J/m^3 \cdot s$)	Erreur relative (%)
262	39.3	15	39	5.0

Tableau VI. 1: Erreur expérimentale et moyenne de la surface de déstructuration, $t_a = 5$ s

L'écart type et l'erreur expérimentale relative de la surface de déstructuration pour un intervalle de confiance de 95 % sont faibles.

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs sont donnés respectivement dans les tableaux VI.2 et VI.3.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Surface de déstructuration (J/m ³ .s)	Modèle	14610	4	7305.1	31.13	<0.0001
	Résidus	2112	7	234.7		
	Erreur d'ajustement	2046.4	4	341.1	113.2	0.0231
	Erreur pure	65.6	3	22		
	Total	116722	11			
	Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses	
0.88		15.32		255.6		

Tableau VI. 2: Analyse de la variance pour les données de la surface de déstructuration, ta=5s

Surface de structuration (J/m ³ .s), t _a = 5s				
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob >	t
Constante	255.5	4.42		
T	17.2	5.82	0.0161	
AV	42.6	5.82	0.0001	

Tableau VI. 3: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse surface de déstructuration, ta = 5 s

Les résultats de l'analyse de la variance et des tests statistiques montrent que les variations de la surface de déstructuration en fonction de la température (T) et du dosage en AV sont décrites par le modèle mathématique suivant :

$$S(t_a) \text{ (J/m}^3\text{.s)} = 255.5 + 17.2 \times T + 42.6 \times AV \quad (\text{VI.1})$$

La température T et le dosage en AV sont donnés en valeurs codées.

Le coefficient de corrélation donné par le modèle est de 0.88. Ce dernier prend bien en compte l'évolution de la surface de déstructuration en fonction des variables d'essai. Les optima de la surface de déstructuration peuvent ainsi être déterminés. L'effet le plus significatif dans le modèle de surface de déstructuration est donné par le facteur dosage en

AV. Autrement dit, plus le BAP est riche en AV et plus grande est la surface de déstructuration.

La courbe de comparaison des valeurs de surface de déstructuration mesurées et prédites est présentée à la figure IV.4. La courbe d'adéquation de la surface de déstructuration confirme que le modèle présente des qualités descriptives très importantes. En effet, les nuages de points de la surface de déstructuration obtenus à partir des valeurs déterminées à l'aide du modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.82.

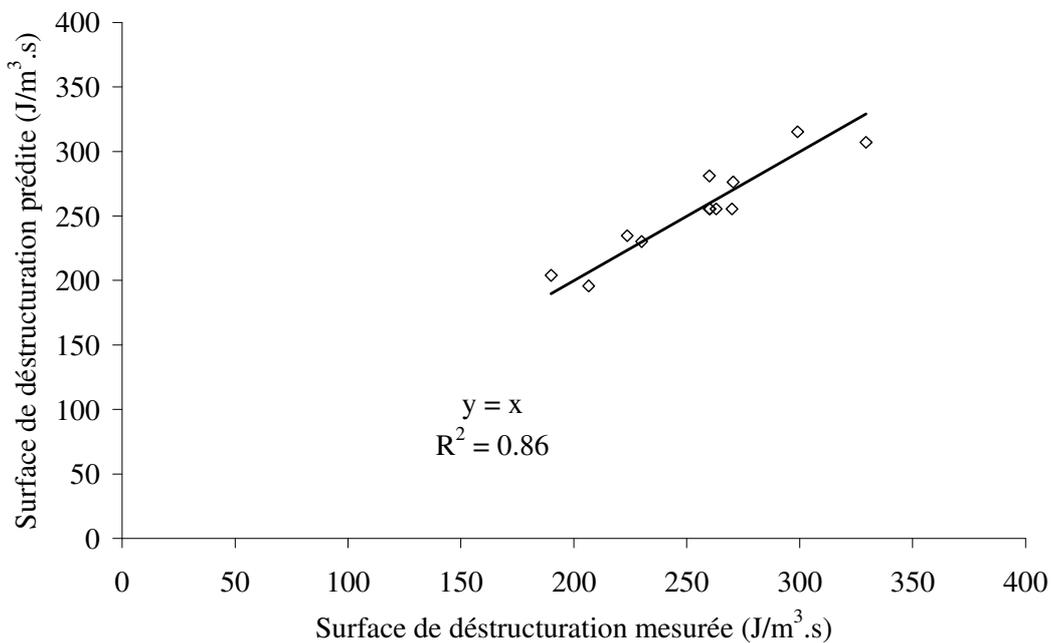


Figure VI. 4: Adéquation entre la surface de déstructuration prédite et la surface de déstructuration mesurée pour $t_a = 5$ s

En outre, la distribution des résidus de la surface de déstructuration en fonction des valeurs prédites (figure VI.5) ne laisse apparaître aucune tendance ou relation entre les valeurs e surface de déstructuration prédites et les résidus. La distribution des résidus est aléatoire : l'analyse de la variance est cohérente.

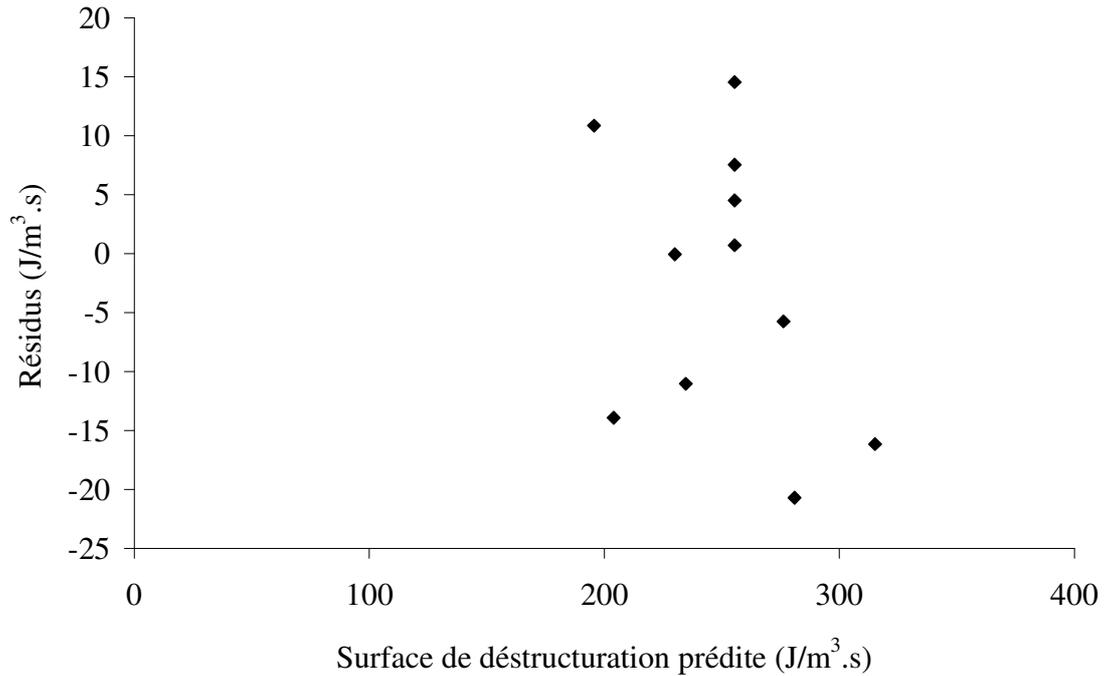


Figure VI. 5: Distribution des résidus en fonction de la surface de déstructuration prédite (ta=5 s)

VI.2.3.2: Potentiel de déstructuration

Le tableau VI.4 regroupe l'ensemble des tests statistiques (moyenne, écart type, coefficient de variation C.O.V., erreur expérimentale) obtenus sur le potentiel de déstructuration au centre du domaine expérimental.

Potentiel de déstructuration ($\text{min}^{-0.5}$)	Ecart type ($\text{min}^{-0.5}$)	C.O.V. (%)	Erreur estimée ($\text{min}^{-0.5}$)	Erreur relative (%)
1.19	0.0007	0.0006	0.0007	0.1

Tableau VI. 4: Erreur expérimentale et moyenne du potentiel de déstructuration

L'écart type et l'erreur expérimentale relative du potentiel de déstructuration pour un intervalle de confiance de 95 % sont faibles.

Les résultats de l'analyse de la variance et de l'estimation des coefficients des paramètres significatifs pour la réponse potentiel de déstructuration sont donnés respectivement dans les tableaux VI.5 et VI.6.

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Potentiel de déstructuration (min ^{-0.5})	Modèle	0.55	4	0.091	62.26	0.0002
	Résidus	0.00732	8	0.0015		
	Erreur d'ajustement	0.00511	4	0.00256		
	Erreur pure	0.002	4	0.000733	3.49	0.165
	Total	0.55	12			
	Coefficient de corrélation R ²		\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
	0.99		0.038	1.02		

Tableau VI. 5: Analyse de la variance pour les données potentiel de déstructuration

Potentiel de déstructuration K (min ^{-0.5})				
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob >	t
Constante	1.18	0.019		
T	0.13	0.015	0.0003	
AV	0.34	0.077	0.0071	
T ²	-0.16	0.018	0.0003	
AV ²	-0.12	0.18	0.0014	
AVxT	-0.052	0.019	0.041	
AV ³	-0.13	0.063	0.092	

Tableau VI. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur le potentiel de déstructuration

L'analyse de la variance et des tests statistiques montre que les variations du potentiel de déstructuration K en fonction de la température (T) et du dosage en AV sont prédites par le modèle mathématique suivant :

$$K (\text{min}^{-0.5}) = 1.18 + 0.13 \times T + 0.34 \times AV - 0.16 \times T^2 - 0.12 \times AV^2 - 0.05 \times AV \times T - 0.13 \times AV^3 \quad (\text{VI.2})$$

La température T et le dosage en AV sont donnés en valeurs codées. Le coefficient de corrélation donné par le modèle est de 0.99. Comme pour la surface de déstructuration, l'effet le plus significatif dans le modèle est attribué au facteur dosage en agent de viscosité.

La figure VI.6 montre le courbe d'adéquation du modèle du potentiel de déstructuration.

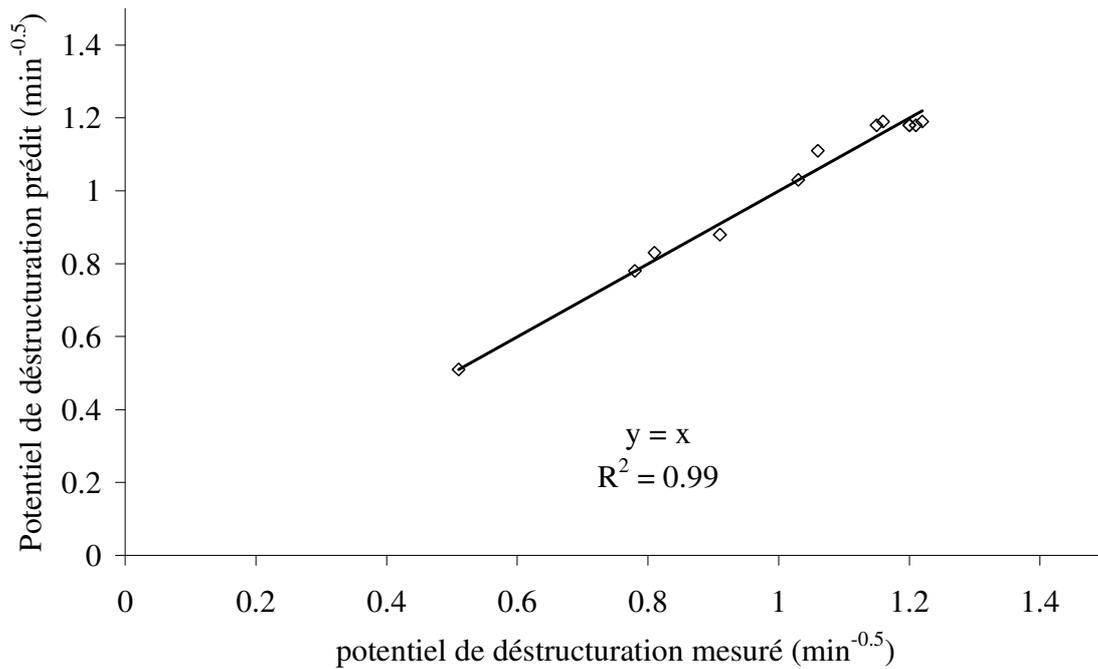


Figure VI. 6: Graphe d'adéquation du potentiel de déstructuration

Le modèle décrivant les variations du potentiel de déstructuration présente de bonnes qualités descriptives. En effet, les nuages de points des valeurs du potentiel de déstructuration mesurées et calculées par le modèle sont quasi alignés sur la première bissectrice avec un coefficient de corrélation de 0.99. De plus, la distribution des résidus du potentiel de déstructuration en fonction des valeurs prédites montrée sur la figure VI.7 ne laisse apparaître aucune tendance ou relation entre les valeurs prédites et les résidus. Ce qui montre que la distribution des résidus est aléatoire et que l'analyse de la variance est cohérente.

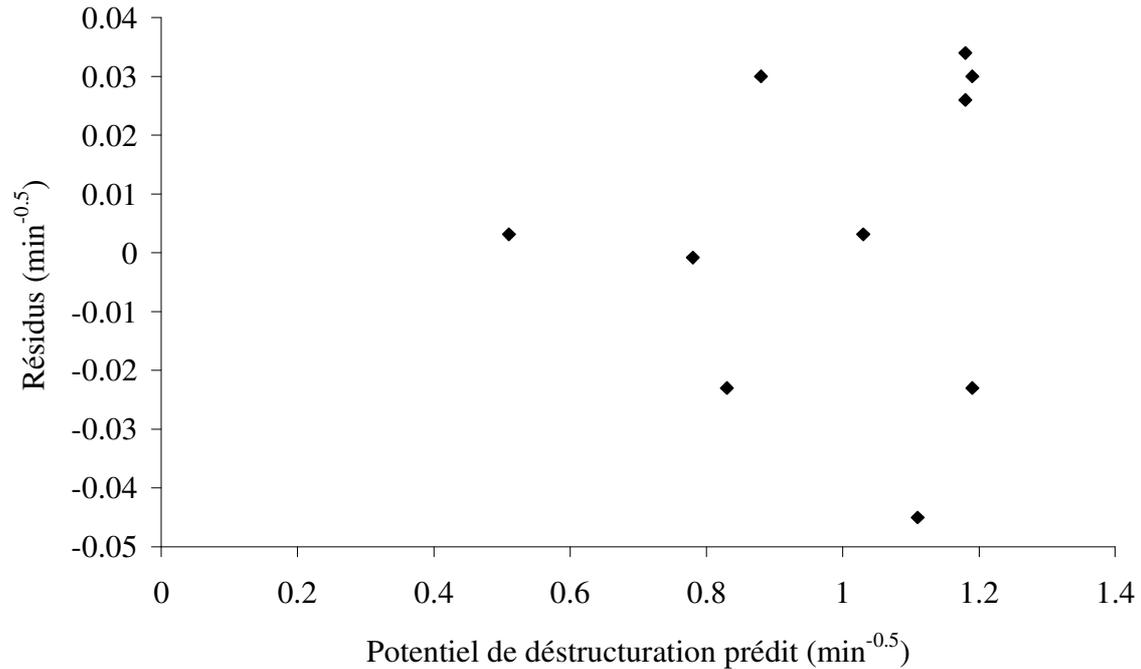


Figure VI. 7: Distribution des résidus en fonction du potentiel de déstructuration prédit

VI.2.4: Interprétation physique des résultats

VI.2.4.1: Surface de déstructuration

La surface des réponses et les courbes d'iso-réponses de la surface de déstructuration en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C sont présentées sur la figure VI.8. Les bétons ont un même étalement initial de 650 ± 10 mm avant les essais rhéologiques.

La surface de déstructuration est très dépendante de la température et du dosage en AV. Une augmentation de la température augmente l'étalement. De même, à cause de sa fonction secondaire légèrement fluidifiant, une augmentation du dosage en Collaxim FF accroît aussi l'étalement. Ceci peut expliquer la forme linéaire des courbes iso-réponses de la surface de déstructuration.

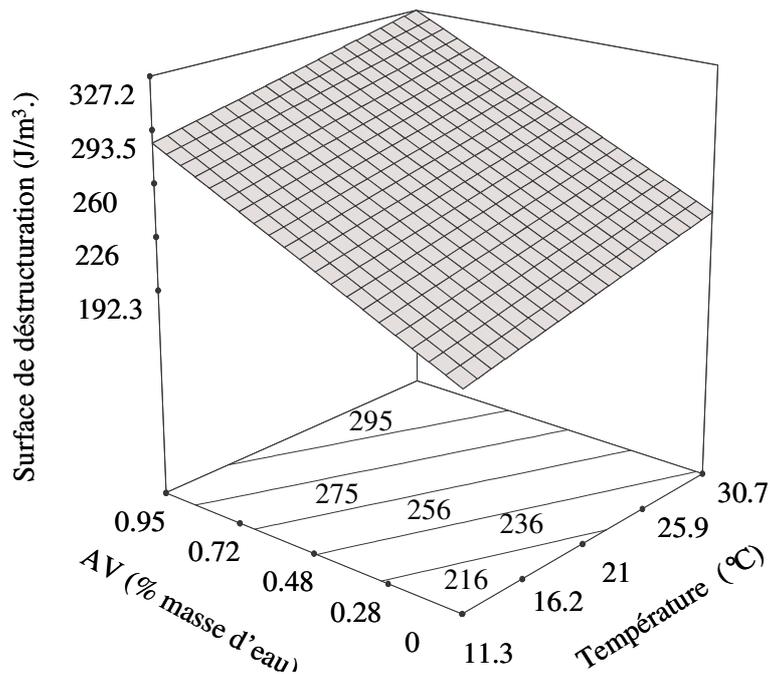


Figure VI. 8: surfaces et courbes iso-réponses de la surface de déstructuration en fonction de la température et du dosage en agent de viscosité, $t_a = 5$ s

VI.2.4.1.1: Effets de la quantité d'agent de viscosité AV sur la surface de déstructuration

Quelle que soit la température, la surface de déstructuration augmente quand le dosage en Collaxim FF augmente. Cette augmentation dépend de la température d'essai. En conclusion, la surface de déstructuration est une fonction croissante du dosage en AV comme illustrée sur la figure VI.9.

L'augmentation de la surface de déstructuration quand le dosage en AV croît est due à la compétition entre les dosages en AV et en superplastifiant pour maintenir l'étalement constant. En effet, une augmentation du dosage en Collaxim FF augmente la cohésion du mélange. De plus, par rapport au Collaxim L4, le Collaxim FF a un léger effet fluidifiant (figure VI.1), ce qui conduit à une réduction importante du dosage en superplastifiant quand le dosage en Collaxim FF augmente. Par conséquent, la surface de déstructuration croît.

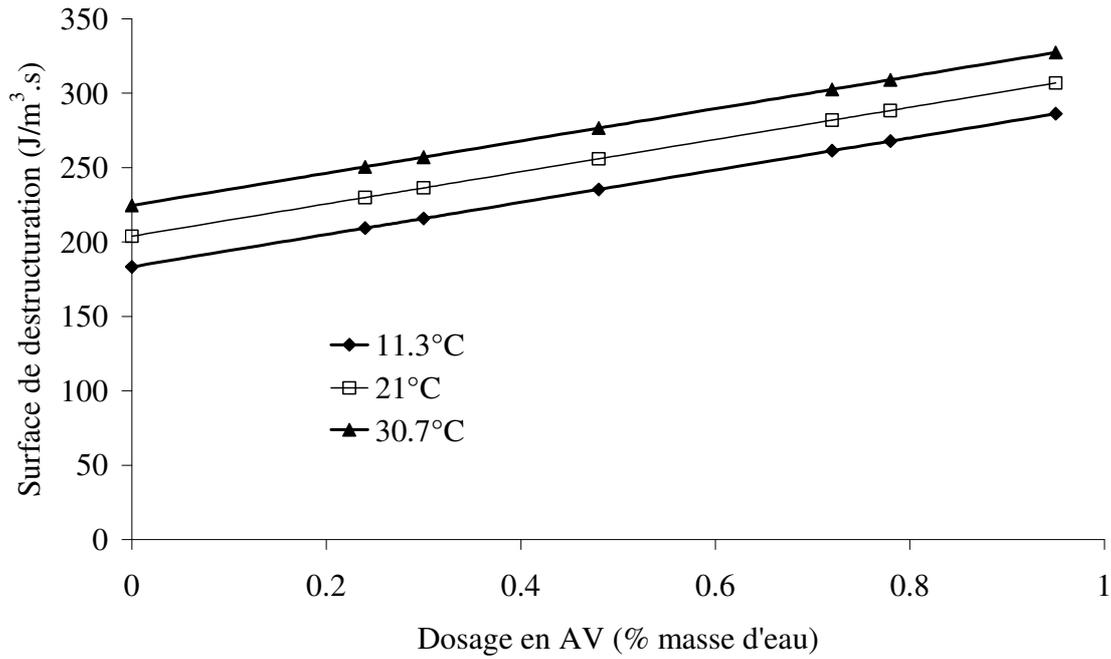


Figure VI. 9: Variation de la surface de déstructuration en fonction du dosage en AV pour trois températures (11°C, 21°C, 30.7°C) pour $t_a = 5$ s

La figure VI.10 montre les évolutions de la surface de déstructuration en fonction du dosage en AV pour trois temps d'agitation (5 s, 10 s, 60 s) à 21°C.

Pour un dosage fixe en AV, la surface de déstructuration diminue quand t_a augmente. Cette diminution est d'autant plus importante que le temps t_a est grand. En revanche, la surface de déstructuration augmente quand le dosage en AV croît quel que soit le temps d'agitation t_a .

La diminution de la surface de déstructuration quand le temps d'agitation t_a augmente s'explique par une déstructuration plus importante du béton sous la vitesse de cisaillement de 7.5 s^{-1} quand t_a augmente.

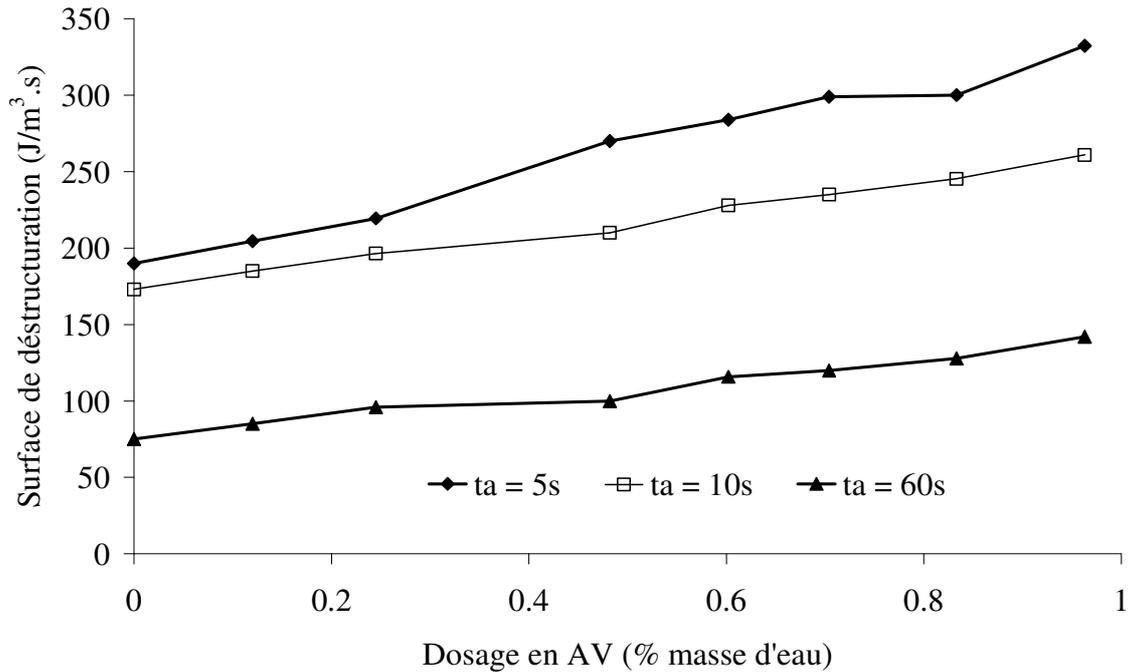


Figure VI. 10: Variation de la surface de déstructuration à 21°C en fonction du dosage en AV pour trois temps d'agitation (5 s, 10 s, 60 s)

VI.2.4.1.2: Effets de la température sur la surface de déstructuration

Quel que soit le dosage en AV, la surface de déstructuration augmente quand la température croît. En effet, pour un dosage donné en AV, une augmentation de la température augmente l'étalement du béton. Ainsi, pour avoir un même étalement, le dosage en superplastifiant est réduit. De plus, l'effet légèrement fluidifiant de l'agent de viscosité conduit à une diminution plus importante de superplastifiant : la surface de déstructuration augmente.

VI.2.4.2: Potentiel de déstructuration

Les courbes iso-potentielles de déstructuration en fonction du dosage en AV à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C sont présentées sur la figure VI.11.

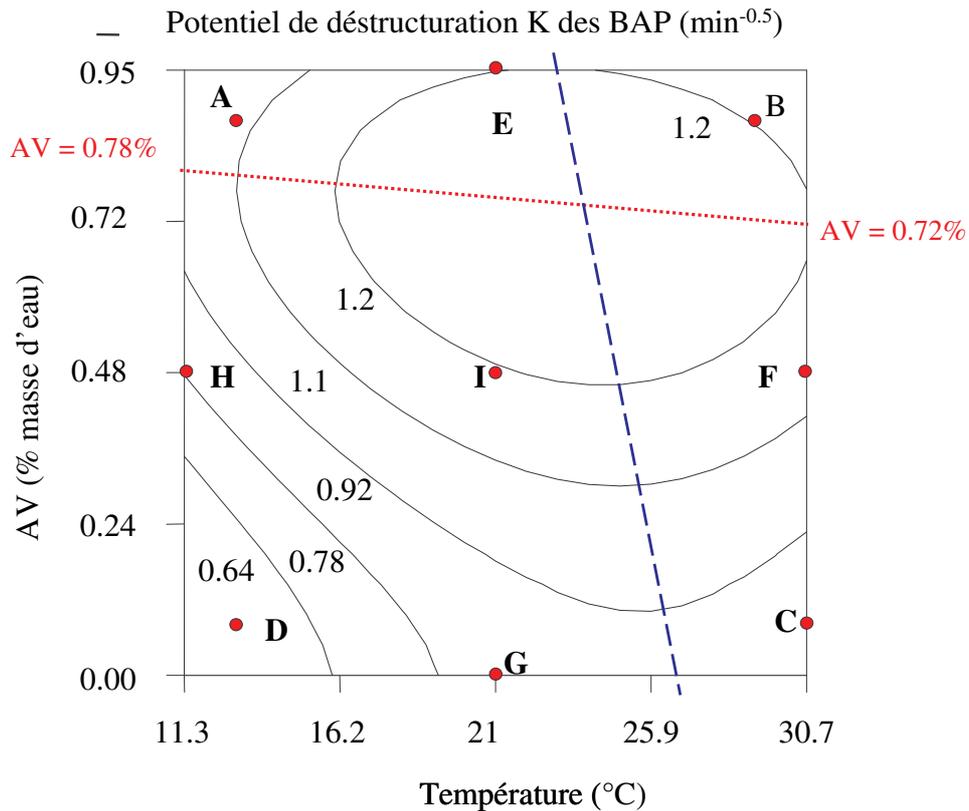


Figure VI. 11: Courbes iso-potentielles de déstructuration des BAP en fonction de la température et du dosage en AV (Collaxim FF)

VI.2.4.2.1: Effets de la quantité de l'agent de viscosité AV sur le potentiel de déstructuration

Les évolutions du potentiel de déstructuration K en fonction du dosage en AV présentent deux zones distinctes délimitées par les dosages en AV compris entre 0.72 et 0.78 % (figure VI.11). Il apparaît dans cette gamme de dosage en AV, une valeur maximale de K pour chaque température (figure VI.12).

L'augmentation des valeurs de K pour les dosages en AV inférieurs à 0.72 % s'explique par l'effet dominant de l'agent de viscosité dans les plages de dosages en AV explorée. La valeur maximale de K obtenue pour un dosage en AV d'environ 0.72 % indique que le BAP correspondant est celui dont la déstructuration à un taux de cisaillement de 7.5 s^{-1} est la plus importante.

La chute des valeurs de K pour les dosages en AV supérieurs à 0.78 % peut être expliquée comme dans le cas des gels de polymères (DOL, 97) par la formation d'un réseau très dense de la matrice cimentaire. En effet, des dosages élevés en AV entraîne une diminution drastique du dosage en SP. La cohésion du milieu augmente et la matrice cimentaire devient

de plus en plus difficile à déstructurer avec l'augmentation du dosage en AV. La surface de déstructuration $S(t_a)$ varie très peu quand t_a augmente car l'énergie apportée par le cisaillement de $7,5 \text{ s}^{-1}$ ne permet pas de casser suffisamment la microstructure du béton.

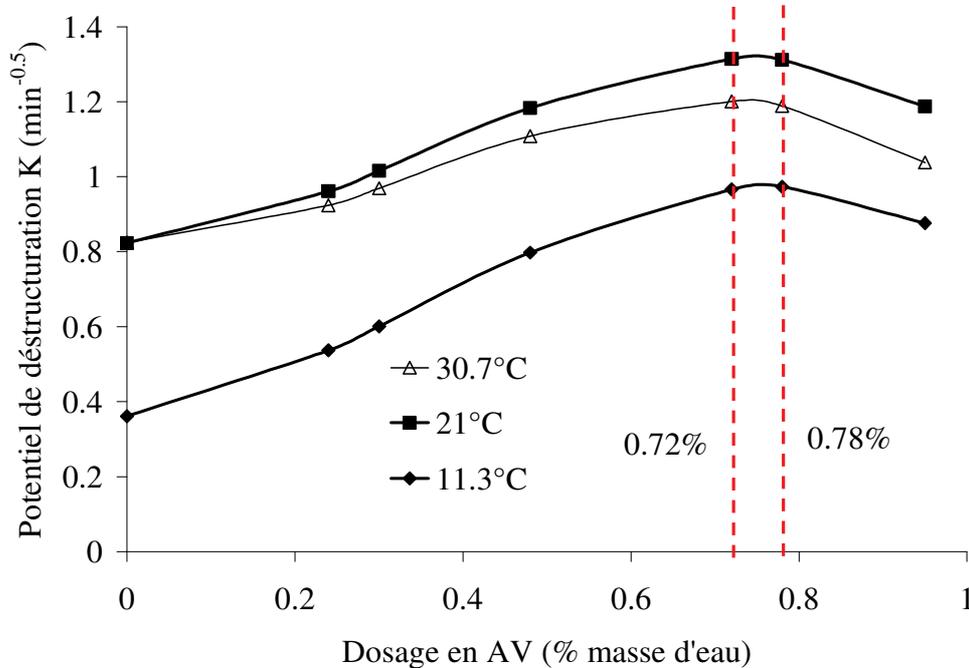


Figure VI. 12: Potentiel de déstructuration des BAP en fonction du dosage en AV (Collaxim FF) pour trois températures (11.3°C, 21°C et 30.7°C)

Quelle que soit la température, les courbes iso-potentielle de déstructuration dans le domaine d'étude présentent un maximum pour un dosage critique en AV. Ce dernier dépend fortement de la température et diminue de 0.78 à 0.72% quand la température augmente de 11.3 à 30.7°C.

VI.2.4.2.2: Effets de la température sur le potentiel de déstructuration

Les courbes iso-potentielle de déstructuration en fonction de la température dans le domaine d'étude présentent un maximum pour une certaine température. Cette dernière comprise entre 24 et 27°C dépend fortement du dosage en AV (figure VI.13). L'existence des maxima de K entre 24 et 27°C est due à une diminution importante du dosage en SP pour les températures supérieures à 24°C, ce qui conduit à la formation d'un réseau dense de particules.

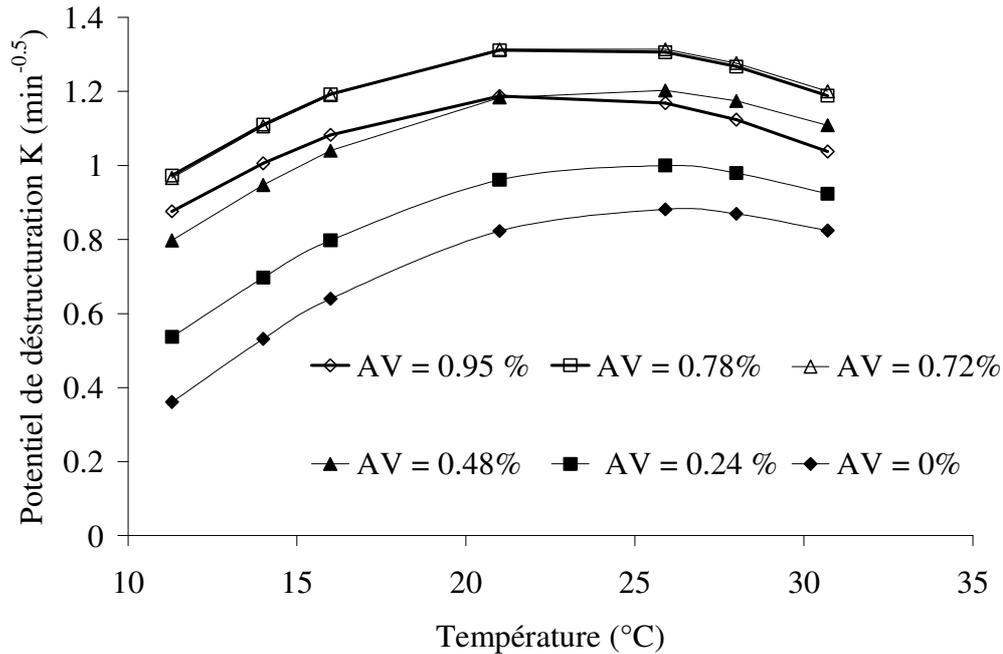


Figure VI. 13: Potentiel de déstructuration des BAP en fonction de la température pour différents dosages en AV

VI.2.5: Conclusion

L'objectif de cette partie était d'étudier à l'aide du protocole Dolz la thixotropie des bétons en fonction du dosage en Collaxim FF à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C. Les résultats obtenus montrent que la thixotropie dépend fortement de ces deux paramètres.

⇒ Surface de déstructuration ($t_a = 5$ s)

- Quels que soient le dosage en AV et la température, la surface de déstructuration augmente. Cette augmentation est plus importante pour des températures supérieures à 24°C. L'augmentation de la surface de déstructuration est due à une réduction plus importante du superplastifiant quand la température et/ou l'agent de viscosité augmente.
- Les effets de la température et du dosage en Collaxim FF et leurs interactions sur la surface de déstructuration peuvent être prédits par des modèles mathématiques.

⇒ Potentiel de déstructuration

- Le potentiel de déstructuration présente un maximum pour une température critique comprise entre 24 et 27°C.

- Pour une température donnée, un maximum de potentiel de déstructuration apparaît pour les dosages en AV compris entre 0.72 et 0.78 %. Ce maximum dépend fortement de la température et augmente quand cette dernière augmente.
- Les évolutions du potentiel de déstructuration en fonction de la température et du dosage en Collaxim FF peuvent être prédites par des modèles mathématiques.

VI.3: Comparaison pâtes de ciment – Bétons – Protocole Dolz

VI.3.1: Surfaces de déstructuration des pâtes de ciment et des BAP

Les figures V.12 et VI.8 montrent qu'il n'existe aucune relation entre les surfaces de déstructuration des pâtes et des BAP.

VI.3.2: Potentiels de déstructuration des pâtes de ciment et des BAP

Sur la figure VI.14 sont présentés les potentiels de déstructuration des pâtes (a) et des bétons (b) en fonction de la température et du dosage en Collaxim FF.

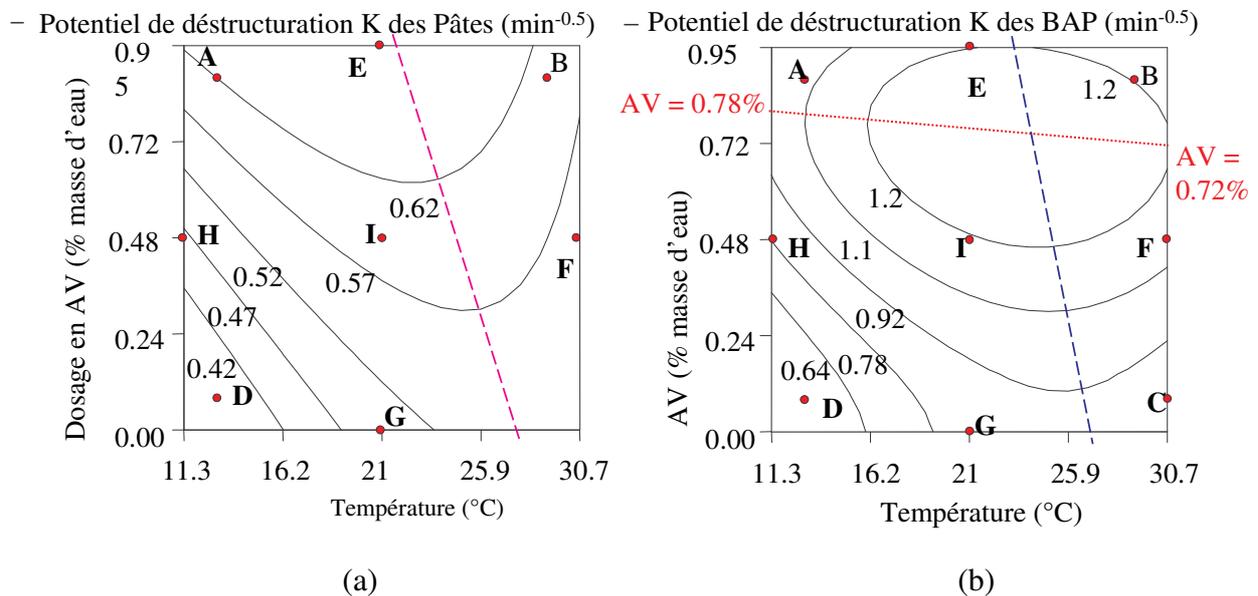


Figure VI. 14: Courbes iso-potentielles de déstructuration : a) pâtes de ciment, b) BAP

Quels que soient le dosage en AV et la température, le potentiel de déstructuration des BAP est supérieur à celui des pâtes.

Quelle que soit la température, quand le dosage en AV augmente, les courbes iso-potentielles de déstructuration des BAP contrairement à celles des pâtes présentent deux zones distinctes séparées par une droite joint les dosages en AV de 0.72 et 0.78%. Pour les dosages en AV situés au delà de cette droite, le potentiel de déstructuration des BAP chute. La différence de comportements observée entre les pâtes et les BAP est due probablement à la présence des granulats dans les BAP ainsi qu'aux vitesses de cisaillement maximales différentes entre pâte (265 s^{-1}) et BAP (7.5 s^{-1}).

Dans la zone située en dessous de la droite reliant les dosages en AV de 0.72 et 0.78% (Figure VI.14 b), les courbes iso-potentielles de déstructuration des BAP sont très similaires à celles des pâtes de ciment (dans toute la gamme de dosage en AV explorée) (Figure VI.14a). En outre, quand la température augmente, quel que soit le dosage en AV, les courbes iso-potentielles de déstructuration des BAP et des pâtes sont divisées en deux régions par des droites quasi identiques. Cette similitude de comportements entre pâtes de ciment (étudiée à l'aide du viscosimètre VT550) et BAP (testée via le rhéomètre BML4) montre que le potentiel de déstructuration est une grandeur intrinsèque et caractérise bien dans cette étude la déstructuration des pâtes dans les BAP étudiés.

VI.4: Conclusion générale

Le but de ce travail était d'étudier à l'aide du protocole Dolz le comportement thixotrope des BAP en fonction du dosage en Collaxim FF à des températures comprises entre 11.3 et 30.7°C. Les résultats obtenus montrent que le comportement thixotrope des bétons dépend de la température et du dosage en Collaxim FF.

⇒ Surface de déstructuration

- L'augmentation de la surface de déstructuration est due à une réduction plus importante du superplastifiant quand la température et/ou l'agent de viscosité augmente.
- Les effets de la température et du dosage en Collaxim FF et leurs interactions sur la surface de déstructuration peuvent être prédits par des modèles mathématiques.

⇒ Potentiel de déstructuration K

- Le potentiel de déstructuration présente un maximum pour une température critique comprise entre 24 et 27°C.

- Pour une température donnée, un maximum de potentiel de déstructuration apparaît pour les dosages en AV compris entre 0.72 et 0.78 %.
- Les évolutions du potentiel de déstructuration K des BAP en fonction de la température et du dosage en Collaxim FF peuvent être prédites par des modèles mathématiques.
- Le potentiel de déstructuration des bétons est supérieur à celui des pâtes.

Le protocole Dolz permet de sélectionner les dosages adéquats du couple superplastifiant - agent de viscosité permettant d'avoir des BAP qui se déstructurent plus ou moins vite en fonction de l'utilisation voulue.

Conclusion générale et perspectives

La maîtrise des propriétés rhéologiques des matériaux cimentaires est aujourd'hui primordiale en vue de répondre aux exigences grandissantes du monde industriel. Les avancés technologiques ont permis de mettre au point des bétons offrant de nouvelles performances tels que les bétons autoplaçants (BAP). Ce béton de très grande fluidité fait l'objet de nombreuses recherches concernant son aptitude à rester stable lors de sa mise en œuvre. Ces travaux ont montré que l'une de ses propriétés, la thixotropie, permettait entre autre de limiter les risques de ségrégation et de ressuage. D'autre part, il s'avère que lors du coulage, les bétons sont très sensibles aux variations de température. La stabilité de ces bétons peut alors en être affectée. L'étude bibliographique a montré que très peu de recherches avaient été menées sur les effets de la température sur la thixotropie des BAP.

L'objectif de cette thèse a consisté à étudier l'influence de la température sur la thixotropie des bétons autoplaçants. L'intérêt de ce travail s'inscrit dans la perspective d'optimiser les formulations de BAP dans une gamme de température allant de 11 à 31°C. Un plan factoriel composite centré a été adopté dans le but de minimiser le nombre d'essais tout en étudiant les effets des facteurs et leurs interactions sur les propriétés rhéologiques des BAP.

Une étude bibliographique a permis de donner un état d'avancement des travaux et des connaissances sur la rhéologie et particulièrement sur la thixotropie des matériaux cimentaires. Cette étude a montré l'importance du choix du protocole expérimental dans la détermination de la thixotropie.

Le chapitre II avait pour but de présenter les deux protocoles choisis à la suite de l'étude bibliographique ainsi que la méthode d'analyse par plan composite. Ces protocoles sont complémentaires. En effet, le protocole BML n'est pas très adapté pour comparer la thixotropie des matériaux de viscosités très différentes, et pour étudier des fluides faiblement thixotropes. Nous nous sommes inspirés d'un protocole utilisé par Dolz sur les gels faiblement thixotropes en l'adaptant pour l'étude de la déstructuration des BAP. Nous avons donc dû développer un nouveau programme informatique sous Laview afin de pouvoir utiliser le protocole Dolz sur le rhéomètre BML4.

Ce chapitre III présente la composition des BAP et des pâtes de ciment utilisés. Une formule du projet national béton autoplaçant (PN B@P) présentant un caractère thixotrope a été retenue. Cette formule robuste (agent de viscosité et grande quantité de fines) permet de

confectionner des BAP stables dans une large gamme de températures et de vitesses de cisaillement. Puis, une description des différents constituants, les procédures de malaxage ainsi que les essais de caractérisation des bétons et des pâtes à l'état frais est réalisée.

L'objectif de la première phase d'étude constituant le chapitre IV est de quantifier la thixotropie du béton juste après le malaxage et durant la période dormante à différentes températures comprises entre 11 et 31°C à l'aide du rhéomètre BML4 selon le protocole BML. La variation du niveau de thixotropie est réalisée à l'aide de l'ajout d'un agent de viscosité (AV), le collaxim L4. Un adjuvant haut réducteur d'eau, solution de polynaphtalènes sulfonées est utilisé afin de maintenir un étalement initial au cône d'Abrams à 650 ± 10 mm quelles que soient la quantité d'agent de viscosité et la température du BAP. Les résultats montrent que les propriétés rhéologiques sont fortement influencées par la température et le dosage en agent de viscosité. Il existe un dosage en AV au-delà duquel le BAP passe d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant. Ce comportement est dû probablement à un effet d'encombrement.

Le seuil de cisaillement augmente quand la température augmente et présente un maximum à 21°C. Il est plus sensible au facteur temps que la viscosité apparente. De plus, la diminution de la viscosité plastique du béton est plus prononcée pour des températures inférieures à 24°C. Cette température de 24°C correspond également à une valeur minimale pour l'indice de thixotropie pour un dosage en AV de 0.28%.

Pour des dosages en AV compris entre 0 et 0.28%, l'effet du superplastifiant est dominant par rapport à celui de l'agent de viscosité. La diminution des forces de coagulation entraîne une diminution de l'indice de thixotropie. Pour les dosages en AV supérieurs à 0.28%, l'effet de cohésion apportée par l'agent de viscosité est plus important que la dispersion due au dosage en superplastifiant. Dans cette gamme de dosage en AV, l'indice de thixotropie augmente.

L'augmentation de la température augmente l'adsorption du superplastifiant sur les sites réactifs, ce qui diminue les forces de Van der Waals et par conséquent l'indice de thixotropie. Au delà de 24°C, une augmentation de l'indice de thixotropie est notée en raison de la diminution de la quantité de superplastifiant ajoutée au béton.

De plus, quels que soient le dosage en AV et la température, l'indice de thixotropie augmente en fonction du temps jusqu'à 30 min, puis diminue.

Les évolutions de l'indice de thixotropie en fonction de la température et du dosage en collaxim L4 sont très bien décrites par des modèles mathématiques.

Ces résultats encourageants permettent d'optimiser la quantité d'agent thixotrope à introduire dans les BAP en fonction des températures afin d'obtenir une meilleure stabilité de ces bétons de grande fluidité. Par contre, le protocole BML ne permet pas d'étudier la déstructuration des BAP, facteur recherché dans les coulages multicouches. Nous avons donc été amené à retenir un protocole utilisé dans les gels et appelé protocole Dolz.

Le chapitre V présentait l'étude réalisée sur les pâtes de ciment afin de mettre en place le nouveau protocole, qui n'a jamais été utilisé sur les matériaux cimentaires. L'étalement des pâtes a été maintenu constant à 300 ± 10 mm quels que le dosage en AV et la température.

Dans un premier temps, les effets du dosage en agent de viscosité, le collaxim L4 sur la déstructuration des pâtes de ciment ont été étudiés. L'application du protocole Dolz aux pâtes a permis de mettre en évidence une nouvelle grandeur, le potentiel de déstructuration K. Les résultats obtenus montrent que le potentiel de déstructuration est maximal pour un dosage en AV de 0.48 %. Au-delà de cette valeur, apparaissent des phénomènes d'encombres qui réduisent le potentiel de déstructuration.

Dans un second temps, les effets de la température sur la déstructuration des pâtes ont été étudiés en utilisant un second agent de viscosité (collaxim FF). Cet agent de viscosité a un léger effet fluidifiant contrairement au collaxim L4, ce qui entraîne une réduction du dosage en SP. Ainsi, lorsque le dosage en collaxim FF augmente, la surface de déstructuration croît. De plus, quand la température augmente, pour chaque dosage en AV, le potentiel de déstructuration présente un maximum pour des températures comprises entre 24 et 27°C.

Cependant, le protocole Dolz ne permet pas d'utiliser les lois rhéologiques classiques pour déterminer le seuil et la viscosité plastique pour les matériaux cimentaires contenant une quantité importante de fines, l'équilibre des contraintes à la fin des paliers de vitesses n'étant pas atteint. Par conséquent, le protocole BML a été également utilisé afin d'accéder aux autres propriétés rhéologiques des pâtes. Ce protocole BML a permis de suivre l'évolution de la viscosité plastique dans le temps. Celle-ci est plus importante pour les températures inférieures à 21°C. L'indice de thixotropie présente un maximum quand la température augmente quel que soit le dosage en AV.

Le chapitre VI avait pour objectif d'appliquer le protocole Dolz aux BAP. Pour chaque dosage en AV, le potentiel de déstructuration présente un maximum pour une température

critique comprise entre 24 et 27°C. De plus, pour une température donnée, un maximum de potentiel de déstructuration apparaît pour les dosages en AV autour de 0.75 %.

L'analyse de la déstructuration proposée, originellement appliquée au gel, peut être utilisée pour étudier la déstructuration des matériaux cimentaires. Cette étude semble montrer que le comportement plus ou moins thixotrope du BAP dépend fortement du dosage en agent de viscosité et de la vitesse maximale de déstructuration et donc du moyen de mise en œuvre. Ainsi, ce protocole apporte des informations complémentaires pour l'aide à la sélection de dosages adéquats du couple superplastifiant-agent de viscosité en fonction de la température de coulage. L'objectif est de formuler un BAP plus ou moins thixotrope, soit pour éviter des incidents de mise en œuvre (coulage multicouches, blocage du béton dans le tuyau de pompage après un arrêt plus ou moins prolongé), soit pour bénéficier pleinement de la thixotropie (réduction de pression contre les coffrages, lutte contre la ségrégation).

Les travaux effectués ont permis de mieux comprendre la déstructuration des BAP. Cependant, des points restent encore à éclaircir. En effet, la thixotropie étant liée aux processus de coagulation, dispersion, recoagulation des particules de ciment sous l'effet de l'énergie potentielle totale d'interaction, tout paramètre de formulation qui agit sur cette dernière peut la modifier. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier les effets sur la déstructuration du rapport eau/ciment (E/C), de la quantité de liant (ciment + addition minérale), des granulats.

Il convient également de poursuivre une étude sur l'effet de la vitesse maximale sur le potentiel de déstructuration. L'objectif est de trouver un compromis entre une vitesse de cisaillement faible qui ne permettrait pas d'obtenir une énergie de déstructuration suffisante et une vitesse de cisaillement trop élevée pouvant entraîner une ségrégation du matériau.

Un objectif important serait de tester le protocole Dolz, adapté aux BAP, pour une autre gamme de bétons afin de vérifier la possibilité d'obtenir les grandeurs rhéologiques telles que le seuil de cisaillement et la viscosité plastique.

Il serait intéressant d'adapter le protocole Dolz à l'étude de la restructuration des matériaux cimentaires.

Références bibliographiques

- [AFG, 08] : Association Française de Génie Civil, Documents scientifiques et techniques, recommandation pour l'emploi des bétons Autoplaçants, IREX, Janvier, 2008
- [AÏT, 01] : Aïtcin, P.C., Bétons Haute Performance, Ed. Eyrolles, 2001
- [ASS, 03] : Assad, J., Khayal, K.H. and Mesbah, H., Variation of formwork pressure with thixotropy of Self-Consolidating Concrete, ACI Materials Journal, Vol.100, No.1, pp.29-37, January-February, 2003
- [ASS, 04] Assaad, J. and Khayat, K.H., Assessment of thixotropy of Self-Consolidating Concrete and concrete-equivalent-mortar - effect of binder composition and content, ACI Materials Journal, Vol.101, No.5, pp.400-408, September-October, 2004
- [AXI, 08] : Axim, Italcementi group., Axim infos, spécial adjuvants, hors série, 2008
- [BAN, 81a] : Banfill, P.F.G. and Saunders, D.C., On the viscosimetric examination of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.11, pp.363-370, 1981
- [BAN, 81b] : Banfill, P.F.G., A viscometric study of cement pastes containing superplasticizers with a note on experimental techniques, Magazine of Concrete Research, Vol.33, No.114, pp.37-47, 1981
- [BAN, 90] : Banfill, P.F.G., The rheology of cement paste: progress since 1973, Proceeding of International conference of "Properties of fresh concrete", RILEM, London, pp.3-9, 1990
- [BAN, 99] : Banfill, P.F.G., Discussion 94-M27 : A new rheometer for soft-to-fluid fresh concrete by De Larrard, Fand al., ACI Materials Journal, p.126, 1999
- [BAN, 00] : Banfill, P., Beaupré, D., Chapdelaine, F., De Larrard, F., Domone, P., Nachbaur, L., Sedran, T., Wallevik, E. and Wallevik, J., Comparison of concrete rheometers : international tests at LCPC (Nantes France) in October 2000, NISTIR 6819 Tech. Rep, Ed. Ferraris, C.F., Brower, L.E., 2000
- [BAN, 03] : Banfill, P. F. G., The rheology of fresh cement and concrete – a review, 11th International Cement Chemistry Congress, Durban, May, 2003
- [BAR, 82] : Baron., J. et Sauterey, R., Le béton hydraulique connaissance et pratique, presse de l'école nationale des ponts et chaussées (ENPC), Ed. Eyrolles, 1982
- [BAR, 97] : Barnes, H.A., Thixotropy-a review, Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, Vol.70, No.1, pp.1-33, May, 1997
- [BAR, 97] : Baron., J et Ollivier., J. P, Les bétons, bases et données pour leur formulation, 2^{ème} édition, Ed. Eyrolles, 1997
- [BAR, 86] : Barrioulet., M. et Legrand C., Mise en évidence expérimentale des -interactions entre pâte interstitielle et granulats dans l'écoulement du béton frais vibré. Matériaux et Structures, Vol.19, No.112, pp.273-278, 1986

- [BAR, 06] : Baravian C., Effets inertiels en rhéométrie instationnaire, *Rhéologie*, Vol.9, pp.11-21, 2006
- [BEA, 04] : Beaupré, D., Chapdelaine, F., Domone, P., Koehler, L., Shen, L., Sonebi, M., Struble, L., Tepke, D., Wallevik, J.E. and Wallevik, O., Comparison of concrete rheometers international tests at MB (Cleveland OH, USA) in May 2003, Tech. Rep, Ed. Ferraris, C.F., Brower, L.E., September, 2004.
- [BIL, 97] : Billberg, P, “The Effect of Mineral and Chemical Admixtures on Fine Mortar Rheology”, Proceedings, Fifth CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, Italy, pp.301-320, 1997
- [BIL, 06] : Billberg, P., Form pressure generated by self-compacting concrete influence of thixotropy and structural behaviour at rest, doctoral thesis, Stockholm, September, 2006
- [BOM, 73]: Bombléd. J. P, *Rhéologie des mortiers et des bétons frais*, Influence du facteur ciment, Proceeding of RILEM, Leeds Seminar, Vol.1, Sujet 3, pp.1-169, 1973
- [CHA, 98] : Chapdelaine. F, *Etude sur la mesure de la rhéologie du béton frais*, Mémoire pour l’obtention du grade de maître ès Science (M.Sc), Faculté des Sciences et de Génie, Université Laval (Canada), p.32, 1998
- [COU, 93] : Coussot, P., Leonov, A.I. and Piau, J.M., Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanic*, Vol.46, pp.179-217, 1993
- [COU, 99] : Coussot, P. et Ancey, C., *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, Ed. EDP Sciences, 1999
- [COU, 00] : Courrazze, G. et Grossiord, J.L., *introduction à la rhéologie*, 3^{ème} édition, Ed. Technique et Documentation, 2000
- [COU, 02] : Coussot, P., Nguyen, Q.D., Huynh, H.T., and Bonn, D., Avalanche behaviour in yield stress fluids, *Physical Review Letters*, Vol.88, No.17, 2002
- [COU, 05] : Coussot, P., *Rheometry of paste suspensions and granular materials*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2005
- [COU, 06] : Coussot, P. et Roussel, N., Quantification de la thixotropie des matériaux cimentaires et ses effets, *Revue Européenne de Génie Civil*, Vol.10, No.1, pp.45-63, 2006
- [CYR, 03] : Cyr, M., Legrand, C. and Mouret, M., Study of the shear thickening effect of superplasticizers on the rheological behaviour of cement pastes containing or not mineral additives, *Cement and Concrete Research*, Vol.30, No.9, pp.1477-1483, 2000

- [DEL, 93] : De Larrad. F, Szitkar. J. C, Hu. C, Conceptions d'un rhéomètre pour bétons fluides, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, No.186, Juillet-Août, 1993
- [DOL, 97] : Dolz, M., Bugaj, J., Hernandez, M.J. and Gorecki, M., Thixotropy of highly viscous sodium (carboxymethyl) cellulose hydrogels, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol.86, No.11, pp.1283-1287, 1997
- [DOL, 00] : Dolz, M., Gonzalez, F., Delegido, J., Hernandez, M.J. and Pellicer, J., A time-dependent expression for thixotropic areas. Application to aerosil 200 hydrogels, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol.89, No.6, pp.790-797, 2000
- [DUP, 04] : Dupain, R., Lanchon, R. et Saint-Arroman, J.C., Granulats, Sols, Ciments et Bétons, Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire, 3^{ème} édition, Ed. CASTEILLA, 2004
- [FER, 98] : Ferraris, C.F. and De Larrard, F., Testing and modelling of fresh concrete rheology, NISTIR 6094, National Institute of Standards and Technology, Vol.61, February, 1998
- [FER, 99] : Ferraris, C.F., Measurement of the rheological properties of high performance concrete: state of the art report, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol.104, No.5, pp.461-478, September-October, 1999
- [FER, 06] : Fernández-Altable, V. and Casanova, I. Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the rheological response of cement pastes at different temperatures, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.7, pp.1222-1230, 2006
- [FER, 07] : Ferron, R.P., Gregori, A., Zhihui Sun. and Shah, S.P., Rheological method to evaluate structural buildup in Self-Consolidating Concrete cement pastes, ACI Materials Journal, Vol.104, No.3, pp.242-250, 2007
- [FEY, 07] : Feys, D., Verhoeven, R. and De Schutter, G., Evaluation of time independent rheological models applicable to fresh self-compacting concrete, Applied Rheology, Vol.17, No.5, pp.56244-1-56244-10, 2007
- [FEY, 08] : Feys, D., Verhoeven, R. and De Scutter, G., Fresh Self Compacting Concrete, a shear thickening material, Cement and Concrete Research, Vol.38, No.7, pp.920-929, 2008
- [FLA, 01] : Flatt, R.J. and Houst, Y. F., A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, Cement and Concrete Research, Vol.31, No.8, pp.1169-1176, 2001
- [FLA, 04] : Flatt, R.J., Dispersion forces in cement suspensions, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.3, pp.399-408, 2004

- [GEI, 02] : Geiker. R. M, Brandl. M, Thrane. N. L, Bager. H. D, Wallevik. O, The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of self-compacting concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.11, pp.1791-1795, 2002
- [GHE, 02] : Ghezal, A., Khayat, K. H. and Beaupré, D., Effect of High-Range Water-Reducer - Viscosity-Modifying Admixture combination on rheological properties of concrete equivalent mortar, *Proceedings of the first north American conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete*, pp.159-165, 2002
- [GOL, 03] : Golaszewski, J. and Szwabowski, J., Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol.34, No.2, pp.235-248, 2004
- [GOU, 99] : Goupy. J, Plans d'expérience pour surfaces de réponse, *Collection Technique et ingénierie, série Génie industriel*, Ed. DUNOD, Paris, 1999
- [HER, 05] : Herraéz-Dominguez, J.V., Gil Garcia de Leon, F., Diez-Sales, O., Herraéz-Dominguez, M., Rheological characterization of two viscosity grades of methycellulose: an approach to the modelling of the thixotropic behaviour, *Colloid and Polymer Science*, Vol. 284, No.1, pp.66-91, 2005
- [HU, 95] : HU, C., Rhéologie des bétons fluides, *Etude et recherche des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, p.35, 1995
- [JAR, 04a] : Jarny, T., Thixotropie des pâtes cimentaires. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Décembre, 2004
- [JAR, 04b] : Jarny, S., Roussel, N., Bertrand, F., Rodts, S., Tocquer, L, Huynh, H. T., Le Roy, R. et Coussot, P., Etude du caractère thixotrope des pâtes de ciment, XXII^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie civil 2004 – Ville & génie, 2004
- [JOL, 94] : Jolicœur, C., Nkinamubanzi, P-C. and Simard, M-C., Progress in understanding the functional properties of superplasticizer in fresh concrete, *ACI SP-148*, pp.63-88, 1994
- [JOL, 97] : Jolicœur, C., The influence of temperature on the rheological properties of superplasticizer cement paste, In *5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete*, pp.379-405, 1997, Rome
- [KHA, 97] : Khayat., KH., Yahia, A., Effect of Welan gum-high-Range Water Reducer combinations on rheology of cement grout, *ACI Materials Journal*, Vol.94, No.5, pp.365-372, 1997
- [KHA, 98] : Khayat., KH., Viscosity-Enhancing Admixtures for cement-based materials - an overview, *Cement and Concrete Composites*, Vol.20, No.2-3, pp.171-188, 1998

- [KHA, 99] : Khayat, K.H., Workability, Testing, and Performance of Self-Consolidating Concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.96, No.3, May-June, 1999
- [KOE, 07] : Koehler, E.P. and Fowler, D.W., *Aggregates in Self-Consolidating Concrete*, final Report, ICAR project 108: *Aggregates in Self-Consolidating Concrete*, aggregates Foundation for Technology, Research, and Education (AFTRE), International Center for Aggregates Research (ICAR), The University of Texas at Austin, March, 2007
- [LAP, 79] : Lapasin, R., Longo, V., and Rajgelj, S., Thixotropy behaviour of cement paste, *Cement and concrete research*, Vol.9, pp.309–318, 1979
- [LAP, 83] : Lapassin, R., Papo, A. and Rajgelj, S., Flow behaviour of fresh cement pastes: A comparison of different rheological instruments and techniques, *Cement and Concrete Research*, Vol.13, No.3, pp.349-356, 1983
- [LAR, 98a] : De Larrad. F., Ferraris, C. F. and Sedran, T., Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material, *Materials and Structures/Matériaux et Construction*, Vol.31, pp.494-498, August–September, 1998
- [LAR, 98b] : De Larrard, F. et Ferraris, F., Rhéologie du béton frais remanié, I- plan expérimental et dépouillement des résultats, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* -213, Ref4176, pp.73-89, Janvier-Février, 1998
- [MEW, 79] : Mewis, J., Thixotropy – a general review, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol.6, pp.1-20, 1979
- [MEW, 09] : Mewis, J. Wagner N.J., Thixotropy, *Advances in colloid and interface surface*, Vol.147-148, pp.214-227, 2009
- [MOU, 03] : Mouret, M. and Cyr., A discussion of the paper “The effect of measuring procedure on the apparent rheological properties of Self-Compacting Concrete” by Geiker. M. R, et al, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, No.11, pp.1901-1903, 2003
- [MUJ, 02] : Mujumdar, A., Beris, A.N. and Metzner, A.B., Transient phenomena in thixotropic systems, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol.102, No.2, pp.157-178, 2002
- [MUR, 92] : Murata, J. and Kukokawa, H., Viscosity equation for fresh concrete, *ACI Materials Journal*, Vol.89, No.3, pp.230-237, Mai-June, 1992
- [NEV, 00] : Neville, A. M., *Propriétés des bétons*, Ed. Eyrolles, 2000
- [OKA, 03] : Okamura H. and Ouchi M, *Self-Compacting Concrete*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol.1, No.1, pp.5-15, 2003

- [OTI, 00] : Otis. N, Influence de divers superplastifiants sur le ressuage et l'interface pâte/granulat dans les matériaux cimentaires, mémoire pour l'obtention du grade de maîtres ès sciences (M.Sc), Faculté des Sciences , Université de Sherbrooke, Québec, Canada, Mai, 2008
- [OTS, 80] : Otsubo, Y., Miyai, S. and Umeya, K., Time-dependant flow of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.10, PP.631-638, 1980
- [OVA, 07a] : Ovarlez, G. and Coussot, P., The physical age of soft-jammed systems, Physical Review E,76, Vol.76, No.1, id. 011406, 2007
- [OVA, 07b] : Ovarlez, G., Roussel, N. and Coussot, P., Liquid/solid transition and aging of thixotropic materials: temperature and concentration dependence - Application to concrete mix-design, Rencontres du Groupe Français de Rhéologie, Clermont Ferrand, 2007
- [PAP, 88] : Papo, A., "The thixotropic behavior of white Portland cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol.18, No.4, pp.595-603, 1988.
- [PET, 05] : Petit, J.Y., Effet de la température, des superplastifiants et des ajouts sur les variations rhéologiques des micromortiers et bétons autocompactants, Thèse de Doctorat de l'Université d'Artois, Mars, 2005
- [PHA, 06a] : Phan, T.H., comportement thixotropique des pâtes de bétons autoplaçants, XXIV^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil 2006-Prix Jeunes Chercheurs, 2006
- [PHA, 06b] : Phan, T.H., Chaouche, M., and Moranville, M., Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.10, pp.1807-1813, 2006
- [PIL, 94] : Pillet. M, Introduction aux plans d'expériences par la méthode Taguchi, Ed. E.O Sup, 1994
- [QUE, 06] : Quemada, D., Modélisation rhéologique structurelle. Dispersions concentrées et fluides Complexes, Ed. TEC& DOC, Lavoisier, 2006
- [RIX, 86] : Rixom, M.R. and Mailvaganam, N.P, Chemical admixtures for concrete, E. and F.N.Spon, second Ed. London, 1986
- [ROU, 06a] : Roussel. N, A thixotropy model for fresh fluid concrete: theory, validation and applications, Cement and Concrete Research, Vol.36, No.10, pp.1797-1806, 2006
- [ROU, 06b] : Roussel. N, Thixotropie des bétons modernes: modélisation et application, 26^{ème} Rencontre Universitaire de Génie Civil, Nancy, 2008
- [SCH, 23] : Schalek, E. and Szegvari, A., Kolloid Z, Vol.32, No.318, 1923
- [SHA, 88] : Shaughnessy. R, Clark. P. E, The rheological behaviour of fresh cement pastes, Cement and Concrete Research, Vo.18, No.3, pp.327-341, 1988.

- [SON, 06] : Sonebi, M., Rheological properties of grouts with Viscosity Modifying Agents as diutan gum and welan gum incorporating fly ash, *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.9, pp.1609–1618, 2006
- [TAT, 83]: Tattersall, G. and Banfill, P., *The rheology of fresh concrete*, London, Pitman, 1983.
- [WAL, 03a] : Wallevik, J. E., Rheology of particle suspensions, Fresh concrete, mortar and cement paste with various types of lignosulfonates, Doctoral Thesis, February, 2003
- [WAL, 03b] : Wallevik ; J. E, Computational rheology, thixotropy explorations of cement pastes; An introduction, 3 rd International Symposium on Self-Consolidating Concrete, 17-20 August, Reykjavik, Iceland, 2003
- [WAL 05] : Wallevik, J.E., Thixotropic investigation on cement paste: experimental and numerical approach, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol.132, No.1-3, pp.86–99, 2005
- [YAH, 01] : Yahia. A. and Khayat, K. H., Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.5, pp.731–738, 2001
- [YOS, 02] : Yoshioka, K., Tazawa, E – K., Kawaib, K.and Enohata, T., Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.10, pp.1507-1513, 2002.
- [ZHU, 04] : Zhuguo, L., Taka-aki O., and Yasuo T., Theoretical analysis of Time-dependence and thixotropy of fluidity for High Fluidity Concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, pp.247-256, Jun, 2004

Annexe A: Estimation de l'erreur expérimentale de la viscosité plastique et de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental (protocole BML)

Temps (min)	Viscosité plastique (Pa.s)	Ecart type (Pa.s)	C.O.V (%)	Erreur estimée (Pa.s)	Erreur relative (%)
0	0.53	0.04	7.69	0.04	7.7
15	0.58	0.01	1.41	0.01	1.4
30	0.63	0.048	7.67	0.05	7.7
45	0.63	0.042	6.63	0.04	6.6

Tableau A. 1: erreur expérimentale et moyenne de la viscosité plastique des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental à 0, 15, 30 et 45 min

Temps (min)	Indice de thixotropie ($J/m^3.s$)	Ecart type ($J/m^3.s$)	C.O.V (%)	Erreur estimée ($J/m^3.s$)	Erreur relative (%)
0	772.4	187.47	24.3	187.5	24
15	1273	135.23	10.6	135	11
45	1885	89	4.72	89	5
60	1829.4	94.1	5.14	94	5

Tableau A. 2: erreur expérimentale et moyenne de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment au centre du domaine expérimental à 0, 15, 45 et 60 min

**Annexe B: Analyse de la variance et de la distribution
des résidus de la viscosité plastique des pâtes de ciment
(protocole BML)**

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Viscosité plastique (Pa.s)	Modèle	0.1	5	0.02	31.9	0.0003
	Résidus	3.8×10^{-3}	6	6.3×10^{-4}		
	Erreur d'ajustement	3.4×10^{-3}	3	1.1×10^{-3}	9.32	0.0497
	Erreur pure	3.6×10^{-4}	3	1.2×10^{-4}		
	Total	0.1	11			
Coefficient de corrélation R^2		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.96		0.025		0.53		

Tableau B. 1: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 15 min

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Viscosité plastique (Pa.s)	Modèle	0.094	5	0.019	11.13	0.0054
	Résidus	0.01	6	1.7×10^{-3}		
	Erreur d'ajustement	2.8×10^{-3}	3	9.5×10^{-4}	0.39	0.7686
	Erreur pure	7.3×10^{-4}	3	2.42×10^{-3}		
	Total	0.1	11			
Coefficient de corrélation R^2		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.9		0.041		0.59		

Tableau B. 2: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 30 min

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Viscosité plastique (Pa.s)	Modèle	0.11	2	0.056	30.83	0.0001
	Résidus	0.016	9	1.82×10^{-3}		
	Erreur d'ajustement	0.011	6	1.88×10^{-3}	1.11	0.5077
	Erreur pure	5.1×10^{-4}	3	1.7×10^{-3}		
	Total	0.13	11			
Coefficient de corrélation R^2		\sqrt{MSE}		Moyenne des réponses		
0.9		0.043		0.61		

Tableau B. 3: Analyse de la variance pour les données de la viscosité plastique à 45 min

Viscosité plastique (Pa.s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	0.59	0.012	
T	-0.04	9.55×10^{-3}	0.006
AV	0.1	9.55×10^{-3}	< 0.0001
T ²	-0.053	0.012	0.0051
AV ²	-0.05	0.012	0.0084
AVxT	-3.15×10^{-3}	0.013	0.81

Tableau B. 4: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 15 min

Viscosité plastique (Pa.s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	0.63	0.02	
T	-0.052	0.016	0.0164
AV	0.094	0.016	0.001
T ²	-0.022	0.02	0.31
AV ²	-0.05	0.02	0.056
AVxT	0.03	0.021	0.192

Tableau B. 5: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 30 min

Viscosité plastique (Pa.s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	0.61	0.02	
T	-0.068	0.012	0.0024
AV	0.11	0.016	< 0.0001

Tableau B. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse viscosité plastique à 45 min

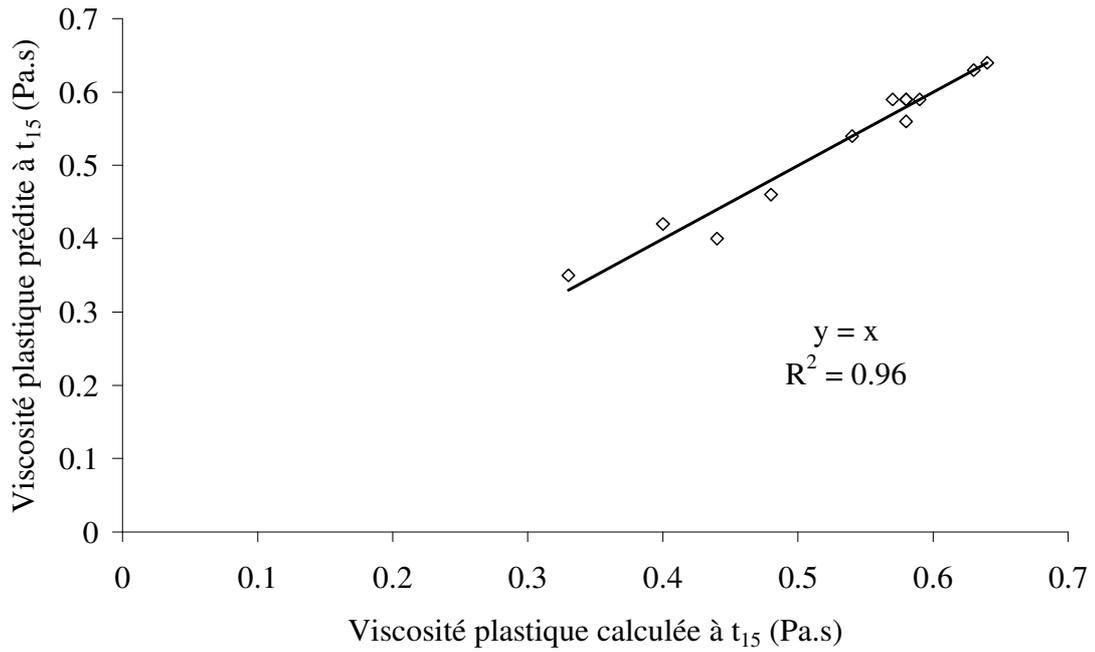


Figure B. 1: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 15 min (t_{15})

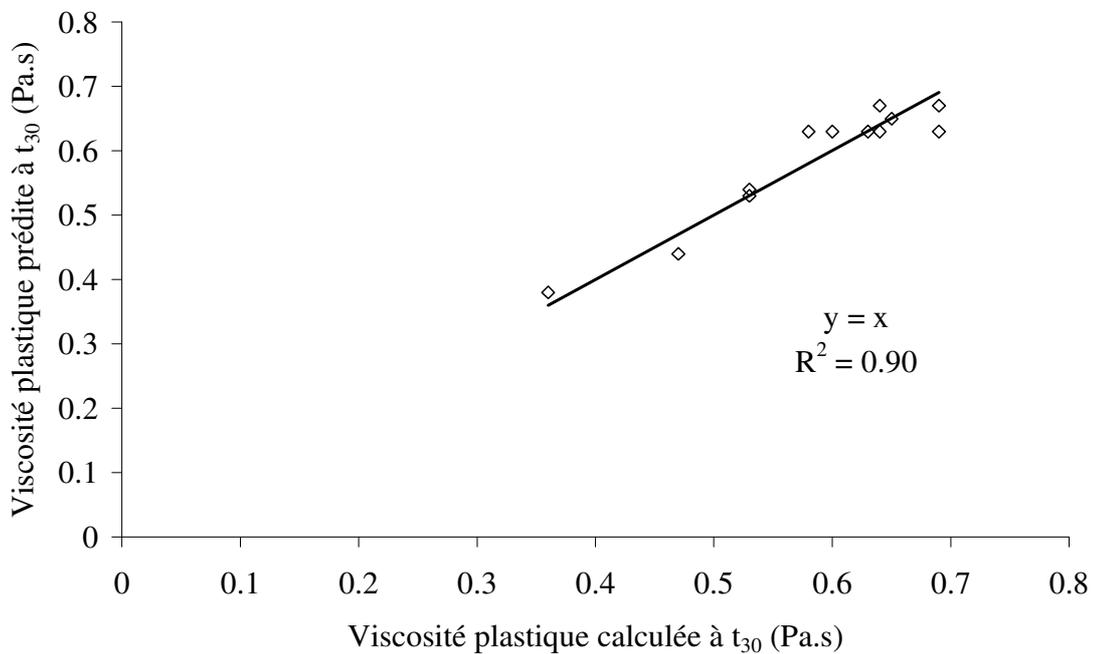


Figure B. 2: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 30 min (t_{30})

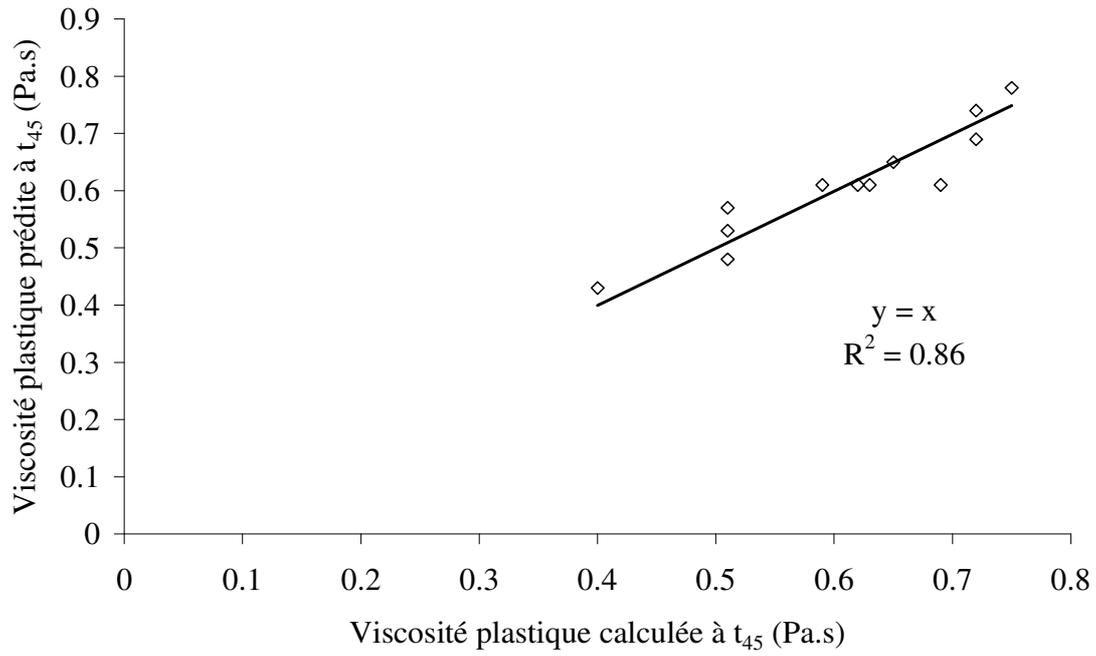


Figure B. 3: Graphe d'adéquation entre les valeurs de la viscosité plastique mesurées et prédites à 45 min (t₄₅)

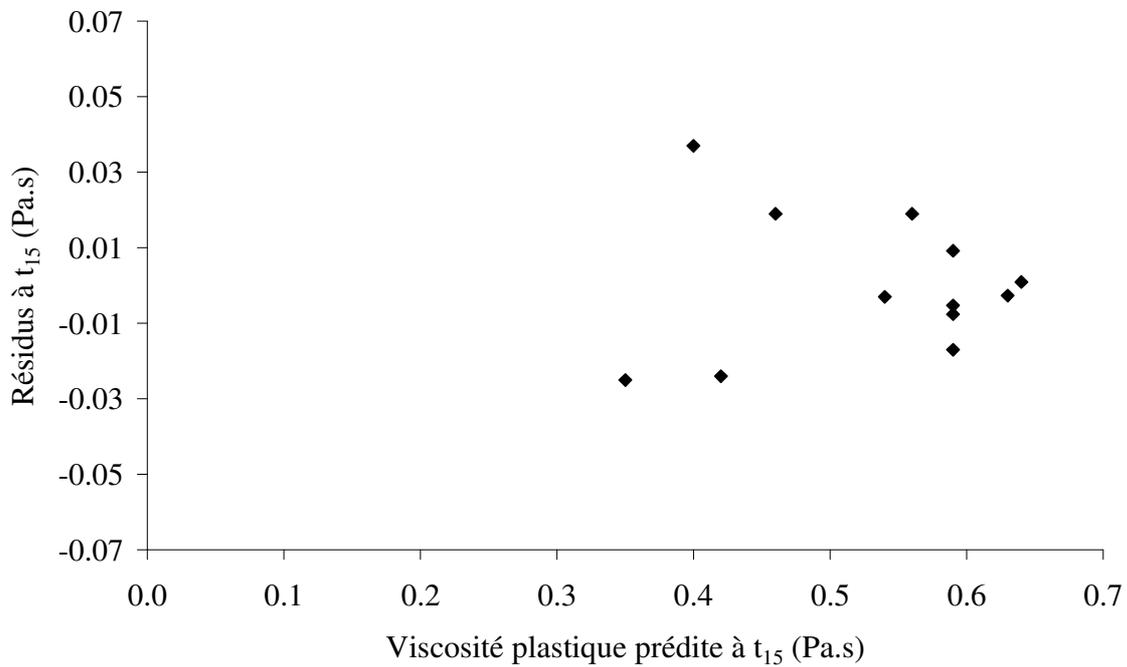


Figure B. 4: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 15 min (t₁₅)

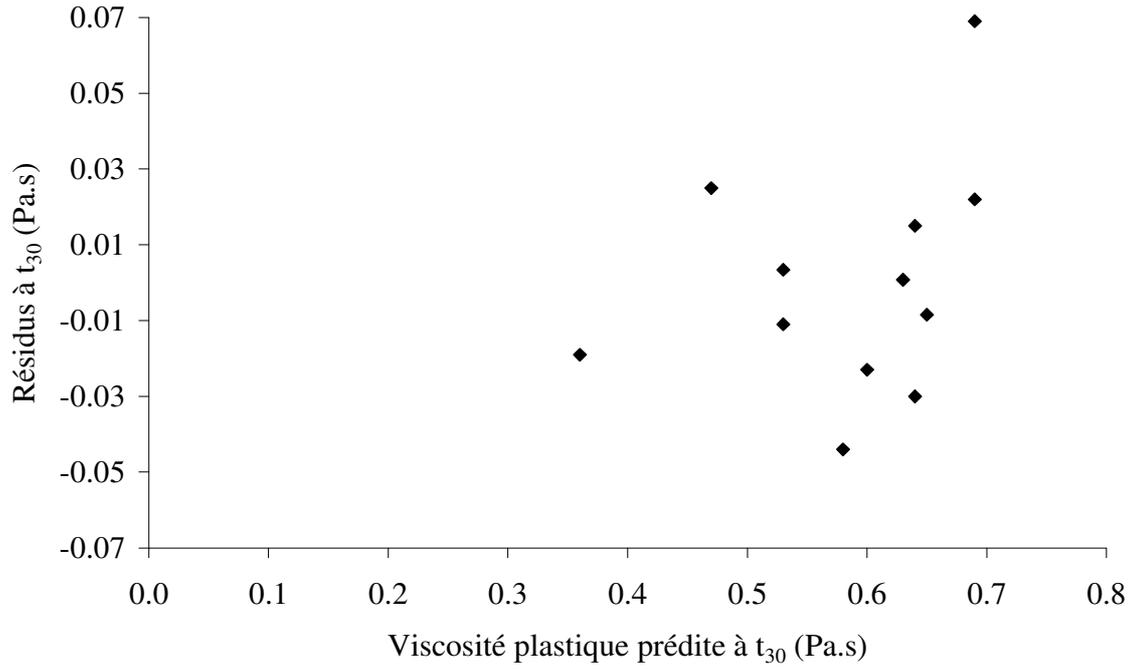


Figure B. 5: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 30 min (t_{30})

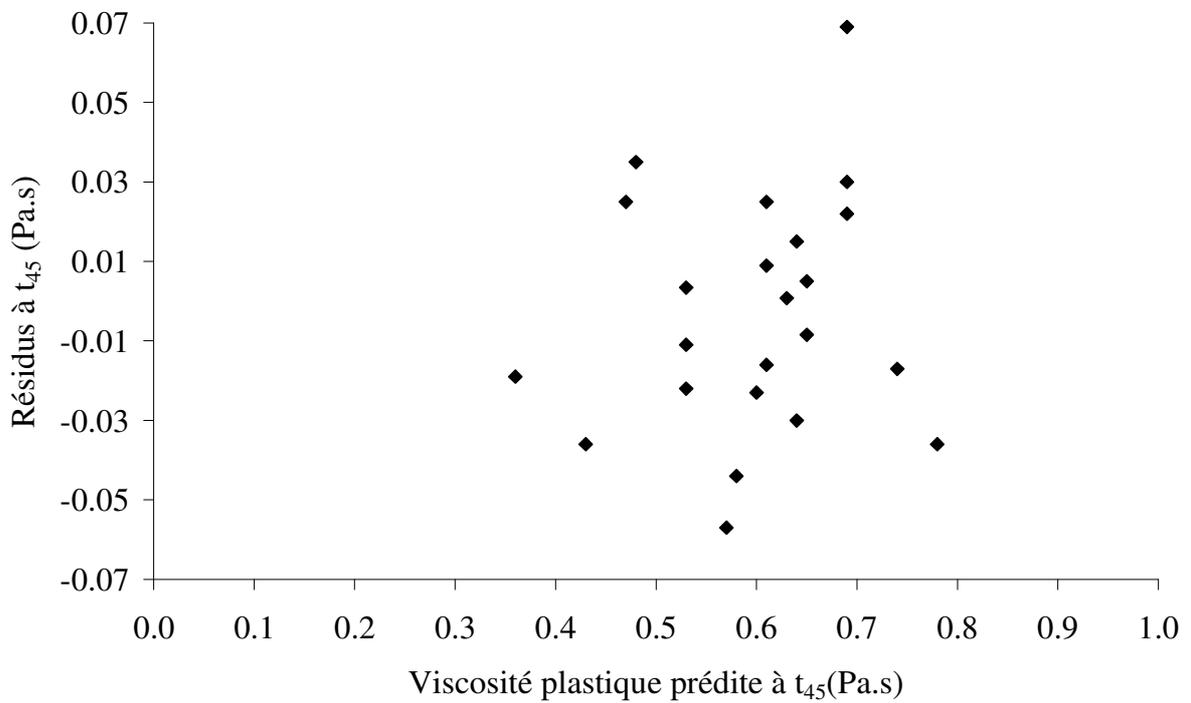


Figure B. 6: Distribution des résidus en fonction des valeurs de la viscosité plastique prédites à 45 min (t_{45})

Annexe C: Analyse de la variance et de distribution des
résidus de l'indice de thixotropie des pâtes de ciment
(protocole BML)

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s))	Modèle	5.325x10 ⁵	5	1.065x10 ⁵	9.52	0.0081
	Résidus	67105.81	6	11184.3		
	Erreur d'ajustement	12244.73	3	4081.58		
	Erreur pure	54861.1	3	18287.03	0.22	0.8752
	Total	5.996x10 ⁵	11			
Coefficient de corrélation R ²			\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
0.9			105.76	1301.1		

Tableau C. 1: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 15 min

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Modèle	1.478x10 ⁶	5	2.956x10 ⁵	5.64	0.0287
	Résidus	3.147x10 ⁵	6	52455.14		
	Erreur d'ajustement	2.91x10 ⁵	3	96989.64		
	Erreur pure	23761.94	3	7920.65	12.25	0.0344
	Total	2.143x10 ⁶	11			
Coefficient de corrélation R ²			\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
0.82			229.03	1935.66		

Tableau C. 2: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 45 min

	Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (DDL)	Carré moyen	F	Prob > F
Indice de thixotropie (J/m ³ .s)	Modèle	3.955x10 ⁶	5	7.91x10 ⁵	23.74	0.0007
	Résidus	1.999x10 ⁵	6	33317.94		
	Erreur d'ajustement	1.733x10 ⁵	3	57781.53		
	Erreur pure	26563	3	8854.34	6.53	0.0789
	Total	4.155x10 ⁶	11			
Coefficient de corrélation R ²			\sqrt{MSE}	Moyenne des réponses		
0.95			182.53	2037.02		

Tableau C. 3: Analyse de la variance pour les données de l'indice de thixotropie à 60 min

Indice de thixotropie (J/m ³ .s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	1301.1	51.56	
T	-91.7	40.32	0.0634
AV	222.5	40.32	0.0015
T ²	-43.73	51.59	0.4292
AV ²	78.3	51.59	0.18
AVxT	-158.7	52.88	0.024

Tableau C. 4: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 15 min

Indice de thixotropie (J/m ³ .s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	1831.8	111.7	
T	-168	87.32	0.1027
AV	388.3	87.32	0.0043
T ²	225	111.73	0.0905
AV ²	-44	111.73	0.7076
AVxT	81	114.52	0.5057

Tableau C. 5: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 45 min

Indice de thixotropie (J/m ³ .s)			
Facteur	Coefficient estimé	Erreur standard	Prob > t
Constante	1784	89	
T	-569	69.6	0.0002
AV	215.1	69.6	0.0214
T ²	566	89	0.0007
AV ²	-125	89	0.2102
AVxT	-34.6	91.3	0.7174

Tableau C. 6: Estimation des effets et des interactions de principaux paramètres statistiquement significatifs sur la réponse indice de thixotropie à 60 min

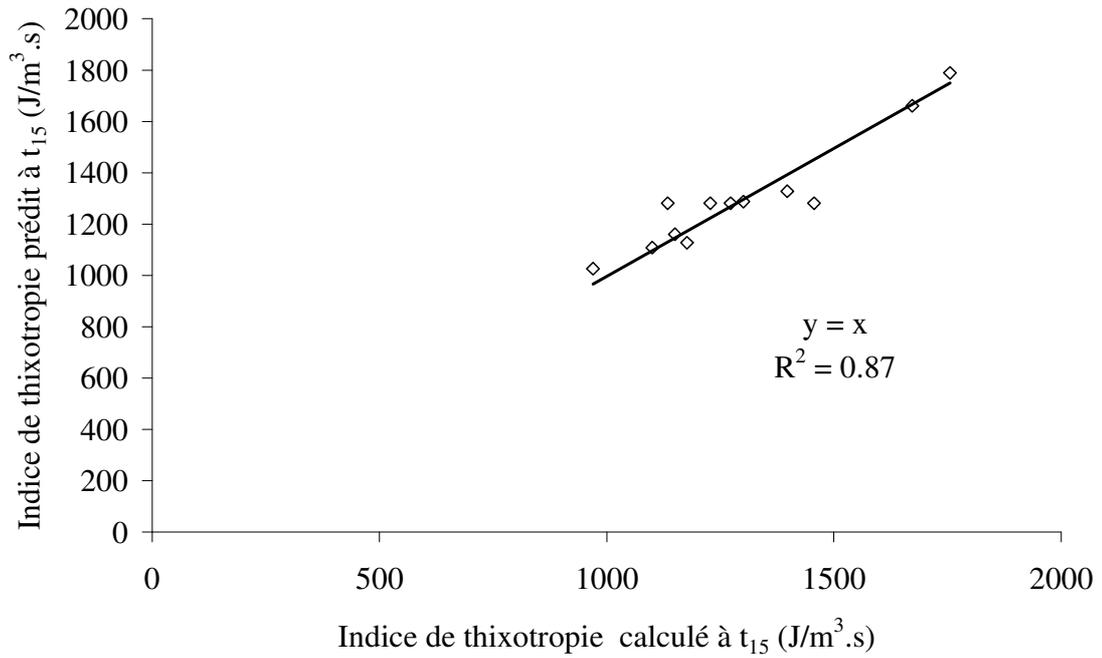


Figure C.1: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 15 min (t_{15})

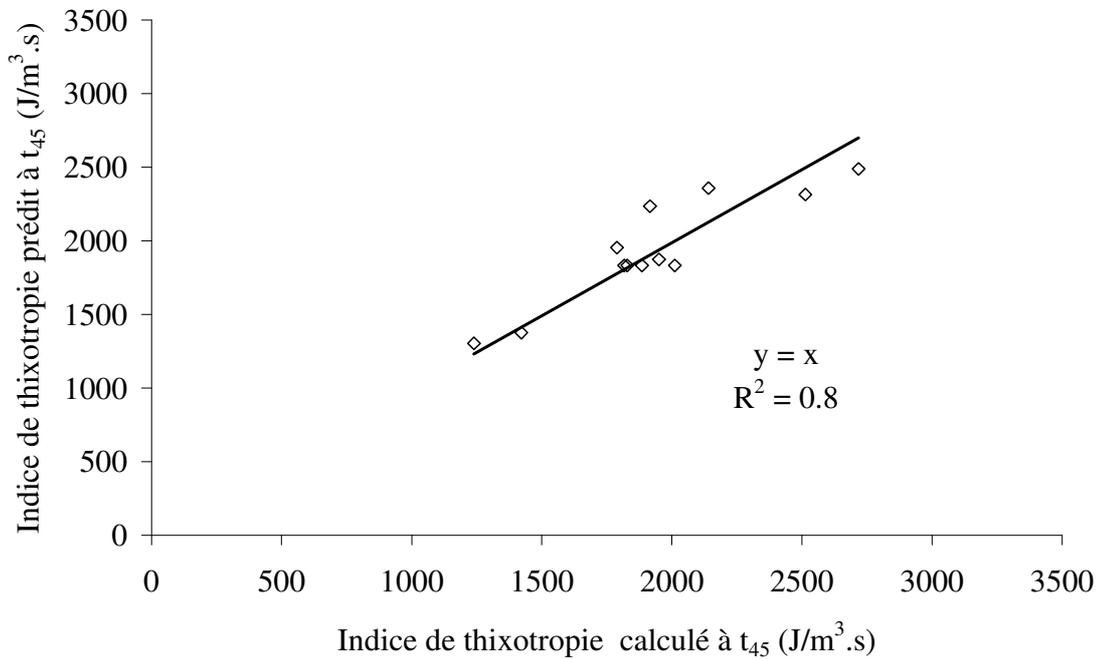


Figure C.2: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 45 min (t_{45})

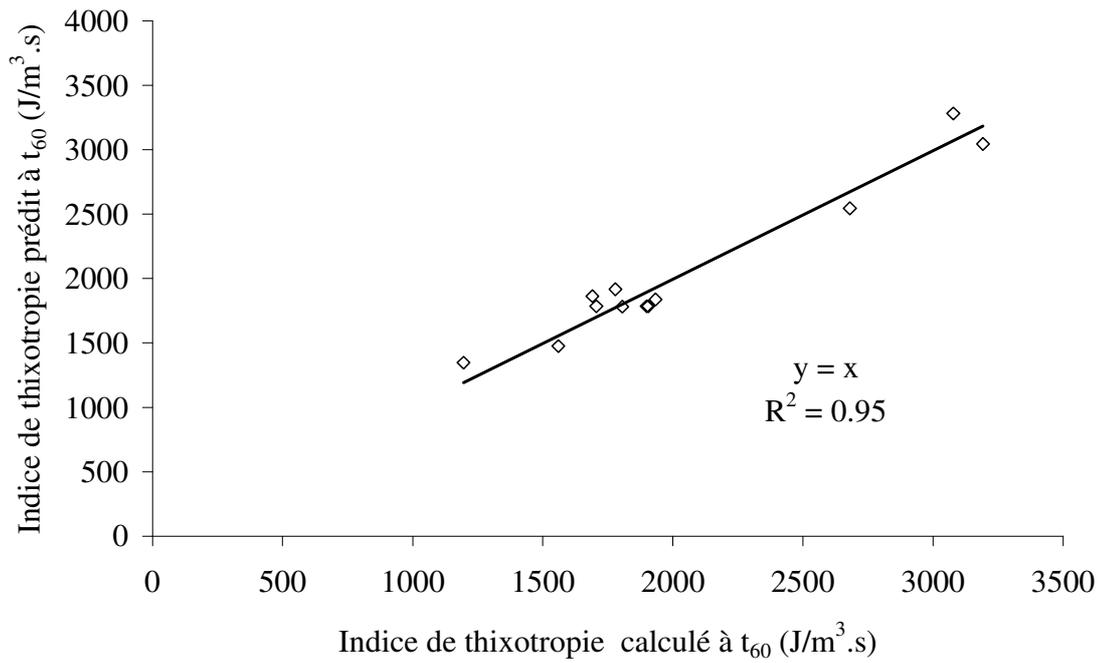


Figure C.3: Graphe d'adéquation entre les valeurs de l'indice de thixotropie mesurées et prédites à 60 min (t₆₀)

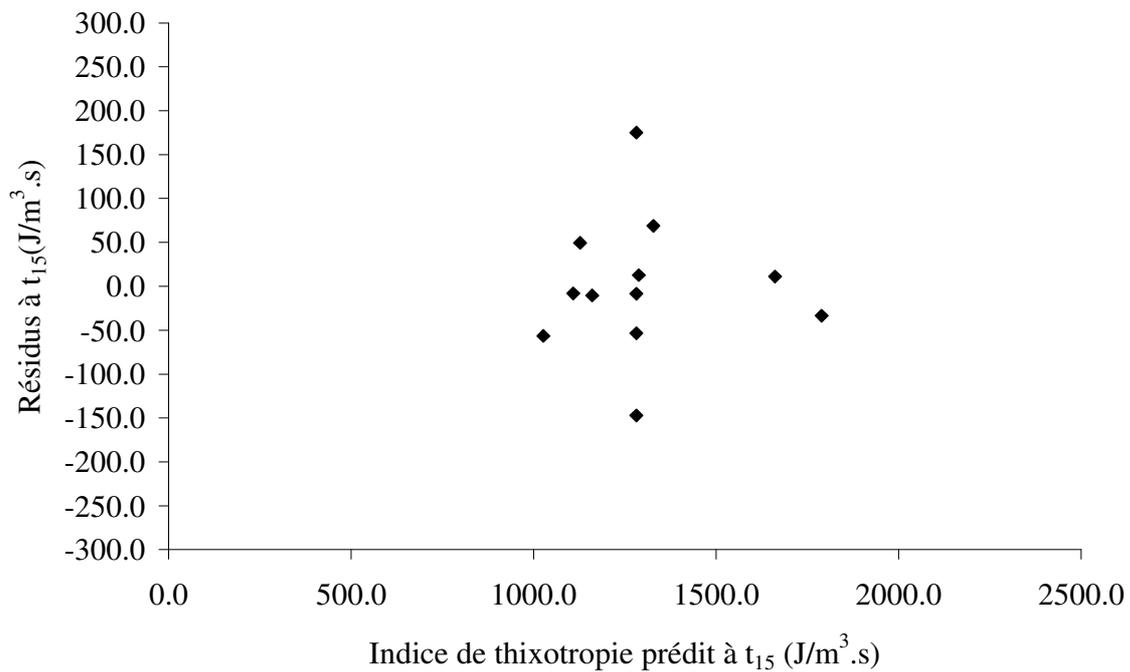


Figure C. 4: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 15 min (t₁₅)

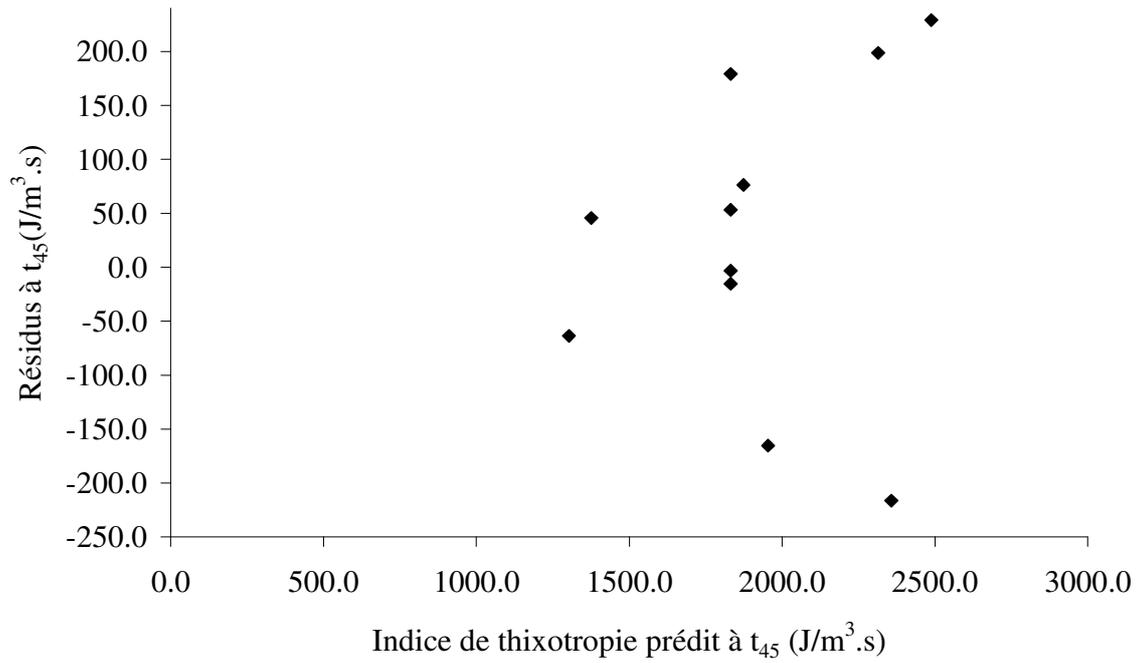


Figure C. 5: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 45 min (t_{45})

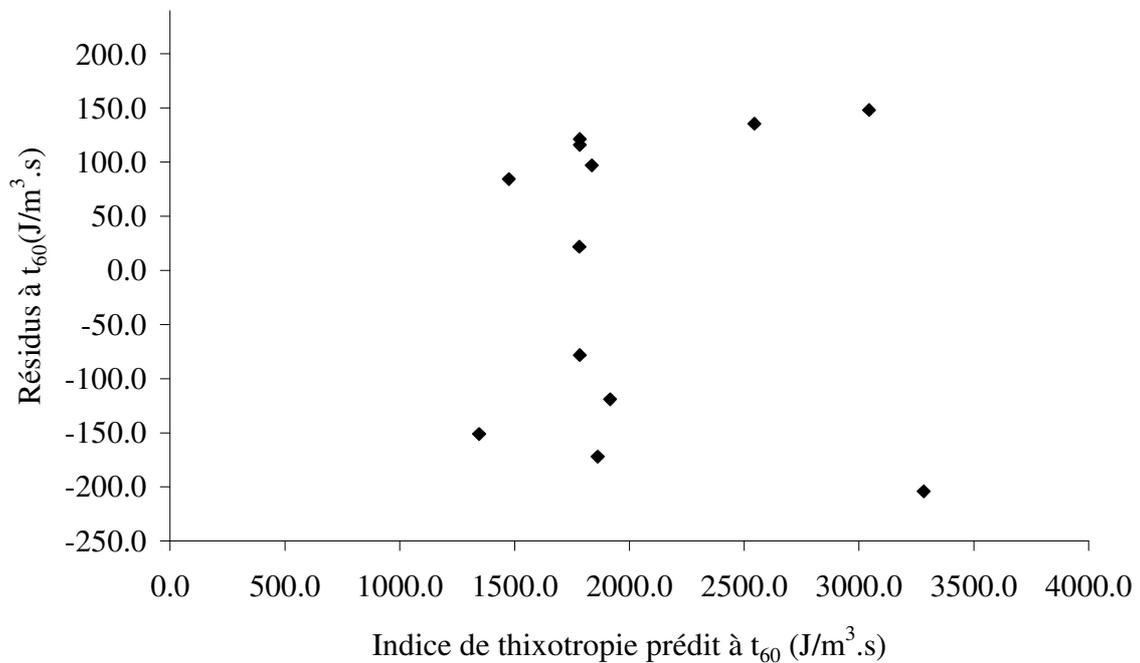


Figure C. 6: Distribution des résidus en fonction des valeurs de l'indice de thixotropie prédites à 60 min (t_{60})

Annexe D: Caractéristiques des matériaux utilisés

Fiche produit

Mise à jour du : 07/02/2005

En cours d'admission |-----|
 | () Oui |
 | (*) Non |
() Arrêt temporaire

Désignation : Ciment Portland
 Fabriqué à LUMBRES (62)

Fiche certification à utiliser :		14 - CEM I 52,5 N (du 01/03/2002)	
Marque	Norme	Désignation selon la norme	Date de certification
CE	EN 197-1	CEM I 52,5 N	01/06/2001
CE+NF		N° de certificat : 0049-CPD-270 1 CEM I 52,5 N CE CP2 NF	05/02/1998
CE+BENOR		CEM I 52,5 N CE HES BENOR	13/09/2000
			N° de certificat : 04/33/239/1
			Caractéristiques complémentaires
NF	NF P15-318	Ciments à teneur en sulfures limitée pour béton précontraint	CP2
BENOR	NBN B12-110	Ciment Portland à haute résistance initiale	HES

Disponibilité	25 kg, Vrac
du	
conditionnement	

Composition déclarée (%)

Clinker	97			Régulateur de prise
Ciment Portland		Gypse	5,5	
Laitier de		Anhydrite		
haut-fourneau				
Filler		Sulfate		
pouzzolanique		synthétique		
Pouzzolanes		Sulfate de 5,5		
naturelles		calcium		
Cendres volantes				Additif
siliceuses				
Cendres volantes		Agent de	CEMAX 351	0,03
calciques		mouture		
Calcaires		Sulfate	0,2	
		ferreux		
Constituants	3			
secondaires				

Caractérisation Mécanique

Résistances à la compression (en MPa) à l'échéance de

1	24	2	35	7	28	62		
jour		jours		jours	jours			

Caractérisation Physique

	Sur		Sur pâte		Sur
	poudre		pure		mortier
Masse	3,10	Besoin en	29	Chal. d'hydr. à	
volumique (en		eau (en %)		12h (en J/g)	
g/cm					
(superscript:					
3))					
Refus au tamis	0,0	Stabilité	0,5	Chal. d'hydr. à	
200µm (en %)		(en mm)		41h (en J/g)	
Surface	4100	Début de	150		
massique (en		prise (en			
cm		min)			
(superscript:2)/g)					

Indice de clarté		65,0	Fin de prise (en min)		220				
-----+-----+---- Caractérisation Chimique									
PAF	Ins	SiO	Al	Fe	CaO	MgO	SO		
		(subscript: 2)	(subscript: 2)O	(subscript: 2)O			(subscript: 3)		
			(subscript: 3)	(subscript: 3)					
1,8	0,5	20,4	(subscript: 5,0)	(subscript: 3,2)	63,8	0,9	3,1		
K	Na	S	Cl	CO	CaO	Na	Na		
(subscript: 2)O	(subscript: 2)O	(superscript: --)	(superscript: -)	(subscript: 2)	(subscript: libre)	(subscript: 2)O	(subscript: 2)O		
0,79	0,24	0,01	0,05	1,1	1,0	0,76	0,76		
Composition potentielle du clinker		C3S	58	C2S	15	C3A	8	C4AF	11



Tél : 03.21.99.67.00
Fax : 03.21.99.67.10

S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS

62250 FERQUES
R.C. CALAIS B 641 760 660 - APE 142A

Fiche Technique Produit

FILLER CM120 (FS9212)

Référence normative	CE	NF P 18-508
Nature Pétrographique	Calcaire viséen dur compact	
Utilisation	Additions calcaires	

Spécifications contractuelles :

	0,500	0,250	0,125	0,063	H2O	MBF
Tamis (mm)	500 μ	250 μ	125 μ	63 μ		
Vss				97.0	1.00	10.00
Vsl	100.0	99.0	96.0	87.0		
Vss + U				100.0	4.00	12.00
Vsl - U	97.0	96.0	93.0	84.0		
Sr max						

Résultats :

Granularité et propreté : Période du 07/09/03 au 07/09/04 (12 mois)

Autres caractéristiques : Période du 07/09/03 au 07/09/04 (12 mois)

	0,500	0,250	0,125	0,063	H2O	MBF
Tamis (mm)	500 μ	250 μ	125 μ	63 μ		
max				96.1	0.63	1.64
XR-1,25 Sr				94.6	0.43	
moyenne Xf	100.0	99.9	98.8	91.8	0.29	1.16
Xf - 1,25 Sr	100.0	99.8	98.0	89.0		
min	100.0	99.5	97.8	87.9		
Ecart type Sr	0.00	0.09	0.66	2.23	0.112	
nb. valeurs	48	48	48	48	48	2

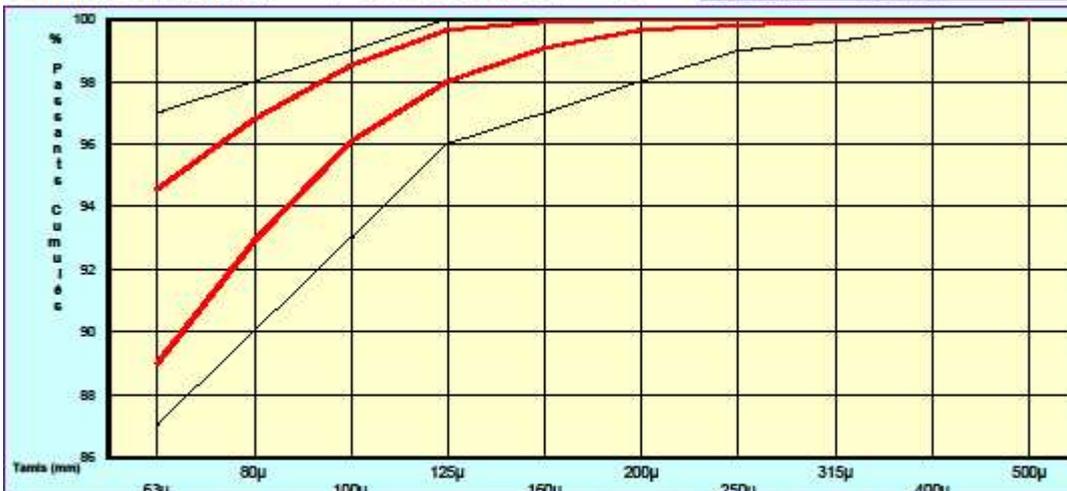
Autres Caractéristiques	Valeur	Demier Essai
Carbonates	97,57	12/07/04
CaCO3	94,22	12/07/04
S	0,02%	12/07/04
Cl-	0,003%	15/12/03
SO3	0,08%	15/12/03
Blaine	362m2/kg	04/12/03

Indice d'activité: 0,86
Matières organiques: 0,02%

Date et visa du responsable laboratoire

08/09/04
Fiche n° : 494

Fuseaux de régularité et de fabrication :



Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité



Tél : 03.21.99.67.00
Fax : 03.21.99.67.10

S.A.S. CARRIÈRES DU BOULONNAIS

62250 FERQUES
R.C. CALAIS B 541 750 530 - APE 142A

Fiche Technique Produit

SABLE lavé 0/4 mm à 7 % de fines (SL0704)

Référence normative



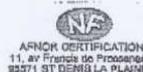
XP P 18-545, Article 10

Nature Pétrographique

Code : A

Utilisation

Calcaire viséen dur compact
Granulats pour bétons hydrauliques



Spécifications contractuelles :

	2D	1.4D	D	1	0,25	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	1	0,250	0,063		
Vss			99,0	64,0	37,0	10,0	3,15	1,50
Vsi	100,0	95,0	89,0	50,0	23,0	4,0	2,55	
Vss + U			100,0	68,0	41,0	12,0	3,30	2,00
Vsi - U		94,0	87,0	46,0	19,0	2,0	2,40	
Sf max				4,24	4,24		0,182	

Résultats :

Granularité et propreté : Période du 14/03/05 au 14/09/05 (6 mois)

Autres caractéristiques : Période du 14/03/05 au 14/09/05 (6 mois)

	2D	1.4D	D	1	0,25	f	FM	MB
Tamis (mm)	8	5,6	4	1	0,250	0,063		
max			99,0	64,9	39,1	10,7	2,94	0,35
Xf = 7,25 Sf			95,5	62,7	36,2	9,4	2,87	0,29
moyenne Xf	100,0	100,0	95,6	59,4	32,7	7,6	2,73	0,24
Xf = 1,25 Sf	100,0	99,9	94,7	56,1	29,2	5,8	2,59	
min	100,0	98,5	93,7	54,1	26,9	4,2	2,49	
Ecart type Sf	0,00	0,09	0,76	2,60	2,81	1,45	0,115	0,037
nb valeurs	47	47	47	47	47	47	47	47

Autres Caractéristiques	Valeur	Dernier Essai
WA24	0,6 %	08/07/05
S total	0,06 %	09/09/05
Cl-	0,0003%	01/07/05
Na2O équ.	10,7 mg/kg	01/07/05
MVR	2,66 t/m ³	08/07/05

Polluants organiques : test négatif.

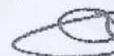
Impuretés prohibées : néant.

Alcali-réaction : NR.

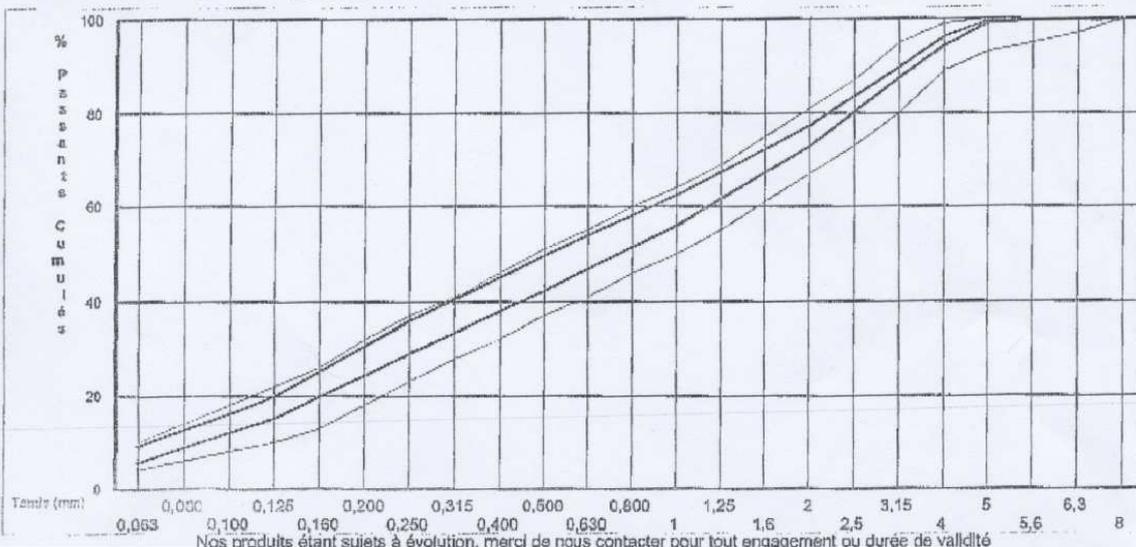
Date et visa du responsable laboratoire

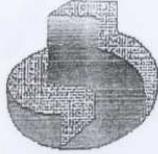
29/09/05

Fiche n° : 563



Fuseaux de régularité et de fabrication :





Tél : 03.21.99.67.00
Fax : 03.21.99.67.10

S.A.S. CARRIERES DU BOULONNAIS

62250 FERQUES
R.C. CALAIS B 541 750 550 - APE 142A

Fiche Technique Produit

GRAVILLON lavé 4/12 mm (GL0412)



XP P 18-545, Article 10

Code : A



Référence normative

Nature Pétrographique

Utilisation

Calcaire viséen dur compact

Granulats pour bétons hydrauliques

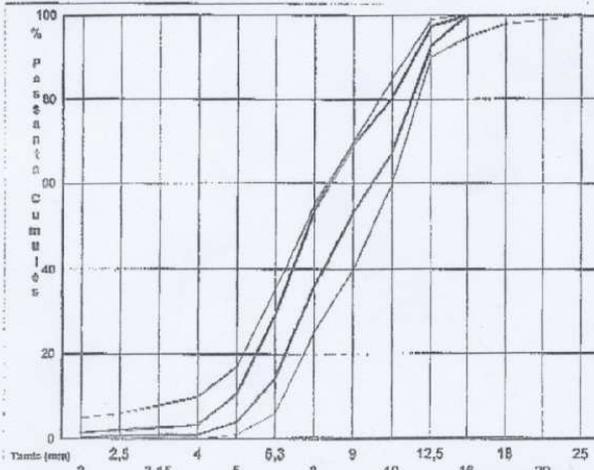
Spécifications contractuelles :

	2D	1.4D	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2			
Vss			99.0	70.0	10.0	5.0	4.00	20	30
Vsl	100.0	98.0	90.0	40.0					
Vss + U			100.0	76.0	15.0	6.0	4.30	24	33
Vsl + U		97.0	85.0	34.0					
Sf max				9.09					

Résultats : Granularité et propreté : Période du 30/06/04 au 30/12/04 (6 mois)
Autres caractéristiques : Période du 30/12/03 au 30/12/04 (12 mois)

	2D	1.4D	D	D/1.4	d	d/2	f	FI	LA
Tamis (mm)	25	18	12,5	9	4	2			
maxi			99.4	74.8	5.2	2.7	1.29	15	25
Xf-1,25 Sf			97.4	69.3	3.4	1.4	0.70		23.8
moyenne Xf	100.0	90.0	95.1	61.2	2.1	0.9	0.42	12.2	22.6
Xf - 1,25 Sf	100.0	100.0	92.9	53.1					
mini	100.0	100.0	91.3	45.8					
Ecart type Sf	0.00	0.00	1.79	6.46	1.01	0.43	0.224		1.09
nb. valeurs	42	42	42	42	42	42	42	6	16

Fuseaux de régularité et de fabrication :



Autres Caractéristiques

	Valeur	Dernier Essai
WA24	0.74 %	10/08/04
S total	0.02%	22/04/04
Na2O équ.	4.7 mg/kg	30/04/04
MBF	1.00 g/kg	09/12/04
Cl-	0.0004 %	21/04/04
MVR	2.66 t/m3	10/08/04

Sensibilité au gel-dégel: GA.
Boulettes d'argile : néant
Alcali-réaction : NR.
Impuretés prohibées : néant.

Date et visa du responsable laboratoire

06/01/05

Fiche n° : 527

Nos produits étant sujets à évolution, merci de nous contacter pour tout engagement ou durée de validité



Axim
Italcementi Group

Adresse Etablissement
Usine Ciments Calcia
F-78931 Guerville cedex

Tél : + 33 1 30 98 36 36
Fax : + 33 1 34 77 13 51
Site Internet : <http://www.axim.fr>



Cimfluid 231

Superplastifiant / Haut réducteur d'eau

Le **Cimfluid 231** est un adjuvant *non chloré*, à base de polynaphtalènes sulfonés, appartenant à la famille des superplastifiants / hauts réducteurs d'eau.

Il est conforme à la norme EN 934-2. De par son action dispersante sur les éléments fins des bétons et des mortiers, le **Cimfluid 231** permet leur fluidification.

Son incorporation aux bétons permet d'obtenir, sans ségrégation, une très forte réduction d'eau qui entraîne une nette amélioration de la compacité du béton.

CARACTERISTIQUES

- Liquide brun foncé
- Masse volumique à 20°C : 1,150 kg/dm³ ± 0,030
- pH : 9,0 ± 1,0
- Extrait sec : 32,0 % ± 1,6 %
- Na₂O_{équivalent} ≤ 5,3 %
- Cl⁻ : < 0,10 %
- Température de congélation : - 4°C environ.

MODE D'EMPLOI

L'effet optimal du **Cimfluid 231** sera obtenu en l'incorporant dans le béton après un prémalaxage.

Dans le cas du transport par camion toupie, il est possible d'introduire le **Cimfluid 231** à l'arrivée sur chantier. Un temps minimum de rotation de la toupie à vitesse maximale doit être respecté.

Pour les bétons à hautes performances, on introduit une partie (1/3) du **Cimfluid 231** dans l'eau de gâchage à la centrale, comme un réducteur d'eau, et l'autre partie (2/3) en fin de malaxage ou sur le chantier, comme un fluidifiant, dans la toupie.

Les dosages sont obligatoirement à définir par des essais d'étude.



DOMAINE D'UTILISATION

Le **Cimfluid 231** est adapté aux marchés suivants :

- BPE, notamment pour les bétons pompés, les bétons à hautes performances, les bétons fluides...
- Préfabrication. L'effet haut réducteur d'eau permet d'optimiser les cycles d'étuvage.
- Sols industriels et chapes. Il favorise leur mise en oeuvre.

Le **Cimfluid 231** bénéficie d'un certificat lui permettant d'être utilisé dans les bétons entrant en contact avec l'eau destinée à la consommation humaine.

ESSAIS DE NORMALISATION

Essais selon la norme EN 934-2, réalisés sur un CPA CEM I 42,5 R :

Haut réducteur d'eau :

dosage = 1,3 %

Dosage	Eau en L/m ³	Réduction d'eau en %	Résistances en MPa	
			1 jour	28 jours
Témoin	193	/	14,4	38,6
Cimfluid 231 à 1,3%	163	15	20,2	46,6

Essai à affaissement constant

DOSAGE

Selon l'effet désiré de 0,6 à 3 kg par 100 kg de ciment.

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Sans danger. Rincer à l'eau en cas de projections.

CONDITIONNEMENT

- Vrac
- Cubitainer de 1 000 litres.
- Fûts de 200 litres.

STOCKAGE - CONSERVATION

- Le **Cimfluid 231** supporte plusieurs cycles gel-dégel sans dommage, mais doit être entièrement décongelé et réhomogénéisé avant son utilisation. Il est recommandé de le stocker dans un local mis hors gel, à l'abri du soleil et des fortes chaleurs.
- Date de péremption : 1 an à compter de sa date de fabrication.

AVRIL 2005

Les renseignements figurant sur nos fiches techniques, sont donnés à titre indicatif. Ils correspondent aux résultats des essais effectués sur nos produits, mais ne sauraient avoir un caractère universel. Ces renseignements ne peuvent en aucun cas être considérés comme une garantie pour l'utilisateur, ni engager notre responsabilité. Seuls des essais préalables peuvent permettre de définir exactement, dans chaque cas, les conditions d'utilisation.



Axim
Italcementi Group

Adresse Etablissement
Usine Ciments Calcia
F-78931 Guerville cedex

Tél : + 33 1 30 98 36 36
Fax : + 33 1 34 77 13 51
Site Internet : <http://www.axim.fr>



Collaxim L4

Agent de Cohésion

Le **Collaxim L4** est une suspension de polysaccharide dans de l'huile végétale. Cet adjuvant modifie le comportement rhéologique des mortiers et bétons autonivelants et autoplaçants en leur conférant un caractère rhéofluidifiant.

Par conséquent, l'incorporation du **Collaxim L4** permet d'obtenir :

- une grande résistance au ressuage et à la ségrégation du béton au repos,
- une facilité de mise en place du béton en écoulement.

La formulation innovante du **Collaxim L4** permet :

- une facilité d'emploi en centrale grâce à sa forme liquide,
 - une grande efficacité à faible dosage,
- et ce, sans retarder la prise du ciment aux dosages recommandés.

CARACTERISTIQUES

- Liquide beige
- Masse volumique à 20°C :
0,93 kg/dm³ ± 0,030
- pH : 9,5 ± 1,0
- Ne contient pas d'eau.

MODE D'EMPLOI

Le **Collaxim L4** peut être introduit dans l'eau de gâchage ou en fin de malaxage.

DOSAGE

Selon l'effet désiré de 0,1 à 0,5 kg par 100 kg de ciment. Le dosage, adapté à chaque cas, devra être défini par des essais d'étude et de convenue.

DOMAINES D'UTILISATION

Le **Collaxim L4** est indispensable lors de la formulation de mortiers ou de bétons autonivelants et autoplaçants. Les performances du **Collaxim L4** peuvent être très différentes selon les bétons. Pour en obtenir le rendement optimal nous consulter pour :

- la composition du béton,
- les dosages à définir en fonction des besoins.

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Le **Collaxim L4** est un produit légèrement irritant pour les yeux. En cas de contact avec les yeux, rincer abondamment à l'eau et consulter un spécialiste.



extrait sec

CONDITIONNEMENT

- Fûts de 200 litres.
- Tonnelets de 30 et 60 litres.

STOCKAGE-CONSERVATION

- Il est indispensable de stocker ce produit dans un local mis hors gel, à l'abri du soleil et des fortes chaleurs.
- Date de péremption : 1 an à compter de sa date de fabrication.

MARS 2004

Les renseignements figurant sur nos fiches techniques, sont donnés à titre indicatif. Ils correspondent aux résultats des essais effectués sur nos produits, mais ne sauraient avoir un caractère universel. Ces renseignements ne peuvent en aucun cas être considérés comme une garantie pour l'utilisateur, ni engager notre responsabilité. Seuls des essais préalables peuvent permettre de définir exactement, dans chaque cas, les conditions d'utilisation.



Axim
Italcementi Group

Adresse Etablissement
Usine Ciments Calcia
F-78931 Guerville cedex

Tél : + 33 1 30 98 36 36
Fax : + 33 1 34 77 13 51
Site Internet : <http://www.axim.fr>

Collaxim FF

Agent de Cohésion

Le **Collaxim FF** est un agent de cohésion puissant **qui est utilisé comme ajout dans les bétons conformément à l'EN 206-1.**

Le **Collaxim FF** est destiné à la formulation des bétons et mortiers autoplaçants et autonivelants, pour le Béton Prêt à l'Emploi comme pour la Préfabrication.

Il permet l'obtention de béton robuste face au risque de ressuage et de ségrégation au repos et facilite la mise en place du béton en mouvement.

La formulation innovante du **Collaxim FF** permet :

- une utilisation facile en centrale grâce à sa forme liquide,
- une grande efficacité à **très faible dosage**.

Cet adjuvant convient également pour couler du béton sous l'eau. Il empêche ainsi le béton d'être délavé grâce à l'amélioration de sa cohésion.

Enfin, le **Collaxim FF** peut être utilisé pour éviter le ressuage lorsque le sable utilisé dans le béton est pauvre en éléments fins (< 200µm).

CARACTERISTIQUES

- Liquide de couleur beige
- Masse volumique à 20°C :
1,170 kg/dm³ ± 0,030
- pH : 9,5 ± 1,0
- Extrait sec : 36% ± 1,8 %
- Na₂O_{équivalent} ≤ 5,3 %
- Cl⁻ : < 0,10 %
- Température de congélation :
- 4°C environ.
- Viscosité à 20°C : ≈ 220 cPs
- Viscosité à 5°C : ≈ 240 cPs

DOMAINES D'UTILISATION

Le **Collaxim FF** est recommandé lors de la formulation de mortiers ou de bétons autonivelants et autoplaçants. Les performances du **Collaxim FF** peuvent être très différentes selon les bétons. Pour en obtenir le rendement optimal nous consulter pour :

- la composition du béton,
- les dosages à définir en fonction des besoins.



MODE D'EMPLOI

Le **Collaxim FF** peut être introduit dans l'eau de gâchage ou en différé.

DOSAGE

Selon l'effet désiré de 0,02 à 1,0 kg par 100 kg de ciment.

Néanmoins, le dosage, adapté à chaque cas, devra être défini par des essais d'étude et de conformance.

PRECAUTIONS D'EMPLOI

- Il est indispensable de stocker ce produit dans un local mis hors gel, à l'abri du soleil et des fortes chaleurs.

SECURITE

- En cas de contact avec les yeux, rincer abondamment à l'eau et consulter un spécialiste.
- Il est conseillé d'utiliser des lunettes et des gants lors de la manipulation du produit.
- Dans tous les cas se reporter à la fiche de sécurité de ce produit.

CONDITIONNEMENT

- Cubitainers de 1000 litres.
- Fûts de 200 litres,
- Tonnelets de 30 litres.

DUREE DE VIE

- Date de péremption : 6 mois à compter de sa date de fabrication.

Retrouvez la fiche technique et la fiche de sécurité de ce produit sur notre site Internet :
<http://www.axim.fr>

JANVIER 2007

Les renseignements figurant sur nos fiches techniques, sont donnés à titre indicatif. Ils correspondent aux résultats des essais effectués sur nos produits, mais ne sauraient avoir un caractère universel. Ces renseignements ne peuvent en aucun cas être considérés comme une garantie pour l'utilisateur, ni engager notre responsabilité. Seuls des essais préalables peuvent permettre de définir exactement, dans chaque cas, les conditions d'utilisation.