

Comportement thixotropique des pâtes de bétons auto-plaçants

Trung Hieu Phan

LMT – Ecole Normale Supérieure de Cachan – 61 av. du Président Wilson – 94235
Cachan Cedex

RESUME. La thixotropie correspond à l'un des comportements rhéologiques plus ou moins bien définis depuis longtemps, mais qui, difficile à appréhender, était resté relativement à l'écart des courants de recherche les plus populaires au sein des laboratoires universitaires. Particulièrement, la thixotropie de la pâte de ciment est un domaine mal compris, mais assez important dans son application sur le chantier. Les mécanismes physiques gouvernés sont encore mal identifiés. Une compréhension des mécanismes qui causent la complexité de ce comportement rhéologique à l'échelle mésoscopique est essentielle et il est aussi important de la contrôler dans les processus industriels dans lesquels les matériaux de construction sont impliqués. Dans cette étude, on propose une méthode mieux adaptée à l'étude de la thixotropie. Ensuite, on montre le rôle de l'agent de viscosité dans la stabilité et la robustesse de la pâte de ciment.

MOTS-CLÉS : Thixotropie, Robustesse, Agent de viscosité, Bétons auto-plaçant.

ABSTRACT. Thixotropy corresponds to the one of rheological behaviors more or less well defined for a long time, but which, difficult to apprehend, had remained relatively outside the most popular currents of research within the university laboratories. Particularly, the thixotropy of the cement paste is a field badly understood, but rather significant in its application on the building site. The controlled physical mechanisms are still badly identified. A comprehension of the mechanisms which cause the complexity of this rheological behaviour at a mesoscopic scale is essential and it is also important to control it in industrial process in which building materials are implied. In this study, we propose a method better adapted to the thixotropy study. Then, we show the role of the agent of viscosity for the stability and robustness of the cement paste.

KEYWORDS : Thixotropy behaviour, Robustness, Viscosity agent, Self compacting concrete.

1. INTRODUCTION

La thixotropie étant un comportement dépendant du cisaillement et du temps, il est souhaitable de maintenir l'un des deux facteurs constant (le cisaillement) et d'observer l'évolution de la structure en fonction du temps. Pour caractériser la thixotropie, plusieurs méthodes ont été utilisées. La thixotropie peut être caractérisée de manière simple par un indice. Pour mesurer l'indice de thixotropie on se place à gradient de vitesse constant et on mesure la diminution de viscosité entre le temps 0 et le temps T. Il s'agit d'une grandeur sans dimension. Plus l'indice est élevé, plus le caractère thixotrope est marqué. Une autre façon d'évaluer la thixotropie est la mesure de l'aire comprise entre les courbes d'écoulement montantes et descendantes d'un rhéogramme, mais c'est une mesure très arbitraire. Cette surface dépend en effet non seulement du volume de l'échantillon, de la gamme de gradient de vitesse couverte, mais aussi du temps mis à couvrir cette gamme. Par ailleurs, elle ne donne aucune information sur la reprise de la structure thixotrope (Jacques Bouton, 1996). C'est Bouton qui a associé les différentes méthodes avec un enchaînement automatique, comme la mesure à vitesse imposée, contrainte imposée, l'essai de fluage pour préciser la structure initiale du matériau. La courbe d'écoulement obtenue par incrémentation progressive de la contrainte permet une bonne mesure du seuil d'écoulement. La boucle d'hystérésis obtenue entre les courbes d'écoulement à vitesse de

déformation imposée croissante et décroissante caractérise la déstructuration thixotrope. L'essai dynamique en oscillation forcée en fonction du temps, sous fréquence constante et faible amplitude de déformation caractérise la restructuration (J. Bouton *et al.*, 1996).

Aicha F. Ghezal et Kamal H. Khayat (Aicha *et al.*, 1996) ont réalisé des mesures de thixotropie en examinant le comportement de la contrainte de cisaillement en fonction du temps à un taux de cisaillement constant. Cette méthode est apparemment adaptée à l'interprétation de l'effet de la condition d'écoulement de différente force entre les particules du système considéré.

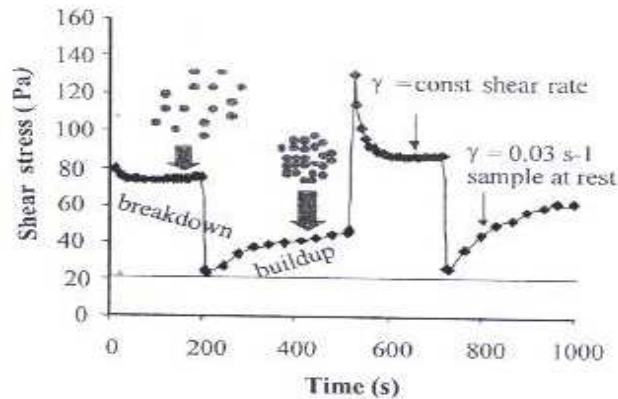


Figure 1 : Evolution de la force en fonction du déplacement de la pâte PO.

Mais on peut constater qu'il y a un inconvénient dans leur procédure. Ces auteurs ont mesuré la reprise de thixotropie en utilisant un faible gradient de vitesse constant ($0,03 \text{ s}^{-1}$), parce que la mesure de la viscosité nécessite un cisaillement, mais ce cisaillement va s'opposer à la reprise de la structure thixotrope, l'état du matériau n'est pas vraiment l'état de repos.

2. THIXOTROPIE EN MESURE OSCILLATION

2.1. METHODE DE MESURE

La reprise de thixotropie étant néanmoins une propriété souvent très importante, cela est possible grâce à la rhéométrie. Au lieu d'utiliser un écoulement de cisaillement permanent, très perturbateur, on utilisera pour la mesure de la reprise de structure, un balayage en fonction sinusoïdale de très faible amplitude. Dans cette étude, on va étudier l'évolution de la viscosité en fonction du temps en faisant une combinaison entre mesure de cisaillement à vitesse de déformation imposée et mesure d'oscillation (dynamique) à faibles fréquences, faible déformation pour être plus proche de l'état stationnaire de la pâte et mieux caractériser la reprise de thixotropie.

La méthodologie destinée à caractériser la capacité de reprise thixotrope se compose de 4 phases.

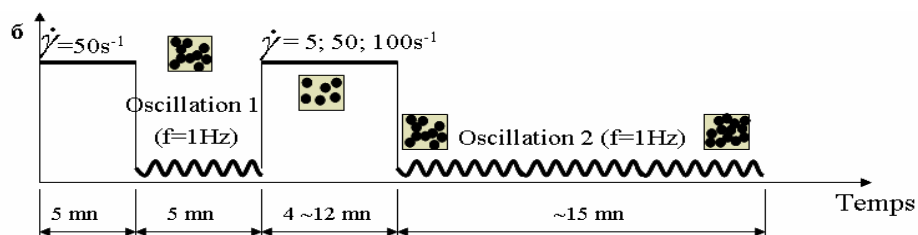


Figure 2 : Procédure pour caractériser le comportement thixotrope.

Phase 1: Précisaillement à gradient de vitesse de déformation imposé à 50 s^{-1} pour obtenir un matériau référence à l'état initial avec une première déstructuration sans grands floccs. Grâce à cette phase on a un bon départ de la pâte qui a été perturbée lors de la mise en place de l'échantillon. L'emploi de cette phase améliore la reproductibilité en provoquant un cisaillement de l'échantillon toujours identique lors de la mise en place de la géométrie de mesure.

Phase 2: Première oscillation à déformation imposée autour de 0,1 et avec des fréquences 1Hz et 10Hz pour obtenir un vrai état de repos de la pâte qui permet la génération de la structure. Cette phase va durer 5mn ou 10mn pour la première de reprise de la structure. On va regarder l'influence de fréquence sur l'état de repos de la pâte et en conséquence sur la caractérisation thixotropique de la pâte.

Phase 3: Défloculation pendant 4mn à différente vitesse de déformation ($\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$).

Phase 4: Deuxième oscillation à déformation imposée comme la phase 2 mais avec le temps plus long pour observer l'évolution de la viscosité de la pâte par rapport à la première oscillation.

Toutes mesures sont maintenues à une température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ avec le rhéomètre Stresstech. V3.3.

2.2. MATERIAUX

La pâte ordinaire est composée comme suit: Eau (500ml)+ ciment Portland (1000g) + Filler (330g). Pour obtenir la pâte BAP on ajoute un superplastifiant de type Glenium27 (20g) et un agent viscosant de type amidon dilué à 20 % d'extrait sec (10g). Le tableau 1 donne la composition des pâtes.

Ciment (g)	Fine (g)	Eau (ml)	SP (g)	AV (g)
1000	330	300	20	10

Tableau 1 : Formulation de la pâte (PAP).

2.3. RESULTATS ET INTERPRETES

2.3.1. Influence de l'hydratation sur la thixotropie

Pour étudier l'influence de l'hydratation sur la capacité de reprise de thixotropie de la pâte, on a réalisé des essais avec la pâte à to (après 15mn à partir du contact eau - grains de ciment), après 1h, 3h et 5h de repos. Le résultat est présenté sur la figure 3:

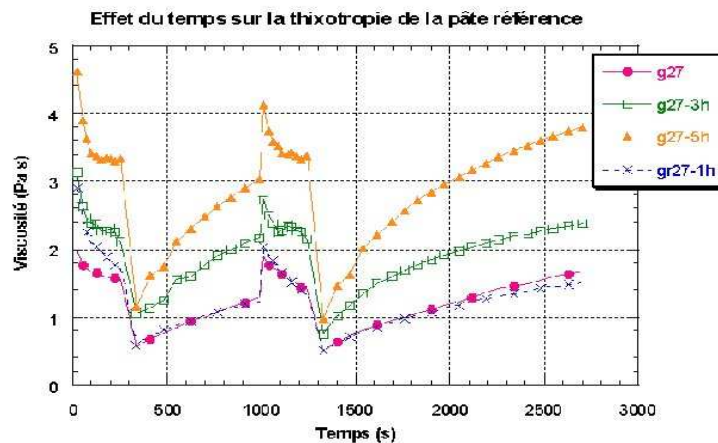


Figure 3 : Effet de l'hydratation sur la thixotropie.

D'abord, en comparant la partie oscillation 1 et 2, on constate que la pâte est bien thixotrope. Ensuite on se rend compte que la capacité de reprise de thixotropie de la pâte à t_0 est plus forte que celle de 1h. On peut expliquer ce phénomène par l'hydratation de la pâte. Au temps t_0 , la pâte est dans la première période d'hydratation, donc on a une formation de C-S-H et d'ettringite. La concentration de la phase solide augmente ce qui provoque l'augmentation de la viscosité. Par contre, la pâte après 1h de repos est dans la période dormante donc seul le phénomène de refloculation prédomine. Mais au bout de 3h et 5h, on constate que la viscosité de la pâte augmente d'une façon significative. Après un certain temps, on a une croissance importante des cristaux d'hydrates qui augmente la concentration des phases solides.

Alors, les raisons principales de l'augmentation de la viscosité de la pâte dans la deuxième partie de l'oscillation où les mécanismes physiques et chimiques gouvernent la reprise de la thixotropie doivent vraiment être étudiées. Un des raisons que l'on peut citer ici est le phénomène de refloculation des grains de ciment de la pâte par les forces électrostatiques et/ou par l'effet stérique en fonction de la couche d'adsorption des grains de ciment (M. Daoud *et al.* 1995) ou bien le phénomène de l'hydratation des grains de ciment qui augmente la concentration des phases solides de la pâte.

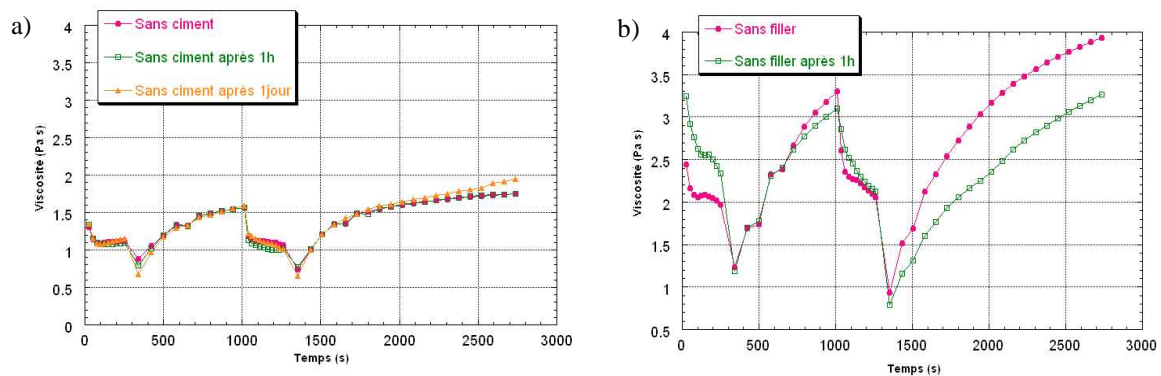


Figure 4 : a) thixotropie de la pâte filler ; b) thixotropie de la pâte ciment sans filler.

Le résultat de la thixotropie de la pâte de filler calcaire [en remplaçant toute la quantité de ciment par celle de filler (en masse volumique)] et de la pâte de ciment sans filler [en remplaçant toute la quantité de filler par celle de ciment (en masse volumique)] met en évidence l'influence de l'hydratation sur la capacité de reprise de thixotropie.

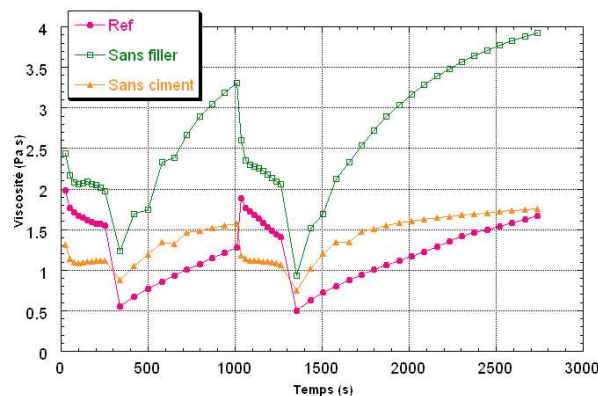


Figure 5 : Comparaison la thixotropie des pâtes en tenant compte de l'hydratation.

En absence d'hydratation, le comportement thixotropique de la pâte de filler est similaire à tous les temps de mesures (à to, après 1h ou même après 1 jour de repos) Dans ce cas seul le mécanisme de floculation gouverne la capacité de reprise de thixotropie. Il y a donc une augmentation de la viscosité au début mais ensuite la viscosité atteint l'état stationnaire. Par contre, sans filler et une grande quantité de ciment, la vitesse d'hydratation augmente. On voit une évolution assez importante de la viscosité de la pâte à to. Après 1h, l'hydratation est garantie, la courbe de reprise de la viscosité est plus faible par rapport l'autre.

En conclusion, pour la pâte de ciment, lorsqu'on parle de thixotropie et du mécanisme de reprise de thixotropie, hors de la capacité de refloculation des grains, et comme plusieurs auteurs l'ont rapporté sur des suspensions concentrées, il faut tenir compte de la capacité d'hydratation des grains de ciment

2.3.2. Influence du dosage des adjuvants sur la thixotropie

Dans la partie précédente, on a compris un peu les mécanismes de la capacité de reprise de la viscosité de la pâte à l'état de repos. Mais il existe encore des questions sur cette dernière. Il s'agit de la capacité d'adsorption des adjuvants sur les grains de ciment et les grains de filler ce qui va influencer pas mal la capacité de reprise de la viscosité ou la capacité de refloculation. Les macromolécules adsorbées de polymère vont développer des boucles et des queues au sein de la solution (M. Daoud *et al.*, 1995). Lorsque la quantité de polymère augmente, les boucles formées sur une surface peuvent atteindre une autre particule et s'y fixer réalisant un assemblage des deux particules. De proche en proche, un agrégat se forme et précipite: c'est la floculation par pontage. En présence d'un excès de polymère, chaque particule est entourée d'une couche saturée de polymère adsorbé. On a un phénomène de "répulsion stérique" avec deux effets : effet "osmotique" où les couches adsorbées se recouvrent, et effet de "restriction de volume". Ceci signifie que, pour une certaine quantité de polymère ajoutée à la suspension, une floculation est observée alors qu'un ajout complémentaire induit au contraire une stabilisation du système.

Les cinq pâtes avec différents dosages en superplastifiant ont été étudiées dans l'essai de thixotropie oscillatoire pour considérer l'influence du superplastifiant sur la capacité de reprise de thixotropie. Ce sont: PAP-40 (1,2g SP/100g ciment), PAP-20 (1,6g Sp/100g ciment), PAP ref (2g Sp/100g ciment), PAP+20 (2,4g Sp/100g ciment), PAP+40 (2,8g Sp/100g ciment). De la même façon, nous formulons 5 pâtes supplémentaires en changeant uniquement le dosage en AV, soit : PAP-40av (0,6g Av/100g ciment), PAP-20av (0,8g Av/100g ciment), PAP+20av (1,2g Av/100g ciment), PAP+40av (1,4g Av/100g ciment) et la dernière avec 2g av/100g ciment (2 fois plus la pâte de ref.):

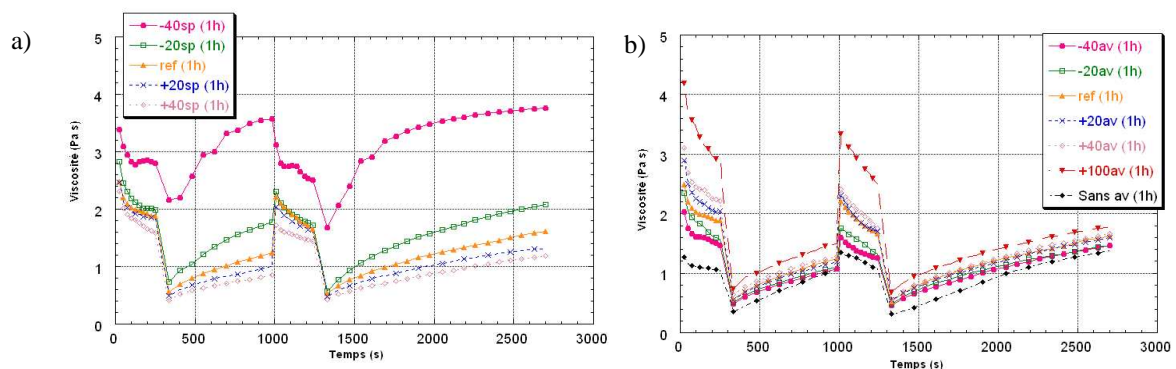


Figure 6 : a) Thixotropie des pâtes en changeant SP ; b) Thixotropie des pâtes en changeant AV.

Le superplastifiant ne change pas la capacité d'hydratation de la pâte de ciment, donc le changement de propriété thixotropique en modifiant le dosage du superplastifiant ne dépend que de la capacité de refloculation ou la couche d'adsorption des grains dans la solution. On constate que plus on ajoute du superplastifiant, plus on diminue la capacité de reprise de la viscosité. Particulièrement, on a observé un changement assez important de la pente des courbes de reprise de thixotropie. En outre, il y a une remarque assez intéressante, l'effet de diminution du dosage de superplastifiant est beaucoup plus important par rapport l'effet d'ajout de superplastifiant. Lorsqu'on diminue le superplastifiant, le dosage n'est pas suffisant pour adsorber et mouiller tous les grains de ciment, donc il ne peut que défloculer partiellement la pâte, alors la viscosité de la pâte est grande. Par contre, lors qu'on augmente le dosage en superplastifiant, on déflocule plus la pâte et on obtient une faible viscosité, mais quand on rajoute jusqu'à certain dosage, on atteint le dosage optimal du superplastifiant (Olivier Bonneau, 2001). C'est pour cela qu'il y a peu de différence entre la courbe de 20% et de 40%, la tendance de reprise thixotropie et la viscosité sont presque les mêmes.

L'agent viscosant n'influence pas la capacité de reprise de la viscosité, parce qu'il ne réagit pas avec les grains de ciment et il n'y a pas de phénomène d'adsorption. Ce résultat confirme la discussion précédente, c'est à dire l'agent viscosant n'influence que la viscosité de la phase fluide. Il augmente la capacité de rétention d'eau dans la suspension, donc la viscosité de la pâte change légèrement, c'est la raison pour laquelle on ne voit pas de changement de pente des courbes de reprise de thixotropie.

3. INFLUENCE DE L'AGENT DE VISCOSITE SUR LA ROBUSTESSE DE LA FORMULATION

3.1. VISCOSITE A L'ETAT STATIONNAIRE

La pâte de ciment présente au cours de sa transformation des caractéristiques rhéologiques complexes qui évoluent dans le temps. Ces caractéristiques influencent fortement la viscosité et le comportement rhéologique. Pour déterminer exactement le modèle rhéologique, il faut mesurer la viscosité à l'état stationnaire en tenant compte de plusieurs phénomènes (séchage, phénomène de dilatance, sédimentation, floculation et défloculation...). Dans ce cas là, la viscosité ne dépend que des paramètres intrinsèques du matériau testé.

Dans cette partie, je propose une façon pour déterminer la courbe de comportement rhéologique des suspensions par les mesures des viscosités et des contraintes à l'état stationnaire pour chaque vitesse de cisaillement. C'est à dire qu'on mesure les viscosités et les contraintes de la suspension en fonction du temps pour chaque taux de cisaillement différent. Après un certain temps, on obtient une valeur presque constante de la viscosité ou de la contrainte de cisaillement. A partir de ces valeurs, on peut tracer les courbes de viscosité ou de contrainte de cisaillement en fonction de taux de cisaillement. Les vitesses de cisaillement utilisées sont $= 0,1; 0,5; 1; 5; 30; 70; 120 \text{ s}^{-1}$, le temps de mesure pour chaque vitesse est de 300(s). La procédure de mesure est respectée comme celle de la référence, la vitesse de cisaillement va augmenter respectivement et successivement de 0,1 à 120 s^{-1} pour assurer l'effet de l'histoire du taux de cisaillement.

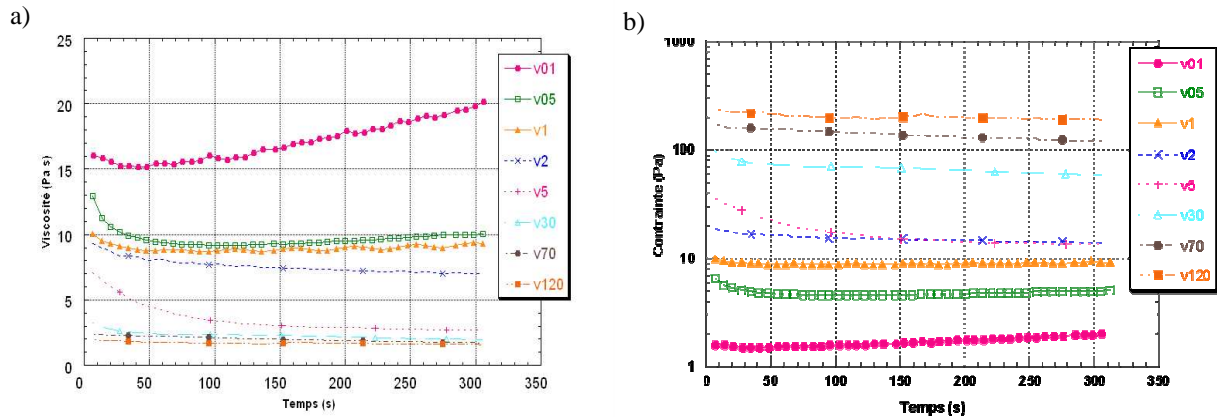


Figure 7 : a) Viscosité; b) Contrainte à l'état stationnaire de la pâte de référence.

Pour les vitesses inférieures 1 s^{-1} , on voit une augmentation de la viscosité en fonction du temps, c'est à dire à faible vitesse, on n'arrive pas à casser les floccs et aussi les liaisons cristallines entre les grains. La viscosité augmente peut être à cause des hydrates formés qui augmentent la concentration en phases solides de la pâte. Pour toutes les autres vitesses (sauf la vitesse plus faible $0,1\text{ s}^{-1}$), la viscosité de la pâte atteint la valeur stationnaire au bout de 150s et se maintient en l'état presque constant dans la partie suivante. La chimie de hydratation est négligeable par rapport à la mécanique. On voit le même résultat avec la contrainte de cisaillement en fonction du temps, ces contraintes atteignent la valeur stationnaire au bout de 150s

3.2. AGENT DE VISCOSITE ET LA ROBUSTESSE

Dans le cahier des charges, on sait bien qu'il y a plusieurs formulations du béton auto-plaçant qui dépendent de la nature des matériaux utilisés, du type de ciment, de l'adjuvant et des granulats...Mais le problème de robustesse de formulation est mal discuté. In-situ, ça dépend du type de granulat utilisé, de la capacité d'adsorption de l'eau des granulats qui peut varier à peu près de 10 litre d'eau/m³ de béton. On sait bien que la quantité d'eau est un paramètre assez important dans les propriétés rhéologiques à court terme ou les propriétés mécaniques à long terme. L'augmentation de la teneur en eau de la pâte conduit à une augmentation de la teneur en eau libre du système, ce qui a pour effet d'éloigner les grains les uns des autres, diminuant ainsi les attractions électrostatiques (forces de Van der Waals: elles décroissent avec la distance entre particules chargées). Il en résulte une baisse du seuil de cisaillement. De plus, cet apport d'eau permettant une meilleure lubrification (du fait de l'éloignement des particules, on diminue la friction lors de l'écoulement), il en résulte une diminution de la viscosité (comme on va voir au dessous). Nous intéressés aux propriétés rhéologiques à court terme, nous souhaitons obtenir une formulation du béton qui soit robuste lorsqu'on modifie la quantité d'eau soit 10-15 litre d'eau/m³ du béton.

Dans ce paragraphe, on étudie l'influence de l'agent de viscosité sur la robustesse de la formulation, à partir de la formulation référence (1g AV/100g ciment) présentée précédemment et de 3 autres pâtes de 0g AV/100g ciment; de 0,6g AV/100g ciment; de 1,4g AV/100g ciment. Ensuite pour chaque pâte, on va faire varier la quantité de l'eau de $\pm 5\%$ et de $\pm 10\%$.

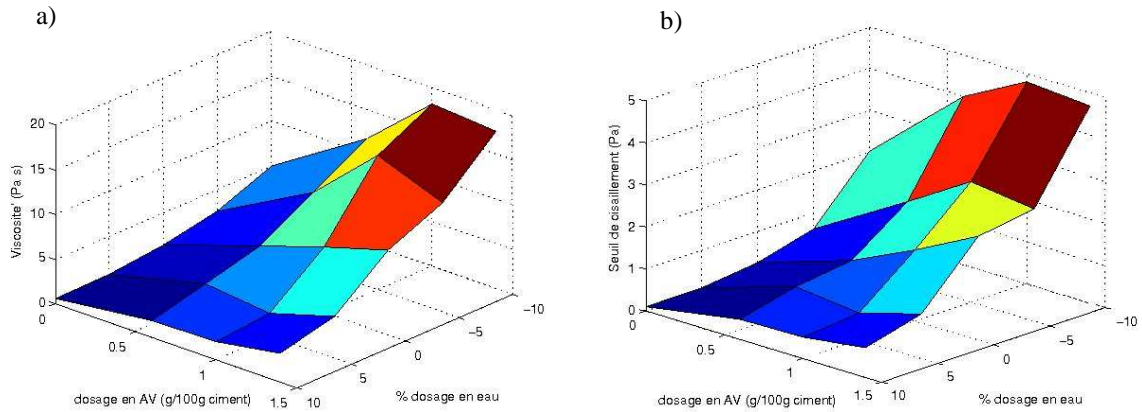


Figure 8 : a) Viscosité ; b) Seuil d'écoulement des pâtes en fonction du dosage en AV et en eau.

L'évolution de la viscosité, en changeant le dosage en eau, a tendance à être stable lorsqu'on augmente le dosage de l'agent de viscosité. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'agent de viscosité adsorbe une partie de l'eau où se lie chimiquement à elle, ce qui contribue à diminuer la quantité d'eau libre en solution. Alors, on peut constater que avec une quantité suffisante de l'agent viscosité, on maintient la rhéologie de la pâte sans pas trop modifier la viscosité malgré un changement de 10% de l'eau. On peut conclure, au niveau de la rhéologie, que l'agent de viscosité joue un rôle de robustesse de la formulation.

4. CONCLUSION

Nous avons présenté une étude expérimentale sur le comportement thixotropique des pâtes de ciment PAP pour mieux comprendre les mécanismes chimiques et physiques. On peut constater que l'hydratation joue un rôle important dans la capacité de reprise de thixotropie. Le superplastifiant a la capacité de défloculation en s'adsorbant sur les grains et diminue la capacité de reprise de la viscosité de la pâte. Par contre, l'agent de viscosité influence peu la capacité de reprise de la viscosité. Cependant, il joue un rôle dans la stabilité de la pâte en donnant de la robustesse à la formulation dans les conditions de mise en oeuvre.

5. BIBLIOGRAPHIE

Aicha F. Ghezal et Kamal H. Khayat (2003) "Pseudoplastic and thixotropic properties of SCC equivalent mortar made with various admixtures", 3rd International Symposium on Self-Compacting Concrete, Reykjavik, Iceland.

Jacques Bouton (1996) «Cours de rhéologie» Rapport de l'Ecole du pétrole et des moteurs.

J. Bouton, B. Jakob (1994) "Caractérisation du comportement thixotrope: méthodes instrumentales actuelles", *Les Cahiers de Rhéologie du GFR*, volume XIII, No 1-2, p. 10-19.

M. Daoud et C. William (1995) "La Juste Argile", *Les Ulis Cambridge (Mass.) les Ed. de Physique*, 397 p.

Olivier Bonneau (1996) «Etude des effets Physico-chimiques des Superplastifiants en vue d'optimiser le Comportement Rhéologique» Thèse de l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Sherbrooke.