



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Génie Civil*

Présentée et soutenue par *Paco Diederich*
Le *17/12/2010*

Titre : Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplaçant du béton

JURY

<i>M. Amziane Sofiane</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Yahia Ammar</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. Escadeillas Gilles</i>	<i>Président du Jury</i>
<i>M. Guérinet Michel</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Mouret Michel</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Tilquin Jean-Yves</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Ponchon François</i>	<i>Membre invité</i>

Ecole doctorale : *Mécanique Energétique Génie civil Procédés*
Unité de recherche : *Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions*
Directeur(s) de Thèse : *M. Mouret Michel*

RESUMES

L'utilisation des additions minérales dans les bétons en remplacement au ciment est une pratique courante depuis de nombreuses années. En France, du fait de leur grande disponibilité et leur prix modéré, les additions calcaires sont majoritairement utilisées.

Dans le cadre de la formulation des bétons autoplaçants, un grand volume d'addition est nécessaire de manière à réduire la quantité de ciment induite par l'augmentation du volume de pâte nécessaire pour permettre l'écoulement du béton. L'expérience industrielle dans ce domaine fait état de désordres ponctuels, souvent imputés à la nature du filler.

Face à cette problématique, une démarche d'étude a été mise en place de manière à déterminer la part de responsabilité des fillers dans les comportements à l'état frais des mélanges cimentaires. Focalisée sur l'addition minérale, cette recherche s'est dans un premier temps appuyée sur une caractérisation complète des fillers calcaires en tant que matériau pulvérulent. Ensuite ces fillers sont insérés progressivement dans des mélanges cimentaires de plus en plus complexes de manière à déterminer les mécanismes d'action des fillers en contact avec les différents constituants d'un béton (à savoir le ciment, l'adjuvant et les granulats).

Finalement cette étude a conduit à proposer une méthode de prise en compte des propriétés des fillers et de leurs interactions avec le ciment et l'adjuvant chimique à travers la caractérisation de l'arrangement granulaire en suspension. Partant de l'arrangement à compacité maximale, il est possible de déterminer une épaisseur d'eau autour des particules à partir de laquelle, pour un ciment donné, les propriétés d'écoulement deviennent similaires quels que soient le dosage et la nature du filler dans le contexte expérimental.

L'association entre les pâtes optimisées et un squelette granulaire dont la demande en eau a été définie permet la formulation de bétons autoplaçants.

Mots clés: béton autoplaçant (BAP), filler calcaire, état frais, rhéologie, épaisseur d'eau en excès, formulation.

The replacement of a part of the cement part in concrete with a mineral addition is a common practice for many years. In France, because of its high availability and lower cost, the most used addition is limestone filler.

For the design of self-compacting concrete, a high volume of mineral addition is necessary in order to reduce the amount of cement induced by the increase in the volume of paste required for the flow of the concrete. Industry practices refer to occasional disturbances often attributed to the nature of the limestone filler.

Faced with this problem, an experimental program has been implemented in order to determine the responsibility of the filler in the behavior of fresh cement mixtures. Focused on the mineral addition, this research was initially supported by a full characterization of dry limestone filler. Then, these fillers were inserted into cementitious mixtures increasingly complex in order to determine their mechanisms of action in contact with the various components of concrete (i.e. cement, chemical admixture and aggregates).

Finally, this study led to the development of a design method taking into account the properties of limestone fillers and especially their interactions with cement and chemical admixture through the characterization of the wet packing density of the paste. Based on the maximal packing density, it is possible to determine a thickness of water around the particles from which, for a given cement nature, the flow properties become similar regardless of the quantity and the nature of the filler in the experimental context. Then, these cement pastes are combined with aggregates, for which the water demand was precisely optimized, to design self-compacting concrete.

Keywords: Self-compacting concrete (SCC), Limestone filler, fresh state, rheology, excess water layer, design.

Cette thèse est le résultat d'une collaboration entre la Société CARMEUSE France et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions sous la direction respective de François Ponchon et de Michel Mouret qui m'ont permis de mener à bien ce projet depuis sa mise en place jusqu'à la rédaction de ce mémoire.

Ce travail a ensuite été validé par les professeurs Amziane Sofiane de L'université de Clermont Ferrand et Ammar Yahia de l'Université de Sherbrooke ainsi que Gilles Escadeillas directeur du LMDC, Michel Guerinnet, Directeur Technique chez Eiffage Construction et Jean Yves TILQUIN, Directeur R&D chez Carmeuse.

Ces années de travail m'ont permis de rencontrer, de collaborer et d'échanger avec de nombreuses personnes que ce soit au sein de l'entreprise Carmeuse: Frédérique Delavaud, Jean-Luc Lambert, Olivier Bughin, Jean-Paul Van Meyel, Luc Hans, Mathilde Toussaint, Mario Panella, du Laboratoire Rapsodee: Alain de Ryck, de la société Malvern: Sandrine Vieules, de LISBP: Luc Fillaudeau, ou du LMDC: Jean-Pol Fortuné.

Finalement, pendant cette période, ma famille, mes amis et mes collègues ont pris une dimension toute particulière entrecoupant le travail de moments de détente, de rigolade et de fête tous aussi inoubliables que revitalisant.

A tous, MERCI

SOMMAIRE

RESUMES	3
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1. <u>FILLERS CALCAIRES ET BETONS AUTOPLACANTS : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	19
1.1 INTRODUCTION.....	20
1.1.1 CAS 1: BULLAGE.....	20
1.1.2 CAS 2 : REPRISE DE FLUIDITE	21
1.1.3 CAS 3 : INSTABILITE	21
1.1.4 ANALYSE	22
1.2 EVOLUTION DES MATERIAUX CIMENTAIRES VERS LE BAP	23
1.3 CARACTERISATION DE L'AUTOPLAÇANCE.....	25
1.3.1 ANALYSE DU MARCHÉ DES BAP	25
1.3.2 FORMULATION DES BETONS AUTOPLAÇANTS.....	27
1.3.3 CARACTERISATIONS A L'ÉTAT FRAIS ET CATEGORIES DE BAP	30
1.4 LES FILLERS CALCAIRES.....	32
1.4.1 PROPRIETES REQUISES DU FILLER CALCAIRE EN TANT QU'ADDITION MINERALE.....	32
1.4.2 VARIATION OBSERVEE DES PROPRIETES DES FILLERS.....	34
1.5 INFLUENCE DES FILLERS CALCAIRES SUR LES PROPRIETES DES BETONS	35
1.5.1 INFORMATION DE LA LITTERATURE	35
1.5.2 INFLUENCE DU FILLER SUR L'ÉTAT FRAIS	36
1.5.3 INFLUENCE DU FILLER SUR L'ÉTAT DURCI.....	40
1.6 BILAN.....	42
CHAPITRE 2. <u>MATERIAUX UTILISES</u>	45
2.1 SELECTION DES FILLERS	46
2.1.1 IDENTIFICATION DE FAMILLES DE FILLERS CALCAIRES PAR ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)	47
2.1.2 VALIDATION DES FAMILLES DE FILLERS CALCAIRES PAR CLASSIFICATION ASCENDANTE HIERARCHIQUE (CAH) .	55
2.1.3 CHOIX FINAL DES FILLERS.....	59
2.2 CARACTERISATION D'USAGE DES FILLERS SELECTIONNES	60
2.2.1 COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE	60
2.2.2 DENSITES VRAIES	64
2.2.3 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET SURFACES SPECIFIQUES.....	65
2.3 CIMENTS.....	76
2.4 SUPERPLASTIFIANT	78
2.5 GRANULATS.....	79
2.5.1 PRINCIPE DE LA COMPACTE EXPERIMENTALE	80

2.5.2	RESULTATS.....	81
2.6	BILAN.....	82
<u>CHAPITRE 3. CARACTERISATION APPROFONDIE DES FILLERS CALCAIRES SELECTIONNES</u>		85
3.1	MORPHOLOGIE.....	87
3.1.1	PRINCIPE ET MODE OPERATOIRE	87
3.1.2	DESCRIPTEUR ET ANALYSE D'IMAGE.....	88
3.1.3	MORPHOLOGIE DES FILLERS	91
3.2	ECOULEMENT DES POUDRES SECHES	93
3.2.1	CARACTERISATION QUALITATIVE DE LA COULABILITE ET DU DEFERLEMENT	93
3.2.2	CARACTERISATION QUANTITATIVE DE L'ECOULEMENT PAR CISAILLEMENT SUR POUDRES CONSOLIDEES	101
3.2.3	BILAN DES MESURES D'ECOULEMENT SUR POUDRES SECHES	105
3.3	ETAT DE CHARGES	107
3.3.1	CHARGES DES POUDRES SECHES : TRIBOELECTRIFICATION.....	107
3.3.2	CONSERVATION DES CHARGES EN SUSPENSION : POTENTIEL ZETA	109
3.4	INTERACTIONS DES FILLERS AVEC L'EAU	113
3.4.1	ISOTHERMES DE SORPTION	113
3.4.2	ANGLES DE CONTACT	114
3.5	ARRANGEMENT GRANULAIRE ET DEMANDE EN EAU.....	115
3.5.1	PRINCIPE DE LA MESURE DE LA COMPACITE HUMIDE.....	116
3.5.2	METHODE DE MESURE.....	117
3.5.3	RESULTATS.....	119
3.6	BILAN.....	120
<u>CHAPITRE 4. ECOULEMENT EN SUSPENSION FINE</u>		123
4.1	ESSAIS RHEOLOGIQUES : METHODE	124
4.1.1	PROTOCOLE ET MATERIEL	124
4.1.2	PRINCIPE D'ANALYSE.....	129
4.2	ECOULEMENT DES PATES DE FILLERS	130
4.2.1	PARAMETRES DE FORMULATION	130
4.2.2	RESULTATS.....	131
4.2.3	BILAN	141
4.3	ECOULEMENT DES SUSPENSIONS CIMENAIRES	142
4.3.1	PLAN DE MELANGE	142
4.3.2	APPLICATION, RESULTATS ET ANALYSE	145
4.4	ANALYSE.....	155
4.4.1	RELATION ENTRE PROPRIETE DU FILLER ET ECOULEMENT EN SUSPENSION CIMENTAIRE	155

4.4.2	RELATION ENTRE LES ECOULEMENTS AUX DIFFERENTES ECHELLES	155
4.5	MISE EN EVIDENCE DE LA NATURE DU FILLER: COMPACITE HUMIDE DES SUSPENSIONS CIMENTAIRES	158
4.5.1	RESULTATS ET ANALYSE	158
4.5.2	UTILISATION DE LA COMPACITE COMME REFERENTIEL	160
4.6	BILAN.....	170
<u>CHAPITRE 5. NATURE DU FILLER ET FAISABILITE AUTOPLACANTE.....</u>		<u>173</u>
5.1	OBJECTIFS	174
5.2	ASSOCIATION DES PHASES : MISE EN EVIDENCE DES PARAMETRES PERTINENTS POUR LA FORMULATION DES BETONS AUTOPLACANTS.....	175
5.2.1	PRINCIPE	175
5.2.2	DEFINITION DE LA COMPOSITION DE LA PATE	176
5.2.3	DEMANDE EN EAU DES GRANULATS.....	178
5.2.4	REALISATION ET CARACTERISATION DES BETONS: PRESENTATION DES ESSAIS.....	182
5.2.5	RESULTATS.....	194
5.3	ANALYSE.....	202
5.3.1	HYPOTHESE 1 : EPAISSEUR D'EAU EN EXCES CONSTANTE	203
5.3.2	HYPOTHESE 2 : VOLUME D'EAU RETENUE PAR LES GRANULATS CONSTANT	204
5.3.3	BILAN DES DEUX APPROCHES.....	209
5.4	APPROCHE PROPOSEE DE FORMULATION	210
5.4.1	FORMULATION DE LA PATE DE CIMENT.....	210
5.4.2	EAU RETENUE PAR LES GRANULATS.....	213
5.5	VALIDATION : INFLUENCE DU DOSAGE ET DE LA NATURE DES CONSTITUANTS	214
5.5.1	COMPOSITION DES BETONS DE VALIDATION	215
5.5.2	CARACTERISATION A L'ETAT FRAIS	215
5.5.3	RESISTANCES MECANIQUES.....	216
5.6	BILAN.....	217
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</u>		<u>219</u>
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u>		<u>227</u>
<u>ANNEXES.....</u>		<u>237</u>

INTRODUCTION GENERALE

La spécification, la formulation, la production et la mise en œuvre du béton ont évolué depuis la mise en place en 2004 de la norme EN 206-1 [NF EN 206-1] et son approche performantielle. Dans ce contexte, le formulateur a des obligations en ce qui concerne les dosages des constituants (eau, ciment, additions) selon l'environnement de l'ouvrage pour lequel le béton est destiné. Le marché de la construction a donc lui aussi évolué pour adopter une approche plus rationnelle basée sur des considérations de qualité de vie, de qualité dans l'acte de construire et de durabilité des ouvrages.

Les deux derniers points ont ouvert la porte, en se basant sur la réflexion japonaise d'il y a vingt ans, à l'émergence de nouvelles pratiques de bétonnage par l'intermédiaire de bétons fluides, les bétons autoplaçants (BAP). Ces bétons se caractérisent par une mise en place sans apport extérieur d'énergie avec l'objectif implicite de maintenir, voire d'améliorer, les performances à l'état durci par comparaison aux bétons traditionnels vibrés. La spécificité autoplaçante, qui a conduit à repenser l'approche de formulation, est rendue possible par la substitution aux gravillons d'une addition minérale. L'augmentation résultante de la quantité de poudre (ciment+addition) dans le béton (500 kg/m^3 en moyenne) implique l'utilisation d'au moins un adjuvant chimique de type dispersant (superplastifiant) afin de limiter l'augmentation de la demande en eau.

Deux raisons essentielles font que, dans de nombreux pays et particulièrement en France, les additions minérales les plus utilisées sont les fillers calcaires.

Tout d'abord, leur incorporation participe au comportement du béton à l'état frais pour obtenir plus facilement l'autoplaçance (effets fluidifiant en écoulement et stabilisateur au repos). La participation à la résistance est également avérée puisque du point de vue normatif (EN 206-1), une partie de l'addition calcaire est prise en compte dans le calcul du liant équivalent qui va d'ailleurs être étendu aux ciments composés. De plus, les fillers calcaires confèrent aux ouvrages de meilleures caractéristiques esthétiques de parement (régularité et couleur).

La deuxième raison est induite par l'évolution de la politique énergétique française vers l'arrêt progressif des centrales thermiques et ainsi vers l'arrêt de la production des cendres volantes. Les fillers calcaires sont alors mis en avant comme étant un produit disponible localement en grande quantité et, par conséquent, comme étant une ressource peu onéreuse.

Cependant, il est reporté que tous les fillers ne réagissent pas de la même manière lors de la confection des BAP. En effet, certains peuvent augmenter la tendance à la ségrégation, alors que d'autres peuvent nuire aux aspects esthétiques des parements. Ces observations de la pratique industrielle nécessitent une analyse plus approfondie afin d'éviter le catalogue simpliste établi sur « le bouche à oreille » et selon lequel un produit, pourtant conforme à la norme NF P 18-508 [NF P18-508], est réputé « bon » ou « pas bon » à être utilisé pour formuler un BAP.

Ainsi on peut se demander lorsqu'on formule un BAP si les propriétés pertinentes d'un filler sont réellement connues et si les interactions avec le ciment et le superplastifiant notamment sont réellement prises en compte. Bref, on peut se poser la question de savoir si la formulation d'un BAP n'est pas simplement établie de manière empirique à tel point qu'elle ne tolère pas le changement de la nature (et donc des propriétés) d'un produit tel que le filler calcaire par exemple.

Ce sont autant de questions qui méritent des réponses que va tenter d'apporter ce travail réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE entre le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) et la société CARMEUSE France, producteur de chaux et de fines calcaires.

Le travail vise l'identification des propriétés intrinsèques et extrinsèques des fillers calcaires qui influent sur leurs comportements dans les BAP. Ces propriétés identifiées, il est nécessaire de voir ensuite comment les intégrer ensemble afin d'atteindre l'autoplaçance du béton. Au final, la société CARMEUSE France disposerait d'outils qui lui permettraient d'accompagner ses clients fabricants de béton dans le développement de compositions de BAP incorporant les fillers calcaires.

Le mémoire de thèse, construit en cinq chapitres, démontre que cette situation est réaliste.

Le premier chapitre est une analyse de la bibliographie traitant de la relation entre l'autoplaçance et les fillers calcaires. A partir de l'observation de problèmes rencontrés sur quelques cas réels permettant de se poser la véritable question sur laquelle ce travail s'inscrit, l'état de l'art de la recherche est entrepris en se focalisant sur l'influence des propriétés des fillers en relation avec leurs comportements dans les matériaux cimentaires

(pâtes, mortiers, bétons). L'autoplaçance (avantages, obstacles actuels, approches de formulation et caractérisation) sera également étudiée à ce stade.

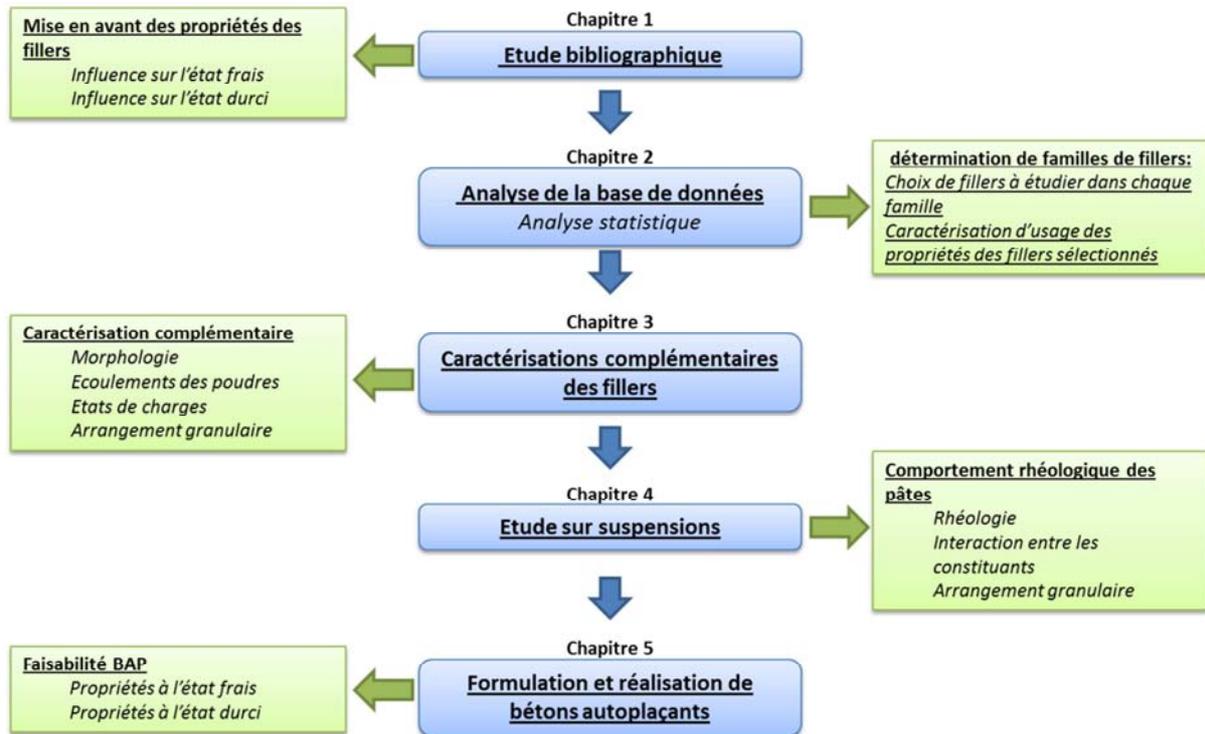
De l'analyse bibliographique découle une démarche expérimentale nécessitant une étude complète à différentes échelles, depuis le filler à l'état de poudre, en passant par sa mise en suspension dans l'eau avec ou non l'incorporation d'un superplastifiant, en présence ou non de ciment, jusqu'à son incorporation dans le béton.

Le second chapitre présente les matériaux utilisés (fillers calcaires, ciments, superplastifiants et granulats) en justifiant leur choix. Notamment, la sélection des ciments et des superplastifiants est dictée par l'évolution du marché en tenant compte des aspects techniques et environnementaux. Le choix des fillers, conformes à la norme NF P 18-508, est établi de manière plus étayée à partir de l'appréciation de différences sur les données physico-chimiques mesurées en contrôle sur les différents sites de production. Les propriétés d'usage (finesse, granulométrie, composition) des fillers sélectionnés sont alors caractérisées à nouveau sur les lots reçus en laboratoire.

Le troisième chapitre développe une caractérisation plus approfondie des fillers sélectionnés, sur la base de la morphologie et de l'écoulement des poudres, des états de charge et de l'affinité avec la phase liquide (eau et eau+superplastifiant). Cette étape du travail est importante dans la mesure où il s'agira de juger si les propriétés mesurées à ce stade sont pertinentes à anticiper une susceptibilité du filler à entrer ou non dans une formulation autoplaçante. Cette appréciation sera possible lorsque ces propriétés seront mises en relation avec les propriétés d'écoulement mesurées sur suspensions (eau+filler, eau+filler superplastifiant, eau+filler+superplastifiant+ciment) dans le cadre du quatrième chapitre. Dans ce même (quatrième) chapitre, l'empilement en suspension des poudres (ciment et filler) sera étudié afin de considérer les interactions réelles dans la phase liquide (eau+superplastifiant).

Enfin, le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la faisabilité autoplaçante à l'état frais compte tenu des résultats et de l'analyse faite dans les chapitres précédents, et à une validation d'une méthode proposée pour atteindre l'autoplaçance des bétons. Quelques propriétés à l'état durci des BAP obtenus sont mesurées à titre de vérification de la performance.

La figure suivante illustre la structuration du mémoire qui vient d'être décrite.



CHAPITRE 1. FILLERS CALCAIRES ET BETONS AUTOPLACANTS : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre débute par la présentation de cas réels qui recensent des anomalies rencontrées sur des matériaux autoplaçants incorporant des fillers calcaires et qui permettent de poser la problématique du travail.

L'analyse bibliographique est alors entreprise en rappelant d'abord la spécificité autoplaçante, en mettant ensuite en évidence les variations dans les propriétés physico-chimiques des fillers conformes à la norme produit NF P18-508. Elle se termine par la mise en évidence des propriétés responsables de l'écoulement autoplaçant.

1.1 INTRODUCTION

Dans la pratique industrielle, on entend dire que tous les fillers ne se comportent pas de manière similaire lorsqu'il s'agit de formuler un béton autoplaçant (BAP) si bien qu'une part de responsabilité, si ce n'est toute la responsabilité, est imputée, a priori, à la nature du filler, voire aux variations de ses propriétés physico-chimiques.

Avant de débiter l'analyse bibliographique, trois cas réels sont présentés pour illustrer des problématiques rencontrées lors de la formulation de BAP. Dans les trois cas, des formules optimisées pour un lot de constituants, ont été modifiées sur la base de l'origine du filler (cas 1 et 3) ou suite à l'approvisionnement d'un nouveau lot de filler, accompagné d'un changement de ciment (cas 2).

Les fillers utilisés, bien que conformes à la norme en vigueur [NF P18-508], ont été systématiquement incriminés comme étant la cause unique des désordres rencontrés.

1.1.1 CAS 1: BULLAGE

Une composition de chape autonivellante, contenant un grand nombre d'adjuvants chimiques (un superplastifiant, un réducteur d'eau, un agent anti retrait, un entraîneur d'air et un agent de cohésion) et un dosage en filler variant entre 66% et 100% en masse de ciment a été formulée de manière à incorporer au minimum 10% d'air en vue de sa mise en place. Si les propriétés rhéologiques des mélanges étaient bien conformes aux exigences en terme d'étalement, le dosage en air requis de 10% n'a pu être conservé du fait d'un bullage excessif observé immédiatement après et 40 min après la fin du malaxage (Figure 1-1). L'apparition du bullage important et non contrôlé a été imputée à la nature du filler et plus spécifiquement à la présence d'impuretés (graphite) libérées au cours des opérations de broyage.



Figure 1-1: observation du bullage d'une chape autonivellante (immédiatement après malaxage)

1.1.2 CAS 2 : REPRISE DE FLUIDITE

Dans le second cas, un changement de la nature du ciment et l'approvisionnement d'un nouveau lot de filler ont conduit à observer des phénomènes de reprise de fluidité et d'entraînement d'air trop important. Ces observations ont en premier lieu été imputées à une variation importante dans les propriétés du filler alors que les caractérisations d'usage n'ont pas permis de trancher réellement (Tableau 1-1). Les interactions entre les constituants, et notamment l'utilisation d'un nouveau type de ciment, peuvent expliquer ces phénomènes.

Tableau 1-1: propriétés des deux lots de filler

		Lot 1	Lot 2
Surface Blaine	cm²/g	5400 ±600	4400 ±600
Valeur de bleu	g/100g	1,33 ±0,4	0,66 ±0,4
Etalement (mortier)	cm	21	23
Temps d'écoulement au cône de Marsh (pâte)	s	26	21

1.1.3 CAS 3 : INSTABILITE

Dans le cadre d'une étude en laboratoire, l'utilisation d'un nouveau lot de filler d'appellation commerciale identique a altéré les propriétés autoplaçantes déterminées avec le lot précédent en accentuant l'instabilité du béton (Tableau 1-2, Figure 1-2). Après

renseignement, le produit, bien que vendu sous la même appellation, n'avait pas les mêmes origines de production (carrière, process).

Tableau 1-2: propriétés à l'état frais des bétons en fonction de la nature du filler utilisé

		Lot 1	Lot 2
Origine		Carrière 1	Carrière 2
Étalement Cône d'Abrams (béton)	cm	70	-
Stabilité (stabilité au tamis)	%	15	28



a) Lot 1 : homogénéité correcte

b) Lot 2 : hétérogénéité marquée par un dôme de granulats au centre de la galette et une auréole de laitance en périphérie

Figure 1-2: observation des étalements en fonction de la nature du filler

1.1.4 ANALYSE

Des désordres ponctuels observés dans des applications réelles sont, semble-t-il, engendrés par une modification des propriétés physico-chimiques du filler. Cette modification résulte soit d'un changement dans la nature (origine) du filler, soit d'une évolution du produit (gisement/process).

L'apparition des désordres, exacerbée par les interactions prépondérantes entre les poudres (ciment, filler) et les adjuvants chimiques de plus en plus nombreux utilisables dans les BAP, pose la question suivante :

"N'importe quel filler calcaire, aussi conforme soit-il à la norme qui lui est propre (NF P18-508 en France [NF P18-508]), peut-il entrer ou non dans la formulation d'un béton autoplaçant (BAP)?"

C'est la question principale à laquelle le travail de thèse va tenter de répondre. Avant d'engager une stratégie d'étude, il s'agit de faire une analyse de la littérature, focalisée sur le comportement des fillers calcaires utilisés comme addition minérale. Pour cela, la présente étude sera divisée en trois parties.

Dans un premier temps, après une brève introduction sur l'évolution des produits cimentaires, un rappel de la spécificité autoplaçante sera effectué en posant ses avantages et limites actuelles, et les essais pour la caractériser. Les différentes catégories de BAP en fonction des applications de mise en œuvre seront également rappelées au sens de l'EN 206-9 [NF EN206-9] récemment parue.

Ensuite les propriétés requises du filler calcaire en tant qu'addition minérale pour béton seront présentées ainsi que les variations observées de ces propriétés dans la littérature.

Enfin, une identification des propriétés des fillers responsables du comportement des matériaux cimentaires en vue de l'obtention des propriétés autoplaçantes à l'état frais sera faite. Même si l'autoplaçance réside essentiellement à l'état frais, il sera tout de même nécessaire de faire le point sur l'influence des fillers calcaires sur les propriétés du béton durci.

Ce chapitre sera clos par une analyse amenant à se demander comment prendre en compte les variations des propriétés, identifiées ou non, des fillers et leur incidence sur le comportement autoplaçant. La démarche expérimentale du travail, présentée en introduction générale, sera alors justifiée.

1.2 EVOLUTION DES MATERIAUX CIMENTAIRES VERS LE BAP

Les premiers liants sont utilisés dès la préhistoire avec l'apparition des premières constructions vers 5600 avant JC. Depuis, le matériau n'a cessé d'évoluer à travers les âges. La première grande structure construite à l'aide de mortiers de gypse est la pyramide d'Abou Rawash en Egypte aux environs de 2600 avant JC. Par la suite, le béton est utilisé par l'ensemble des grandes civilisations pour construire des ouvrages. Tout d'abord les grecs qui

ont utilisé un mortier de chaux, puis les romains qui ont développé le ciment pouzzolanique formé de chaux, de briques concassées et de poussières de cendres volcaniques. Ce mélange avait la particularité de pouvoir faire prise sous l'eau. Les romains ont érigé de nombreux ouvrages célèbres avec ce matériau comme le Colisée, le Panthéon ou encore le Pont du Gard (Figure 1-3).



Figure 1-3: ouvrages antiques en béton: Pyramide d'Abou Rawash, Colisée, Panthéon et Pont du Gard

La technologie du béton a ensuite peu évolué jusqu'à ce qu'en 1756, John Smeaton, dans le cadre de la reconstruction du phare d'Eddystone Rock, s'intéresse aux origines des chaux utilisées en association avec différents types de pouzzolanes ([Smeaton, 1793] cité par [Hewlett, 1988]). Le béton a alors connu une évolution rapide pour devenir le matériau que nous connaissons aujourd'hui. En 1818, Louis Vicat développe les premières chaux hydrauliques artificielles à partir d'argiles et de calcaires calcinés. Puis, en 1824 Joseph Aspin produit le premier ciment Portland fait d'un mélange de chaux fine pulvérisée et d'argiles, porté à hautes températures.

Même si l'association entre matériau cimentaire et acier apparaît en 1850 grâce à J. Monier qui développe un mortier armé, elle ne sera utilisée avec succès que lors de la construction du premier pont en béton armé en 1889 (le Lake Alvord Bridge). Au début du 20^{ème} siècle, en parallèle de la mise au point du béton précontraint (1929), Eugène Freyssinet met en avant l'effet bénéfique de la vibration pour la mise en place des bétons fermes à l'état frais. Si les outils utilisés pour le compactage des bétons se sont perfectionnés, l'étape de la mise en place des bétons frais est primordiale pour l'obtention d'une bonne qualité des bétons durcis. Son importance est accentuée avec l'évolution des structures vers la complexité des formes et, par conséquent, des ferrillages. La généralisation des adjuvants chimiques, tels que les superplastifiants, dès le début des années 80 permet d'allier facilité de mise en place et amélioration des performances du béton formulé avec une plus faible quantité d'eau et une compacité optimisée du squelette granulaire.

Néanmoins, l'amélioration des performances avec l'utilisation de nouveaux constituants dans les dernières décennies ne modifie pas le caractère viscoplastique du béton à l'état frais qui nécessite toujours un apport d'énergie pour sa mise en place. Ainsi, les performances attendues du matériau restent entièrement dépendantes du soin apporté à sa mise en œuvre.

Le contexte japonais, au début des années 80, nécessitait de limiter, voire de s'affranchir de l'intervention humaine à la mise en place afin de garantir les performances du béton et l'assurance qualité des constructions (Figure 1-4). C'est ainsi qu'en 1986, les recherches d'Ozawa *et al* [Ozawa, 1989] conduisirent à la première publication sur un béton qui se met en place sous le seul effet de la gravité, le béton autoplaçant (BAP)

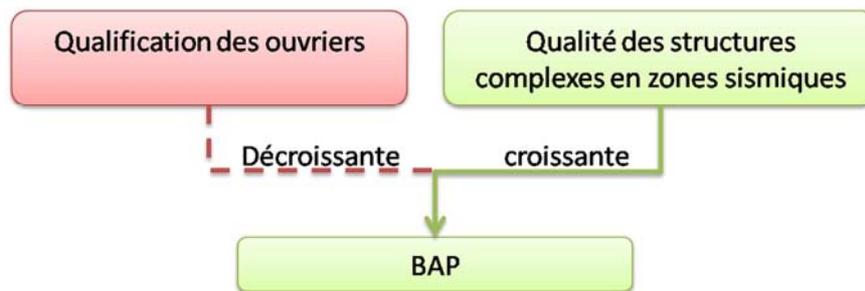


Figure 1-4: contexte de développement du BAP au Japon

La propriété implicite de grande fluidité du BAP va révolutionner dans le monde la manière d'appréhender toute la construction depuis la phase de conception jusqu'à la réalisation. Si les avantages, qui vont être rappelés, sont évidents, l'analyse demeure encore aujourd'hui dans la gestion de contraintes impliquées par le BAP dans l'opération de construction.

1.3 CARACTERISATION DE L'AUTOPLAÇANCE

1.3.1 ANALYSE DU MARCHE DES BAP

Depuis leur mise en place au Japon pour faire face aux exigences grandissantes en termes de qualité et d'uniformité du béton les BAP permettent de produire des structures homogènes répondant aux critères de durabilité des ouvrages de plus en plus complexes.

Rapidement adopté en Europe dans la perspective première d'améliorer la productivité, le BAP a permis à l'industrie de bénéficier de l'ensemble de ses avantages, à savoir :

- un accroissement de rendement de coulage;
- des possibilités architecturales accrues (géométries complexes, ferraillements denses);
- une diminution de la pénibilité pour les ouvriers lors de la mise en place (effort et bruit) conduisant à une diminution des risques d'accidents et à la conservation des effectifs qualifiés au sein de l'entreprise;
- des surfaces finies de meilleure qualité si tous les paramètres sont pris en compte (qualité des coffrages, nature de l'huile de décoffrage, température de coulage).

Face à cet ensemble d'avantages faisant du BAP un produit à grande valeur ajoutée si toutes les précautions sont prises depuis sa conception jusqu'à sa mise en œuvre, le statut de "produit en développement" ralentit son utilisation effective par un grand nombre d'acteurs de la construction. Le premier obstacle invoqué concernant le manque de cadre réglementaire et normatif permettant la caractérisation et l'acceptation du béton sur chantier vient d'être partiellement comblé avec la publication de la norme EN 206-9 " Béton, Partie 9: Règles complémentaires pour le béton autoplaçant" éditée au mois de juin 2010 [NF EN 206-9]. La caractérisation et l'acceptation repose néanmoins sur des essais simples (basés sur des mesures d'étalement et de temps d'écoulement) qui sont sensibles à l'expérience de l'opérateur et peuvent ne pas donner une assurance suffisante de la qualité du béton. Il faudrait alors passer par des essais rhéologiques permettant une caractérisation plus complète des propriétés du béton à l'état frais (seuil d'écoulement, viscosité, thixotropie, pseudo-plasticité). Fortement utilisés en laboratoire, leurs prix et les difficultés de mise en place sur le terrain ne permettent pas leur utilisation systématique sur chantier.

Il est donc nécessaire pour une plus large distribution, et une utilisation quotidienne du produit à l'instar du béton traditionnel vibré, d'améliorer encore sa connaissance et surtout de transmettre ce savoir aux acteurs de sa mise en œuvre (ingénieurs, producteurs, utilisateurs). Pour cela, l'attention doit se porter fortement sur la robustesse des

formulations. Il est alors nécessaire de diminuer l'empirisme des méthodes de formulation et d'assurer un accompagnement scientifique de l'industrie dans l'optique :

- d'appréhender les interactions entre les matériaux toujours plus performants et innovants;
- de porter une attention particulière à la caractérisation des matières premières en travaillant en relation directe avec les producteurs;
- d'améliorer le matériel (production, livraison, caractérisation, mise en place);
- et surtout de former les personnels de production et de livraison, qui deviennent les acteurs principaux de la qualité du béton et, par conséquent, de l'ouvrage fini.

Il ressort de cette analyse réalisée par Khrapko [Khrapko, 2009], entre autre, l'importance encore aujourd'hui de la compréhension et de la maîtrise des interactions entre les constituants de manière à permettre leur prise en compte lors de la formulation. Il faut donc, pour améliorer encore la banalisation du BAP, continuer la recherche en l'orientant de manière à la rendre accessible à l'industrie tout en privilégiant une approche plus scientifique, en tout cas moins empirique.

1.3.2 FORMULATION DES BETONS AUTOPLAÇANTS

La formulation en vue de l'obtention de l'autoplacement des bétons à l'état frais est un domaine de recherche à ne pas négliger afin de rendre réels les avantages cités dans le §1.3.1. La grande fluidité, atout majeur du BAP est également son plus grand inconvénient car la dispersion des particules les plus fines (ciment, addition) par un superplastifiant peut entraîner une matrice tellement fluide qu'elle se sépare des inclusions granulaires les plus grosses (sable, gravillon). De fait, en raison d'un nombre de constituants plus élevé que dans un béton traditionnel et de la fluidité nécessaire tout en conservant l'homogénéité, les méthodes de formulation classiques ne sont pas adaptées aux BAP. Il faut donc repenser la façon de formuler ce type de béton.

1.3.2.1 APPROCHES DE FORMULATION

Les premiers travaux réalisés par le professeur Okamura mettent en avant une série de critères facilitant l'obtention des propriétés autoplaçantes (Figure 1-5).

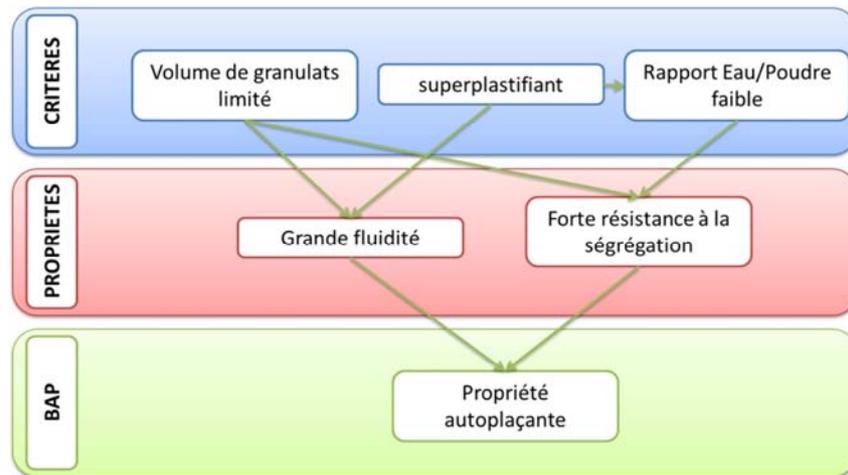


Figure 1-5: approche générale de formulation des BAP [Skarendahl, 2000]

Pour appréhender, de manière la plus complète possible, l'ensemble des paramètres de formulations, les recherches entreprises recensées dans la littérature se basent essentiellement sur des approches diphasiques du matériau. Elles se focalisent sur l'optimisation soit de la fraction fine, la pâte de ciment ou le mortier, [Saak, 2001], [Okamura, 1995], [Billberg, 1999], soit du squelette granulaire [Sedran, 1999], [Su, 2001]. D'autres études vont plus loin en cherchant à associer deux phases optimisées [El Barrak, 2005], [Billberg, 1999], [Nanthagopalan, 2010]. L'optimisation de la phase fine est généralement basée sur des critères d'écoulement (essais rhéologiques ou d'ouvrabilité) permettant une optimisation des dosages des constituants respectifs (essentiellement de l'eau et des adjuvants chimiques). L'optimisation du squelette granulaire est réalisée de manière à atteindre le meilleur arrangement conduisant ainsi à la compacité maximale. Les deux phases sont ensuite associées de manière à produire un béton autoplaçant. Cette association peut être basée sur plusieurs critères :

- des considérations sur la capacité de passage entre les armatures de la structure considérée [Ozawa, 1992], [Bui, 1994], [Tangtermsirikul, 1995] qui fixent le volume critique de granulats associé ensuite avec un volume de pâte minimal pour permettre l'écoulement [Bui, 1999];
- un volume de pâte minimal nécessaire pour remplir les vides entre les gravillons couplé avec une épaisseur minimale de pâte entourant ces mêmes gravillons pour permettre l'écoulement du béton [El Barrak, 2005].

Si ces méthodes sont utilisées avec succès dans le cadre dans lequel elles ont été définies, elles ne permettent pas toujours de prendre en considération la grande variabilité des constituants disponibles sur le marché [Turcry, 2004]. Il est alors nécessaire d'adapter chacune d'entre elles au cas par cas pour la rendre compatible avec les contraintes locales (nature et propriété des matériaux, réglementation en vigueur).

1.3.2.2 CRITERES GENERAUX DE FORMULATION

Si les méthodes de formulation sont différentes dans leurs approches, elles conduisent à une modification des proportions des constituants par rapport à un béton traditionnel vibré (Figure 1-6), en respectant les critères définis par Okamura (Figure 1-5)

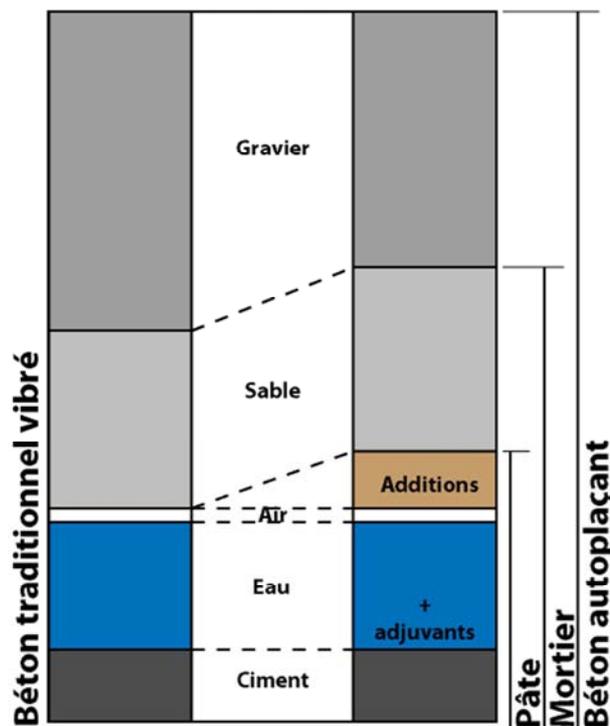


Figure 1-6: formulation qualitative du BAP (d'après [Okamura, 2003])

Tout d'abord, le volume de gravier doit être réduit tout en utilisant des granulats aux dimensions limitées ($D_{\max} = 20\text{mm}$). Cette limitation du volume et de la taille des plus gros grains est faite pour assurer une bonne lubrification du système en assurant un enrobage correct et suffisant des granulats par le mortier et ainsi éviter l'apparition des phénomènes de blocage.

Il faut également noter ici l'importance de la forme des granulats (roulés ou concassés) ainsi que de la granulométrie qui influent sur la compacité du squelette et sur le volume de pâte pour assurer un bon écoulement du béton.

Ensuite, pour lubrifier la structure et maintenir une homogénéité permettant à la fois un écoulement sur de grandes distances et éviter la ségrégation, le volume de pâte doit être optimisé en conséquence. Pour cela, l'utilisation des additions minérales est devenue incontournable. En effet, ces poudres apportent au béton un volume de fines important tout en limitant les effets négatifs d'une quantité trop importante de ciment (diminution des coûts et de la chaleur d'hydratation).

La pâte doit également être fluide pour permettre l'écoulement, mais un simple ajout d'eau n'est pas suffisant pour atteindre la fluidité. En effet un ajout d'eau trop important entrainerait une altération significative des propriétés à l'état durci du béton (résistance mécanique faible, porosité trop importante). Il est alors indispensable d'employer des superplastifiants qui permettent une meilleure dispersion des particules fines du ciment et des additions minérales.

1.3.3 CARACTERISATIONS A L'ETAT FRAIS ET CATEGORIES DE BAP

Comme nous venons de le voir, la formulation d'un béton autoplaçant est essentiellement focalisée sur l'obtention des propriétés à l'état frais. C'est pour cela que de nombreuses recherches visent également au développement de techniques de caractérisation du critère autoplaçant.

A l'état frais, c'est en réalité une combinaison de propriétés contradictoires inhérentes à la structure multiphasique du béton qu'il faut considérer. De ce fait, il est nécessaire de caractériser chacune des facettes du matériau à travers plusieurs essais. Ainsi, un ensemble de tests combinés a été mis en place pour pouvoir observer toutes les facettes de l'écoulement du béton.

1.3.3.1 ESSAIS PRATIQUES

L'intérêt majeur d'un BAP réside dans ses propriétés à l'état frais qui lui permettent d'apporter une réelle innovation dans la construction actuelle. S'il est alors important de pouvoir caractériser ces bétons d'un point de vue de l'écoulement, cela passe à la fois par la

mise au point d'essais simples optimisés pour une utilisation sur chantier mais également par des caractérisations plus poussées dans le cadre des études en laboratoire.

Dès la mise en place des BAP, de nombreux essais ont été développés, regroupés sous la forme de recommandations en 2002 puis en 2005 par l'EFNARC [EFNARC, 2002], [EFNARC, 2005], par de Schutter [de Schutter, 2005] en 2005 et enfin par l'AFGC dans le cadre du Projet National Béton Autoplaçant [AFGC, 2008]. Ces recommandations ont finalement conduit à l'écriture d'une norme européenne EN 206-9, Règles complémentaires pour le béton autoplaçant datant de juin 2010 [NF EN206-9].

En vue d'une caractérisation complète du matériau, il est nécessaire de s'intéresser à trois comportements:

- la capacité de remplissage,
- la capacité de passage,
- le maintien de la stabilité.

Les principaux essais présentés ici et utilisés dans le travail de thèse, permettent donc d'étudier l'ensemble des propriétés à l'état frais du BAP (Tableau 1-3). Si ici un bref aperçu des essais est donné de manière à expliciter la classification des BAP en fonction de leur application, une présentation détaillée en sera faite dans le chapitre 5 qui traite de la faisabilité BAP.

Tableau 1-3: utilité des différents essais rhéologiques ([EFNARC, 2002], [EFNARC, 2005], [NF EN 206-9])

Méthode	Remplissage	Viscosité	Passage	Ségrégation
Étalement	étalement	T ₅₀		
V-funnel		Temps		
J-ring			étalement	
Boîte en L			Rapport H1/H2	
Stabilité				% de laitance
rhéologie	Seuil	viscosité		

1.3.3.2 LES CATEGORIES DE BETONS AUTOPLAÇANTS

Chacun des essais utilisés pour caractériser l'écoulement du béton est associé à des valeurs limites définissant des classes de béton autoplaçant. Ces classes sont reliées à des contextes

de mise en œuvre. On peut voir dans la Figure 1-7 que les BAP peuvent être utilisés pour l'ensemble des situations de mise en œuvre.

Viscosité VS → étalement t50 VF → V-funnel				Résistance ségrégation/ capacité de passage
VS2 > 2s 9s ≤ VF2 ≤ 25s	Inclinées			Capacité de passage à définir pour SF1 et SF2
VS1 ou 2 VF1 ou 2		Verticales	Verticales et minces	Résistance à la ségrégation à définir pour SF3
VS1 ≤ 2s VF1 ≤ 8s	Horizontales			Résistance à la ségrégation à définir pour SF2 et SF3
	SF1 55 à 65cm	SF2 66 à 75cm	SF3 76 à 85cm	
	<u>Etalement</u>			

Figure 1-7: classe de béton en fonction des propriétés à l'état frais ([Walraven, 2003], reprise par [EFNARC, 2005], [NF EN 206-9])

1.4 LES FILLERS CALCAIRES

L'intérêt est maintenant focalisé sur le rôle joué par l'addition minérale dans le matériau autoplaçant. La suite de l'étude bibliographique va donc s'évertuer à mettre en avant les relations existantes entre les propriétés des fillers calcaires et leurs comportements dans une matrice cimentaire en se focalisant principalement sur les propriétés à l'état frais.

1.4.1 PROPRIETES REQUISES DU FILLER CALCAIRE EN TANT QU'ADDITION MINERALE

Un filler calcaire est une fine minérale obtenue par broyage d'une roche calcaire de manière à répondre aux critères de conformité de la norme sur les additions minérales calcaires (NF P18-508). L'appellation de filler calcaire vient du fait que cette addition, si elle est broyée assez finement (Tableau 1-4), s'insère dans le squelette granulaire du ciment (Figure 1-8) et

permet donc de combler les vides entre les autres particules de dimensions plus importantes du béton (ciment, granulats). L'effet, appelé effet filler, se traduit par une compacité plus importante du squelette granulaire et va donc avoir des effets sur les propriétés aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci.

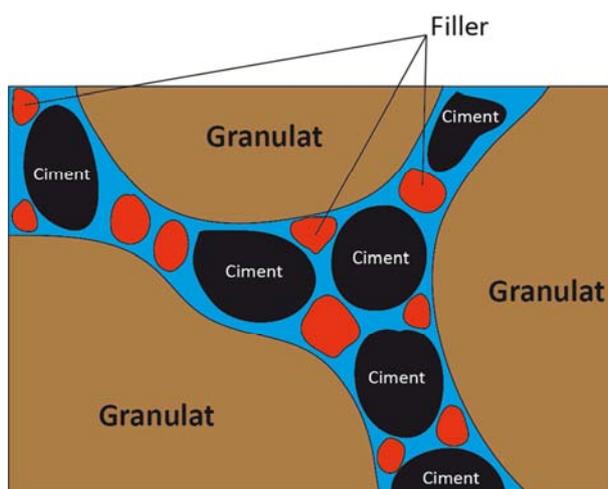


Figure 1-8: illustration de l'effet filler

Les additions calcaires sont des additions de Type I classées comme quasiment inertes. Les critères qui les définissent dans la norme NF P18-508 [NF P18-508] représentent des propriétés physiques et chimiques (Tableau 1-4, Tableau 1-5).

Tableau 1-4: critères sur les propriétés physiques

propriétés	Passant à 63 μ m	Blaine
critères	> 63%	> 2000cm ² /g

Tableau 1-5: critères sur les propriétés chimiques

Propriétés	Indice d'activité	Teneur CaCO ₃ total	Valeur de Bleu	Teneur en sulfate
critères	>0,68	> 62%	< 1,3 g/100g	< 0,15%

Si l'addition calcaire répond aux critères de conformité de la norme NF P18-508, elle peut alors être prise en compte lors de la formulation du béton pour des dosages prescrits par la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1]. Dans ce contexte une partie du filler calcaire peut être utilisée dans le calcul du liant équivalent (Eq 1-1) en respectant les restrictions imposées par la classe d'environnement (Eq. 1-2) (Annexes A.1.1).

$$Liant\ équivalent = Leq = C + kA \quad \text{Eq. (1-1)}$$

Avec :

C = dosage en ciment en kg/m^3 .

A = quantité de l'addition en kg/m^3 .

k = coefficient de prise en compte de l'addition à condition que l'indice d'activité de l'addition calcaire soit supérieur à 0,71.

Et :

$$0 < \frac{A}{A+C} < 0,25 \quad \text{Eq. (1-2)}$$

1.4.2 VARIATION OBSERVEE DES PROPRIETES DES FILLERS

D'un point de vue de la composition minéralogique, la norme impose un dosage en calcite supérieur à 62%, et nous retrouvons des fillers commercialisés couvrant cette gamme (exemple de 75% à 99,5%, valeurs extraites de [Michel, 2007]). Certaines roches moins « pures » peuvent contenir d'autres composants principaux comme de la dolomie ou du quartz ainsi que des composants secondaires comme Al_2O_3 , Fe_2O_3 et des alcalins à des dosages variables.

De plus, des impuretés telles que le graphite, des argiles peuvent être présentes dans les inclusions de la roche. Présentes en dosages généralement faibles, ces impuretés peuvent influencer les propriétés des fillers et ont un potentiel réactif très important avec les composants du béton. Les argiles influent notamment fortement sur la demande en eau [Michel 2007] alors que le graphite peut avoir des interactions avec les adjuvants chimiques [Jolicoeur, 2009].

D'autre part, du fait à la fois du processus de production (broyage, tamisage) et de la nature de la roche (dureté, porosité), les fillers calcaires présentent des propriétés physiques très variables. Les principales propriétés mises en avant sont :

- la finesse, mesurée soit par la surface spécifique Blaine ou alors BET; on trouve des fillers allant de $2200 \text{ cm}^2/\text{g}$ à $7700 \text{ cm}^2/\text{g}$ (en Blaine [Michel, 2007]) et de $12000 \text{ cm}^2/\text{g}$ à $70000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (en BET respectivement [Michel, 2007] et [Bigas, 2002]);

- la distribution granulométrique représentée par des indicateurs comme le diamètre à 50% de passant (d_{50}) de moins de $1\mu\text{m}$ à plus de $60\mu\text{m}$ [Gallias, 2000] ou le coefficient d'uniformité de la distribution ($C_u = d_{60}/d_{10}$);
- la morphologie des particules, variable d'un filler à l'autre [Esping, 2003].

A ce stade, on constate que la conformité à une norme peut être donnée à des fillers dont les propriétés varient grandement. Qu'en est-il alors de l'incidence de cette variation sur les propriétés du béton aux états frais et durci?

1.5 INFLUENCE DES FILLERS CALCAIRES SUR LES PROPRIETES DES BETONS

Si un filler calcaire est essentiellement utilisé comme une addition inerte permettant de remplacer une partie du ciment et éventuellement d'augmenter le volume de poudre dans le béton, son influence sur les propriétés du béton depuis l'état frais jusqu'à l'état durci est un aspect important à prendre en compte pour limiter l'apparition de désordres (homogénéité, aspect de surface, baisse des résistances).

1.5.1 INFORMATION DE LA LITTERATURE

Du fait de sa grande utilisation dans l'industrie, de nombreuses études traitent des bétons autoplaçants incorporant des fillers calcaires dans leurs formulations. Focalisées majoritairement sur l'étude des propriétés du produit fini, elles négligent généralement les propriétés des fillers et leurs influences sur les propriétés des BAP.

A la lecture des articles traitant des propriétés des bétons autoplaçants aux différents états (frais, durci), il ressort un manque d'information sur les propriétés des fillers calcaires utilisés. En effet, exception faite de quelques études s'intéressant spécifiquement aux propriétés des fillers en relation avec les propriétés dans la matrice cimentaire, la majorité des publications fait état uniquement des propriétés de bases des fillers avec au mieux celles recommandées par la norme [NF P18-508] et au pire juste de leur dénomination commerciale, négligeant ainsi leur impact sur les résultats obtenus.

Sur une base de 69 publications, issues de journaux internationaux et d'actes de congrès, traitant de tous les aspects du béton autoplaçant (formulation, écoulement, résistance, durabilité), et qui incorporent des fillers calcaires :

- 65% donnent des indications sur la composition chimique (dont plus de 25% restent limitées à l'indication du dosage en CaCO_3);
- 54% renseignent la densité vraie du produit;
- 49% donnent des informations sur la granulométrie (se limitant généralement à quelques indicateurs de granulométrie tels que d_{90} , d_{50} , d_{10});
- 45% donnent la surface spécifique Blaine;
- 11% renseignent la surface spécifique BET;
- 12% donnent des indications sur la forme des particules;
- une seule étude renseigne de la présence d'argiles dans les fillers.

Les trois dernières statistiques représentent les publications qui se focalisent sur les propriétés des fillers et de leur influence sur le comportement d'une matrice cimentaire. C'est à partir de celles-ci que les observations sur le rôle des fillers calcaires dans les bétons autoplaçants vont être analysées plus en profondeur dans le paragraphe suivant.

1.5.2 INFLUENCE DU FILLER SUR L'ETAT FRAIS

1.5.2.1 RHEOLOGIE DES MELANGES CIMENTAIRES

Un béton est une suspension complexe du fait du grand nombre de paramètres de formulation induit par la grande distribution des particules considérées, de l'évolution dans le temps des propriétés dues aux réactions chimiques, et de la présence de nombreux adjuvants chimiques.

Le matériau est alors défini par :

- un seuil d'écoulement τ_0 (en Pa), qui représente l'énergie nécessaire pour initier l'écoulement au sein de la suspension;
- généralement la viscosité dynamique ou viscosité apparente μ (en Pa.s) (Eq. 1-3) qui caractérise le matériau en écoulement.

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. (1-3)}$$

Où τ (Pa) est la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement (s^{-1}).

Le seuil et la viscosité des matériaux cimentaires sont influencés par les frottements intergranulaires et le volume d'eau libre dans la suspension, eux même influencés par les paramètres de composition :

- la concentration volumique en solide qui lorsqu'elle augmente entraine une augmentation à la fois du seuil et des viscosités [Legrand 1971];
- la distribution du squelette granulaire [Legrand, 1971];
- la forme des particules; des particules plus anguleuses entraînent l'augmentation des frottements interparticulaires [Barrioulet, 1978];
- l'utilisation d'adjuvant [El Barrak, 2009]; le superplastifiant est le principal responsable de la variation du seuil de cisaillement et son comportement est différent selon l'état de déformation du matériau en écoulement.

1.5.2.2 CARACTERISTIQUES DU FILLER INFLUENÇANT LES PROPRIETES A L'ETAT FRAIS

La finesse d'un filler joue naturellement un grand rôle sur l'écoulement du béton. Mais des résultats contradictoires apparaissent selon la définition donnée à la finesse et la relation avec la demande en eau du béton. Les sections a et b illustre ce fait. Les composés secondaires et les impuretés contenus dans le filler sont également discutés dans la section c.

a) Surface spécifique

Puisque les fillers calcaires sont composés de particules de dimensions inférieures à 125 μ m, leur surface spécifique va jouer un rôle prépondérant sur l'écoulement en suspension [Legrand, 1971]. En effet, travaillant à l'échelle de la suspension de filler, Michel *et al* [Michel, 2007], montrent une relation directe entre la demande en eau mesurée par l'intermédiaire du β_p (demande en eau déterminée à partir d'une combinaison de mesures

d'étalement sur pâtes à teneur en eau variable [Filltech, 2007]) et la surface spécifique BET. On peut ainsi observer une augmentation de la demande en eau avec une augmentation de la surface spécifique BET (Figure 1-9).

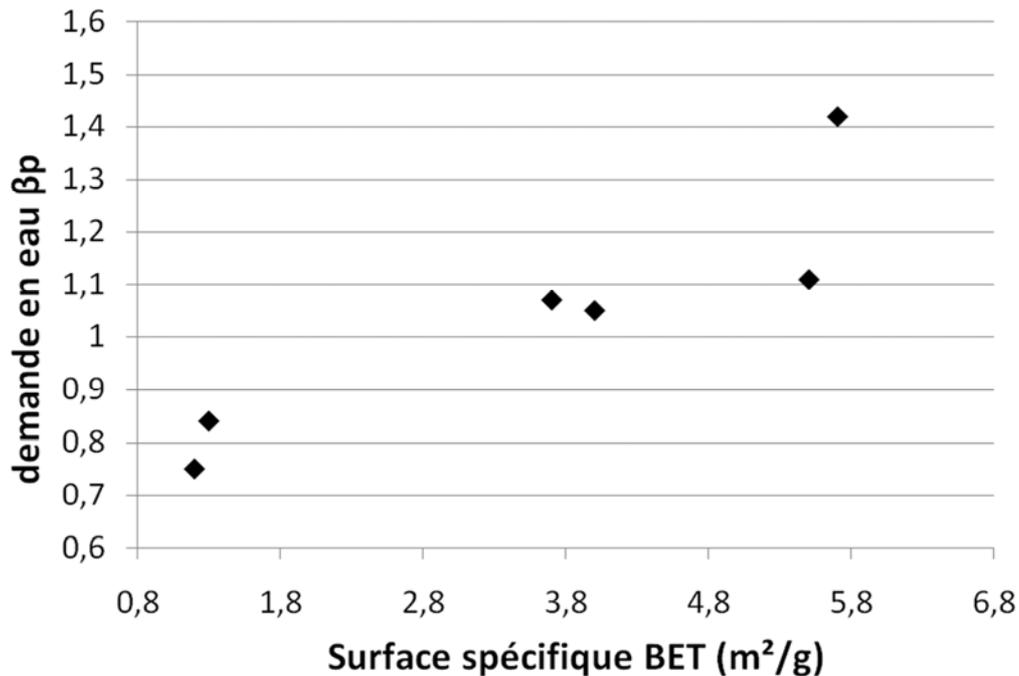


Figure 1-9: relation entre la demande en eau d'un filler et sa surface spécifique BET [Michel, 2007]

Cette demande en eau plus importante induite par une surface spécifique plus importante du filler calcaire va alors influencer sur les propriétés d'écoulement des mélanges cimentaires. En effet, plusieurs recherches montrent que l'augmentation de la surface spécifique du filler (mesurée par la technique BET ou Blaine) entraîne une altération des propriétés d'écoulement (à teneur en eau fixée) que ce soit à l'échelle de la pâte, du mortier [Michel, 2007], [Billberg, 1999] ou du béton [Nehdi, 1998], [Esping, 2008]. Dans l'exemple présenté sur la Figure 1-10, Esping montre que pour un dosage en eau constant à l'échelle du béton on observe une augmentation du seuil de cisaillement et des viscosités avec l'augmentation de la surface spécifique du filler (mesurée ici par la technique BET utilisant des molécules d'eau).

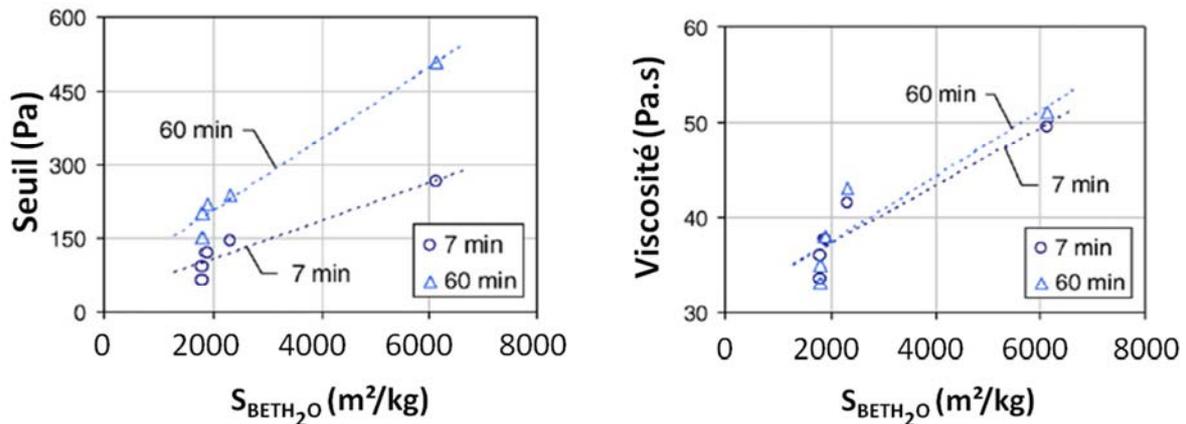


Figure 1-10: évolution des propriétés rhéologiques des BAP en fonction de la surface spécifique BET_{H_2O} de l'addition minérale d'après Esping O. [Esping, 2008]

Si l'on voit que la surface spécifique BET des fillers est un facteur important, influant sur les propriétés des mélanges cimentaires, celle-ci est à relier aux propriétés de la roche (porosité) et au process de fabrication (morphologie) [Esping, 2003], mais également à la présence d'argiles [Michel, 2007].

b) Finesse et distribution

L'utilisation d'un filler permet par définition de combler les vides entre les grains de dimensions plus importantes du ciment. Cela conduit à la réduction de la demande en eau de la pâte de ciment ainsi obtenue [Jones, 2003]. Cet effet est d'autant plus marqué que le filler est fin. Ainsi, l'utilisation d'un filler plus fin (finesse Blaine) et avec une meilleure distribution (déterminée sur la base du coefficient d'uniformité de la courbe granulométrique) permet de réduire la quantité de superplastifiant pour la formulation d'un béton autoplaçant [Hilali]. L'arrangement granulaire des particules est, au-delà de la finesse, aussi dicté par la morphologie du filler [Jones, 2003].

c) Influence des composés secondaires et des impuretés

Se focaliser uniquement sur les propriétés physiques des fillers comporte le risque d'observer des comportements encore plus contradictoires du fait de l'influence que peuvent avoir certaines propriétés de composition des fillers sur les propriétés d'écoulement.

Il est montré qu'une fois mis dans un système contenant d'autres constituants comme le ciment et l'adjuvant chimique, les interactions entre tous ces éléments jouent un rôle

primordial dans le comportement de la suspension. Des variations faibles du dosage en MgO du filler (compris entre 1,75% et 2,86% massique) peuvent créer des interactions avec le superplastifiant (cas du polyacrylate) et causer un accroissement de la viscosité de la pâte de filler [Nehdi, 2000]. Il n'y a pas d'explication claire de ce phénomène et des recherches supplémentaires doivent être effectuées à ce sujet.

Les impuretés et plus spécialement les argiles contenues dans le filler, généralement négligées, influent également sur les propriétés d'écoulement de la suspension cimentaire [Filltech, 2007] (Figure 1-11). Il est en effet montré qu'une teneur plus importante en argiles dans le filler peut entraîner des pertes d'écoulement à l'échelle du mortier en raison d'une demande en eau accrue de ces fillers en fonction de la teneur en argiles [Michel, 2007].

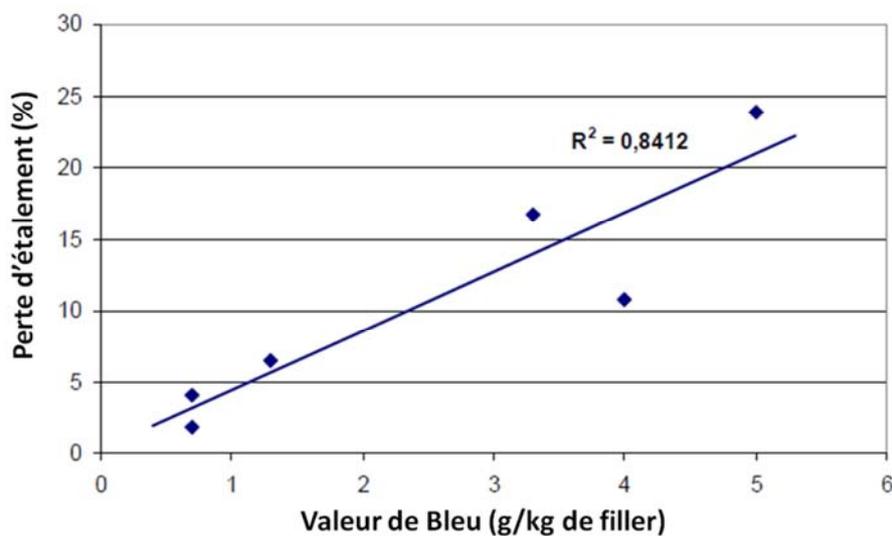


Figure 1-11: perte d'étalement par rapport au mortier de référence (0% de filler) en fonction de la teneur en argiles des fillers (35% de filler en masse de ciment) [Filltech, 2007]

1.5.3 INFLUENCE DU FILLER SUR L'ETAT DURCI

a) Résistance mécanique

Il est montré que l'utilisation de filler permet l'amélioration des résistances mécaniques des mélanges cimentaires (pâte, mortier, béton). Cet effet positif dépend fortement du dosage en filler et le maximum de résistance est généralement atteint avec un taux de substitution de 10% [Michel, 2007], [Topçu, 2003], [Felekoglu, 2007]. Au-delà, l'effet du filler n'entraîne pas de modification des résistances ou alors entraîne une diminution. Une augmentation de

la finesse du filler permet d'améliorer les résistances des mélanges cimentaires sur mortier [Lawrence, 2000].

Cette influence positive du filler sur les résistances mécaniques des bétons peut être expliquée par deux phénomènes. Tout d'abord, l'ajout de filler fin permet d'améliorer la densité de la matrice générale du béton et plus spécifiquement de la zone de transition pâte-granulats [Boziljkov, 2003].

D'un autre côté, bien que qualifié d'addition inerte, le filler calcaire influe sur l'hydratation du ciment en servant de site de nucléation [Ye, 2007] mais également en modifiant les produits d'hydratation formés [Kakali, 2000], [Xiong, 2003], [Péra, 1999], [Husson, 1992].

En effet Bonavetti *et al* [Bonavetti, 2001] montrent que dans une pâte de ciment contenant du filler calcaire, les analyses DRX mettent en évidence trois phases :

- de 1 à 7 jours, formation de carboaluminate hydraté, d'ettringite et diminution de la quantité de CaCO_3 ;
- de 7 à 28 jours, transformation de l'ettringite en aluminat hydraté; stabilisation de la formation de carboaluminate hydraté ;
- après 28 jours, l'excès d'ions carbonate en solution entraîne la transformation du sulfoaluminate hydraté en carboaluminate hydraté (plus stable [Zhang, 1980] ; l'augmentation des sulfates en solution entraîne la reconversion de sulfoaluminate hydraté en ettringite.

La formation de carboaluminate est également détectée lors de la formulation de mortier contenant des granulats calcaires. En effet, on peut observer à la surface des granulats des figures d'attaque. L'intensité de l'attaque des granulats calcaires par le sulfoaluminate hydraté dépend de la nature du granulats, de l'orientation cristallographique des grains de calcite et de la quantité de sulfoaluminate hydraté présent (c'est-à-dire de la température de cure et du rapport Eau/Ciment) [Farran, 1956], [Ollivier, 1981]

Les fillers calcaires accélèrent le degré d'hydratation du ciment (Figure 1-12) et de ce fait l'action positive du filler sur les résistances est essentiellement marquée en ce qui concerne les résistances au jeune âge (entre 1 et 7 jours) [Escadeillas, 1988] et a tendance à être négligeable au long terme [Zhu, 2004], [Voglis, 2005].

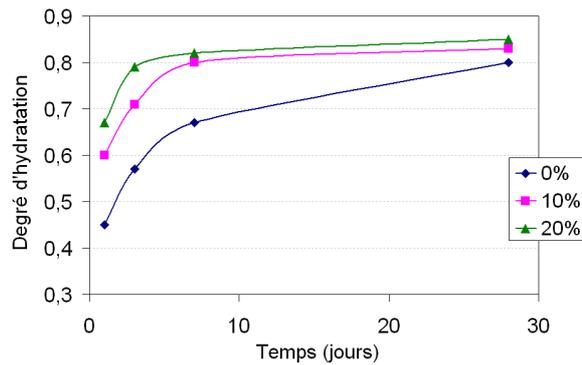


Figure 1-12: évolution du degré d'hydratation en fonction du dosage en filler (0, 10, 20%) [Bonavetti, 2003]

b) Durabilité

La durabilité des bétons peut être reliée en grande partie à la pénétration d'agents nocifs (CO_2 , chlorure...). L'étude de la perméabilité des bétons contenant des fillers calcaires est donc un point essentiel si l'on veut étudier leur comportement à long terme. Pour les essais de perméabilité, que ce soit au gaz ou à l'eau, les résultats semblent contradictoires suivant les études réalisées.

Alors que Boel et al [Boel, 2007] trouvent une perméabilité au gaz plus importante pour les bétons contenant du filler calcaire, les essais de Assié et al [Assié, 2007] et de Zhu et al [Zhu, 2003] montrent qu'elle est égale voire inférieure à celle de bétons sans filler.

Les résultats trouvés pour la perméabilité et la sorptivité à l'eau varient suivant les recherches effectuées. En effet, [Tsvilis, 2000], [Tsvilis, 2003], [Boel, 2007] montrent que l'ajout de filler n'influe pas sur ces deux caractéristiques alors que [Zhu, 2003] trouvent des valeurs légèrement inférieures pour les bétons fillerisés. Il faut, pour pouvoir interpréter ces résultats, tenir compte du fait que les essais de perméabilité sont fortement dépendants du pré-traitement (température, durée de séchage) appliqué aux échantillons.

1.6 BILAN

Les auteurs travaillant avec des fillers calcaires dans les compositions de bétons autoplaçants, font rarement cas des propriétés complètes des fillers et relient généralement les propriétés du produit fini aux paramètres de formulation (dosage en eau, en

superplastifiant) en négligeant les propriétés des fillers. En même temps, nous avons mis en avant que les fillers calcaires utilisés dans les formulations de bétons autoplaçants présentent une grande variabilité dans leurs propriétés. Ces propriétés, induites à la fois par la nature de la roche et le process de fabrication, influent sur les propriétés des bétons aussi bien à l'état frais qu'à l'état durci. Suivant les paramètres considérés, et notamment l'exemple de la définition de la finesse (soit au sens de la surface spécifique, soit au sens de la distribution), les résultats obtenus semble contradictoires. D'un côté, il est montré un accroissement de la demande en eau en fonction de la finesse (surface spécifique) alors que de l'autre, on constate une diminution de la demande en eau en fonction de la finesse (distribution).

Au-delà des paramètres physiques des fillers, il est également montré une grande influence des composés secondaires (oxyde de magnésium) ainsi que des impuretés (argiles) surtout lors de l'utilisation d'adjuvants chimiques.

Si lors des études présentées dans la littérature, l'utilisation d'un filler calcaire, généralement bien intégré dans la méthode de formulation, n'est semble-t-il pas un obstacle pour la formulation d'un BAP, la réalité sur le terrain est toute autre (cf. §1.1). Les études de cas montrent que les interactions multiples et imprévisibles qui peuvent exister entre les fillers et les autres constituants peuvent entraîner des comportements inattendus et parfois dommageables conduisant à la conclusion que le filler est impropre à une utilisation BAP.

En réalité, cette conclusion est un peu rapide et provient du fait que les modifications dans les propriétés du filler (ou d'un autre constituant) ne sont généralement pas prises en compte dans la formulation. En réalité toute modification aussi faible soit-elle en terme de dosage ou de nature doit être parfaitement intégrée dans le processus de formulation.

Pour cela, il est nécessaire de connaître parfaitement les propriétés des produits utilisés et de mettre en avant les indicateurs qui permettent d'attirer l'attention sur des risques potentiels de désordres, mais surtout de connaître les outils qui permettent de les prendre en compte et ainsi d'éviter les désordres.

Il faut donc pouvoir prendre en compte le plus grand nombre de propriétés (finesse, morphologie, composition) avec un nombre limité de mesures et si possible en se limitant à

l'échelle de la poudre elle-même, voire de la pâte (suspension de filler ou suspension cimentaire) de manière à diminuer la lourdeur des manipulations. Ainsi, au cours de la présentation des travaux qui va être effectuée dans la suite de ce mémoire, nous nous intéresserons graduellement aux différentes échelles d'étude de manière à mettre en avant les propriétés clés :

- caractérisation d'usage et approfondie des fillers sélectionnés (Chapitre 2 et 3);
- caractérisation de l'écoulement en suspension cimentaire ou non, incorporant un superplastifiant ou non (Chapitre 4).

Les caractérisations et analyses qui en découlent nous permettront enfin de passer à l'échelle du béton (Chapitre 5) afin de répondre à la question de savoir si tout filler calcaire, conforme à sa norme, est compatible avec l'autoplacement.

CHAPITRE 2. MATERIAUX UTILISES

Ce chapitre présente et justifie les matériaux utilisés dans l'étude de l'écoulement des suspensions (Chapitre 4 et 5):

- *les fillers calcaires, sélectionnés d'abord par analyse discriminante de la base de données physico-chimiques fournie par l'entreprise, sont ensuite caractérisés classiquement (compositions chimique et minéralogique, densité, distribution, finesse);*
- *les ciments, superplastifiants et les squelettes granulaires (sable+gravillon) sont enfin traités; les caractéristiques présentées sont, pour ces matériaux, essentiellement issues des données des producteurs.*

Dans l'objectif de comprendre pourquoi et de quelle manière un filler peut influencer sur l'écoulement d'un béton, il semble judicieux de sélectionner de manière non arbitraire des fillers ayant des propriétés fortement différentes parmi ceux issus des sites de production compatibles avec une utilisation dans les bétons.

Le choix des autres constituants (ciment, superplastifiant, granulats) est également justifié afin de pouvoir observer les interactions en fonction de la nature du filler à différentes échelles (pâte, chapitre 4 et béton, chapitre 5)

2.1 SELECTION DES FILLERS

Des fillers conformes à la norme NFP 18-508 [NF P18-508] ont été sélectionnés à partir d'une base de données physico-chimiques parmi l'ensemble des douze produits disponibles pour l'application béton. Ces produits peuvent être issus de carrières différentes et peuvent suivre des process de production différents (extraction, broyage, tamisage). Ces paramètres ne sont pas étudiés directement mais ils sont implicitement pris en compte à travers l'étude détaillée des propriétés résultantes des poudres (cf. §2-2 et chapitre 3).

La base de données est établie par l'entreprise dans un souci de suivi de la production, depuis la mise en vente du produit. Dans la mesure où les différents sites de production fournissent des produits destinés à des applications variées (amendement de sols en agriculture, alimentation animale, industrie du béton), pas moins de 60 propriétés sont mesurées de manière régulière afin de vérifier la conformité avec les normes correspondantes. Seules les propriétés reliées à une utilisation dans les bétons ont été analysées. Pour un filler, une propriété est analysée à partir de la moyenne des résultats issus des trois dernières années au commencement de la thèse afin d'être le plus réaliste possible de la production.

La stratégie de sélection des fillers et les résultats associés sont maintenant présentés.

2.1.1 IDENTIFICATION DE FAMILLES DE FILLERS CALCAIRES PAR ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)

2.1.1.1 PRINCIPE

Les données à analyser sont représentées par un ensemble n d'unités $\{u_1, u_2, \dots, u_i, \dots, u_n\}$ ou d'individus (ici les fillers calcaires étudiés) pour lequel on observe une série p de variables quantitatives $\{v_1, v_2, \dots, v_i, \dots, v_p\}$ qui sont les propriétés mesurées sur les fillers (Figure 2-1).

$$\text{Matrice de données} = \begin{matrix} & v_1 & v_2 & \dots & v_j & \dots & v_p \\ \begin{matrix} u_1 \\ u_2 \\ \cdot \\ u_i \\ \cdot \\ u_n \end{matrix} & \left[\begin{matrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2j} & \dots & x_{2p} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \dots & \cdot \\ x_{i1} & x_{i2} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{ip} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nj} & \dots & x_{np} \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

Figure 2-1: Matrice de calcul de l'ACP (d'après [Duby, 2006])

L'analyse en composantes principales consiste à représenter les variables dans un espace géométrique à plusieurs dimensions permettant de dilater la variance des données. Cet espace sera ainsi défini par des axes indépendants qui représentent chacun un ensemble de variables ou de propriétés étudiées et qui permettent d'expliquer la variabilité des données. Il devient alors possible de discriminer les fillers en les représentant dans un espace qui maximise la variance de leurs propriétés.

En pratique, de manière à s'affranchir de la valeur absolue des propriétés qui pourrait biaiser l'analyse, l'ensemble des données est harmonisé en effectuant, pour chacune des propriétés, le centrage sur le centre de gravité (la moyenne) des observations et la réduction (division par l'écart-type sur les mêmes observations).

Le nuage de données ainsi obtenu est ensuite projeté dans différentes directions. Il est alors identifié la 1^{ère} composante principale C1, ou premier axe qui va passer par le centre de gravité du nuage, centre de gravité par lequel les projections du nuage sont le plus dispersées (Figure 2-2).

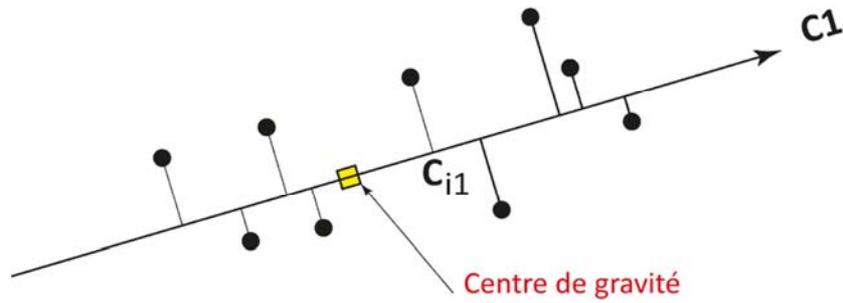


Figure 2-2: Représentation de la première composante principale C1

Le deuxième axe de projection (ou deuxième composante principale C2) est recherché sur le même principe en imposant qu'il soit perpendiculaire à C1 et qu'il passe par le centre de gravité défini lors de l'identification de C1.

Le plan représenté par C1 et C2, appelé plan principal, représente la meilleure distorsion du nuage de données (Figure 2-3).

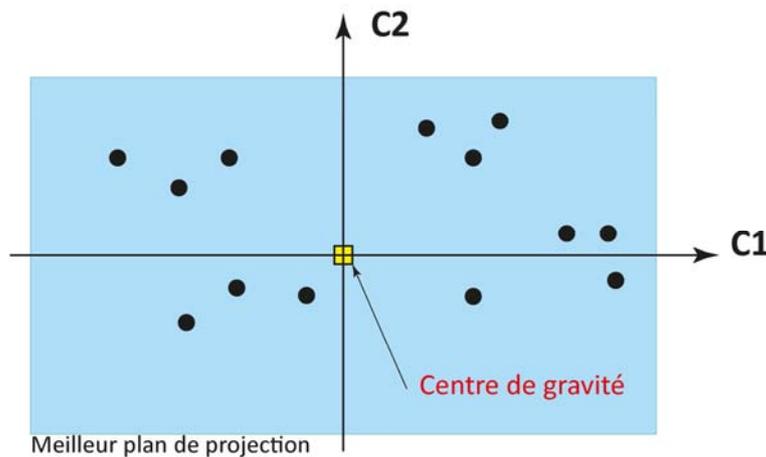


Figure 2-3: plan principal

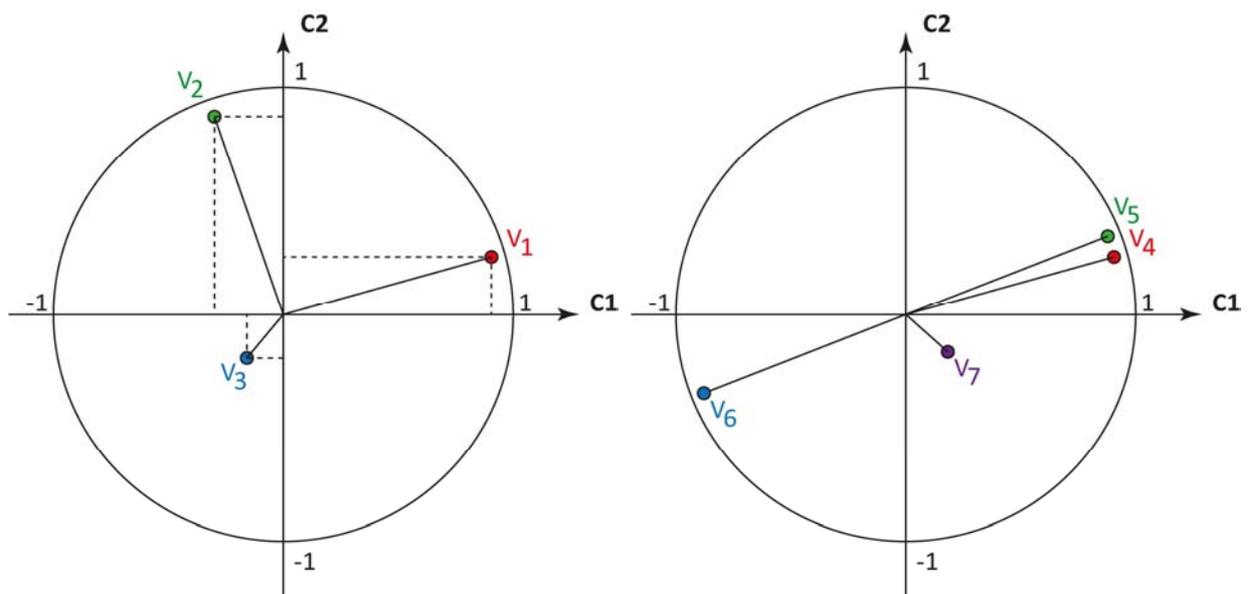
Pour compléter cette analyse, il est nécessaire de travailler avec le nombre d'axes, c'est-à-dire la dimension de l'espace d'analyse, permettant de représenter au moins 80% de la variance de l'ensemble des données analysées, soit 80% de l'information. Cette étude va mettre en avant l'existence ou non de groupes d'individus (familles) qui se ressemblent suivant les différents plans d'analyse, mais va également déterminer les corrélations entre les variables qui représentent un axe donné.

En effet lors de la représentation des individus dans les plans principaux, chaque axe est porteur d'information en relation avec une ou plusieurs variables représentatives. La relation

entre les axes et les variables v_i est représentée lors de la construction des cercles des corrélations.

Dans cette représentation nous avons:

- v_1 et v_2 associées respectivement aux axes C1 et C2 (Figure 2-4a), et v_3 est associée à aucun de ces deux axes;
- v_4 et v_5 sont corrélées positivement, (v_4 ; v_5) et v_6 sont corrélées négativement et v_7 n'est corrélée avec aucune autre propriété (Figure 2-4b).



a) Corrélations variables/axes

b) Corrélations entre variables

Figure 2-4: représentation graphique des corrélations

Des tests de normalité montrent que les données étudiées (Tableau 2-1) ne suivent pas une loi normale. Ainsi, l'établissement des corrélations selon le coefficient de Bravais-Pearson n'a aucun sens. Nous avons alors utilisé une approche non paramétrique ne supposant aucune forme de relation. Celle-ci est basée sur le Tau de Kendall (Eq. (2-1)). Le Tau de Kendall est une corrélation de rang qui calcule le pourcentage de paires convergentes et divergentes (Figure 2-5) ([Kendall, 1955] cité par [Abdi, 2007]).

$$\tau = \frac{\Sigma \text{paires convergentes} - \Sigma \text{paires divergentes}}{\Sigma \text{paires}}$$

Eq. (2-1)

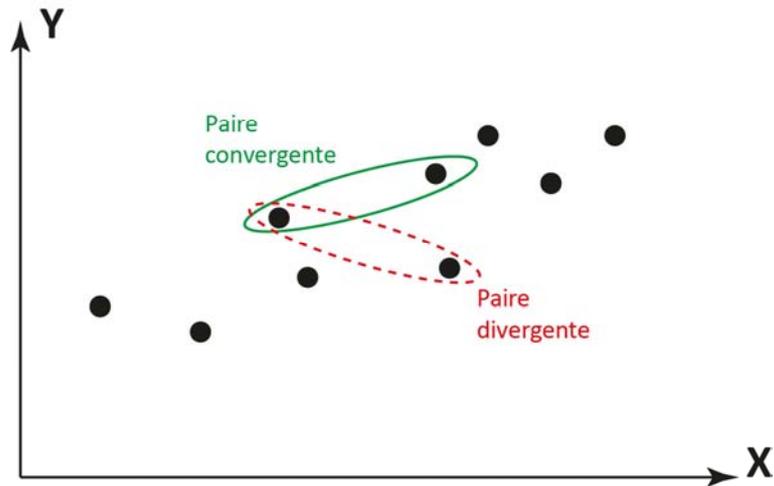


Figure 2-5: représentation des corrélations de Kendall

2.1.1.2 ANALYSES

Dans le cadre d'une approche statistique comme l'analyse en composantes principales, l'étude ne peut être réalisée que sur une matrice de données complète. De ce fait nous avons réduit le nombre des propriétés à celles qui étaient complètes pour l'ensemble des fillers destinés au marché des bétons.

On peut noter que les principales propriétés qui doivent être mesurées dans le cadre d'une application bétons sont bien présentes dans la matrice d'analyse (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). C'est à partir de celles-ci que la discrimination sera possible.

Après avoir défini la matrice de données, la deuxième étape est le calcul de la matrice de corrélation. Les corrélations déterminées avec le Tau de Kendall sont significatives (au seuil de signification $\alpha=0,05$) pour des valeurs supérieures à 0,455 pour douze individus (douze fillers) [Neave, 1998].

Dans ce cas, la matrice des corrélations (Tableau 2-2) fait émerger des relations évidentes d'une part entre $S_{SBLaine}$ et d_{50} (Figure 2-6), ce qui montre bien que la finesse du filler influence la surface spécifique Blaine; d'autre part entre la valeur de bleu (VB) qui est un indicateur de la présence d'argiles dans un matériau et les teneurs en Fe_2O_3 , Al_2O_3 et SiO_2 . Cette dernière corrélation provient du fait que ces trois oxydes entrent dans la composition des argiles.

Tableau 2-1: matrice de données des fillers LF_i utilisée pour la réalisation de l'ACP

Variables	S _{s,Blaine} (cm ² /g)	VB*	D ₅₀ (µm)	Teneur Eau (%)	I ₂₈ **	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	Soufre (%)
Individus											
LF1	6890	3,04	3,4	0,10	0,76	0,45	0,40	0,26	1,11	96,9	0,02
LF2	4490	2,14	6,2	0,11	0,76	0,43	0,28	0,19	0,77	97,5	0,02
LF3	4240	1,67	12,3	0,07	0,77	2,06	0,10	0,07	0,16	95,0	0,02
LF4	5750	1,66	3,6	0,11	0,77	0,34	0,04	0,05	0,16	98,7	0,03
LF5	4750	1,43	8,5	0,12	0,77	0,51	0,27	0,54	3,19	94,4	0,08
LF6	5750	4,22	5,1	0,27	0,77	0,53	0,87	0,89	4,64	92,2	0,04
LF7	4440	2,31	7,2	0,10	0,76	0,55	0,29	0,18	0,87	97,1	0,02
LF8	3540	1,71	12,7	0,08	0,77	2,01	0,09	0,06	0,15	95,5	0,02
LF9	3640	2,00	8,8	0,05	0,84	0,21	0,12	0,12	0,57	98,5	0,01
LF10	3730	3,98	7,8	0,10	0,76	0,33	0,20	0,38	1,37	97,0	0,01
LF11	3560	2,87	9,0	0,13	0,75	0,29	0,12	0,26	1,03	97,8	0,01
LF12	5660	1,20	6,3	0,10	0,76	0,23	0,05	0,06	0,18	98,9	0,01

*valeur de bleu, ** indice d'activité

Maximum Minimum

Tableau 2-2: Matrice des corrélations (Kendall)

Propriétés	S _{s,Blaine}	VB	D ₅₀	Teneur en eau	Indice d'activité	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaCO ₃	S
S _{s,Blaine}	1										
VB	-0,03	1									
D ₅₀	-0,76	-0,15	1								
Teneur en eau	0,34	0,18	-0,27	1							
Indice d'activité	0,00	-0,22	0,15	-0,29	1						
MgO	0,03	0,03	0,09	-0,05	0,22	1					
Fe ₂ O ₃	0,26	0,60	-0,38	0,19	-0,13	0,23	1				
Al ₂ O ₃	0,15	0,62	-0,15	0,41	-0,15	0,06	0,70	1			
SiO ₂	0,23	0,56	-0,23	0,45	-0,18	0,02	0,65	0,88	1		
CaCO ₃	-0,06	-0,24	-0,12	-0,05	-0,29	-0,61	-0,44	-0,46	-0,41	1	
S	0,47	-0,16	-0,28	0,41	0,28	0,38	0,17	0,13	0,11	-0,41	1

Corrélations justifiées

Corrélations non justifiables

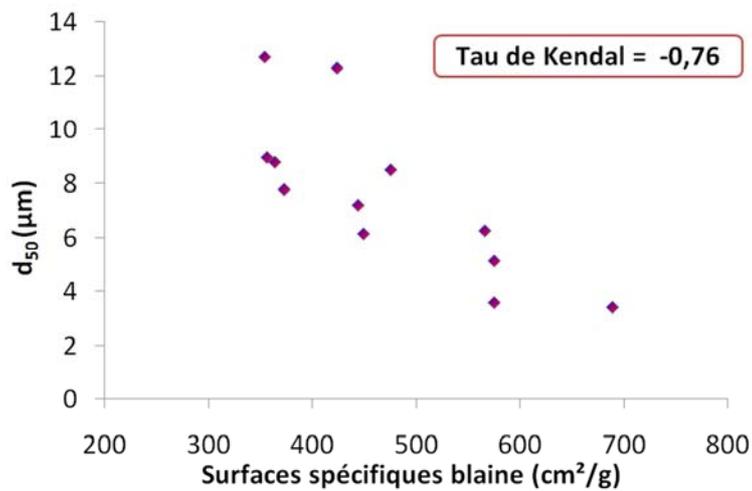


Figure 2-6: corrélations entre le d50 et la surface spécifique Blaine

Dans notre cas, les quatre premiers axes de représentation des données rassemblent 80% de l'information, ils sont donc suffisamment représentatifs (Figure 2-7).

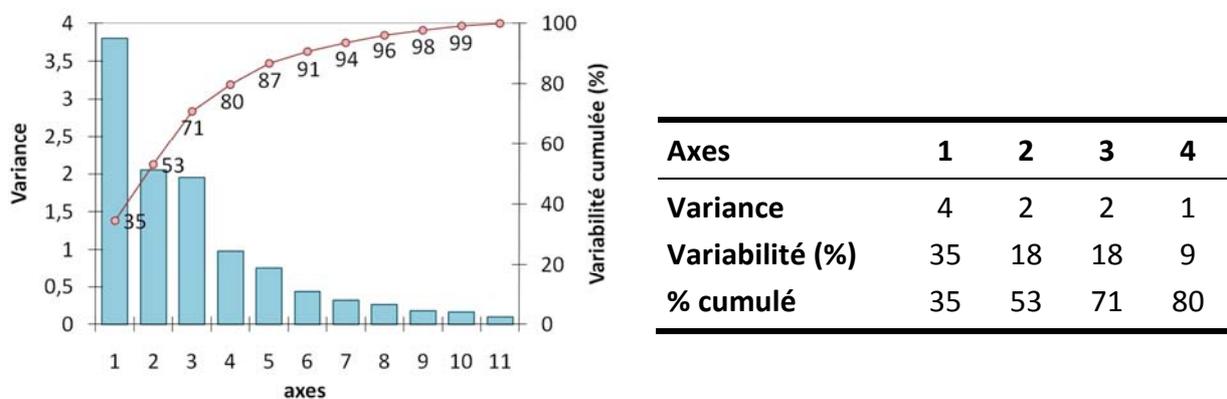


Figure 2-7: valeurs propres et variabilité

La distinction des familles de fillers devra donc se faire suivant ces quatre axes principaux, tout en sachant que la plus grande part de la variabilité est représentée par les deux premiers axes. Mais dans un premier temps, il faut expliquer la signification de chaque axe. En calculant les corrélations entre les propriétés et les composantes ou axes (Tableau 2-3), on peut associer à chaque axe les propriétés qu'il représente. On peut également représenter ces associations sur les cercles de corrélations (Figure 2-8).

La position des propriétés sur le graphique par rapport au cercle nous renseigne sur leur importance dans une direction donnée de l'espace d'analyse. Plus une propriété sera proche du cercle et d'un des axes, plus elle sera liée à l'axe. On peut donc voir que:

- l'axe 1 représente la valeur de bleu, teneur en Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 ;
- l'axe 2 représente l'indice d'activité, la teneur en MgO , $CaCO_3$ et soufre total;
- l'axe 3 représente la surface spécifique Blaine et le d_{50} ;
- l'axe 4 représente la teneur en eau

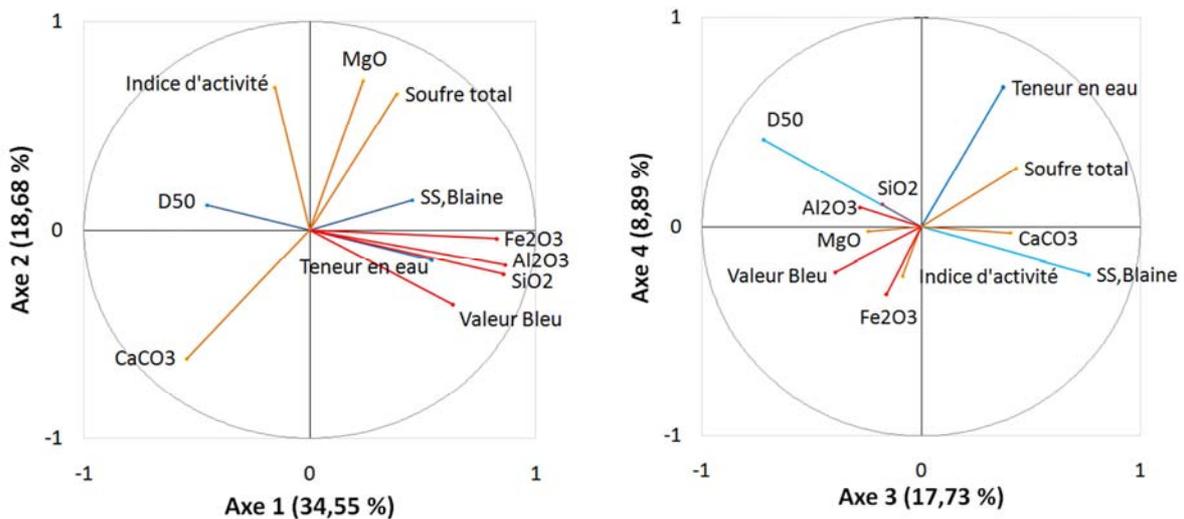


Figure 2-8: cercles des corrélations

Tableau 2-3: corrélations entre les variables et les axes principaux

Axes	1	2	3	4
SS,Blaine	0,454	0,145	0,765	-0,225
Valeur Bleu	0,633	-0,357	-0,391	-0,215
D50	-0,455	0,121	-0,719	0,419
Teneur en eau	0,538	-0,143	0,373	0,669
Indice d'activité	-0,154	0,687	-0,086	-0,233
MgO	0,237	0,718	-0,244	-0,022
Fe2O3	0,826	-0,039	-0,158	-0,318
Al2O3	0,865	-0,169	-0,280	0,095
SiO2	0,860	-0,212	-0,180	0,109
CaCO3	-0,545	-0,615	0,408	-0,029
Soufre total	0,386	0,656	0,433	0,283

Maintenant que nous avons déterminé la signification de chacun des axes, nous pouvons représenter les fillers (ou observations) dans les plans formés par ces axes en calculant leurs coordonnées suivant ces quatre axes.

Si l'on regarde dans le premier plan représenté par les axes 1 et 2 et qui regroupe la plus grande inertie (plus de 53% de la variance), nous pouvons voir apparaître plusieurs familles de fillers. Tout d'abord trois familles se détachent clairement:

- Famille 1, qui comporte le filler LF5;
- Famille 2, le filler LF6;
- Famille 3, les fillers LF3 et LF8.

Par contre, il est difficile de faire un choix tranché en ce qui concerne l'ensemble des autres fillers avec un nuage central composé de LF2, LF4, LF7 et LF12.

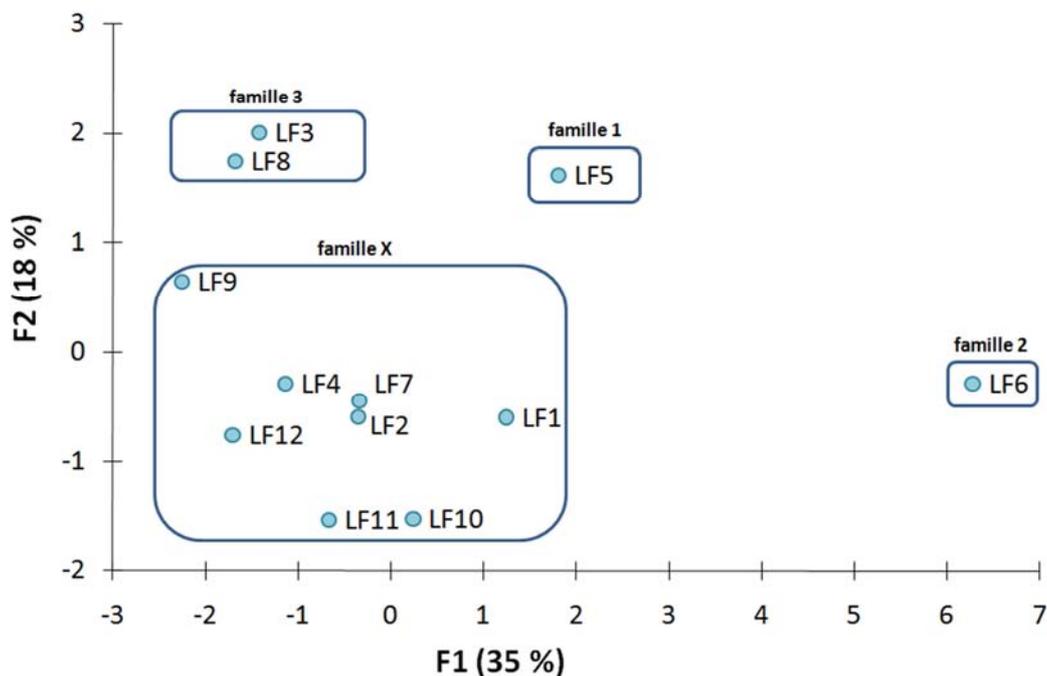


Figure 2-9: représentation des fillers selon les axes 1 et 2 (53% de la variabilité)

Les familles, visibles dans le plan représenté par les axes 1 et 2, ne se distinguent plus aussi clairement selon les autres axes (cf. Annexe A.2.1). L'analyse en composantes principales montre donc que les fillers peuvent être regroupés visuellement et qualitativement en

plusieurs familles. Afin de compléter et valider une discrimination, nous allons utiliser un test de classification ascendante hiérarchique.

2.1.2 VALIDATION DES FAMILLES DE FILLERS CALCAIRES PAR CLASSIFICATION ASCENDANTE HIERARCHIQUE (CAH)

2.1.2.1 PRINCIPE

L'objectif de la technique est la recherche des couples d'objets (ici les fillers) pour une association itérative en classes. Au final, on obtient un arbre de classification ou dendogramme qui, dans un plan d'analyse, regroupe, selon un critère de dissimilarité, l'ensemble des objets dans une même classe (Figure 2-10).

On peut alors choisir une partition en tronquant l'arbre à un niveau donné qui correspond au saut le plus important de la dissimilarité ou autrement dit, à la distance la plus importante dans la partition et au-delà de laquelle le regroupement des classes n'a plus lieu d'être.

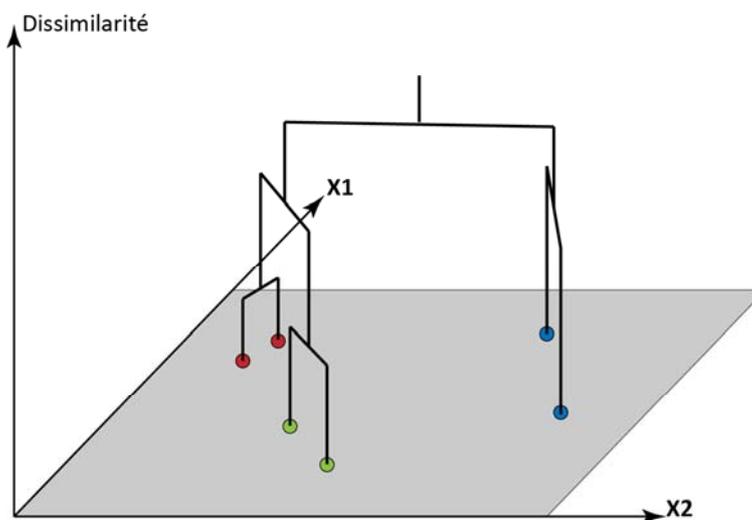


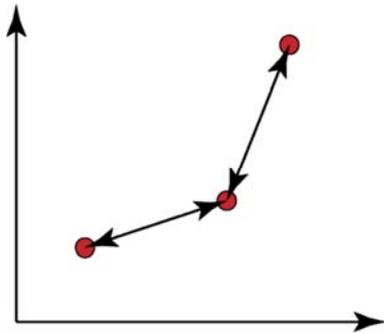
Figure 2-10: dendogramme d'une hiérarchie de partitions

On s'intéresse maintenant à la manière de regrouper les données dans une représentation donnée, puis à la manière d'identifier les groupes des données.

a) Distances entre deux points

La méthode va d'abord rassembler par paires les objets distribués dans l'espace qui permet leur représentation. Ces paires sont regroupées sur le critère de la plus courte distance entre

les points. Le résultat de ce regroupement va donc dépendre de la méthode choisie pour le calcul de la distance. S'il existe en réalité plusieurs méthodes de calcul de la distance, la plus utilisée est la distance euclidienne, qui représente la distance géométrique la plus courte entre deux points dans un espace multidimensionnel (Figure 2-11).



$$d(X_i, X_j) = \sqrt{\sum_k (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \text{Eq. (2-2)}$$

Avec k=dimension de l'espace de représentation

Figure 2-11: mesure de la distance euclidienne

b) Distance entre deux groupes

Du fait du calcul itératif de la méthode, il faut ensuite regrouper les paires d'objets déterminées précédemment. Ne parlant plus de points uniques dispersés dans l'espace mais de groupe d'objets, il est également important de choisir la méthode d'agrégation (calcul des distances entre les groupes) qui influe sur les regroupements.

La distance minimale entre deux groupes représente la distance calculée entre les deux objets les plus proches des deux groupes (Figure 2-12a) alors que la distance la plus grande représente à l'opposé la distance entre les deux objets les plus éloignés (Figure 2-12b).

Mais la méthode la plus employée reste la méthode de Ward qui regroupe les deux groupes en cherchant à minimiser l'inertie interclasse (Figure 2-13). Pour cela, la distance calculée est la distance des barycentres (g_1 et g_2) (au carré) (Figure 2-12c) des groupes, pondérée par le nombre d'objet de chaque groupe (P_x et P_y) (Eq. 2-3) [Saint-Jean, 2001].

$$d(G_x, G_y) = \frac{P_x P_y}{P_x + P_y} dist^2(g_1, g_2) \quad \text{Eq. (2-3)}$$

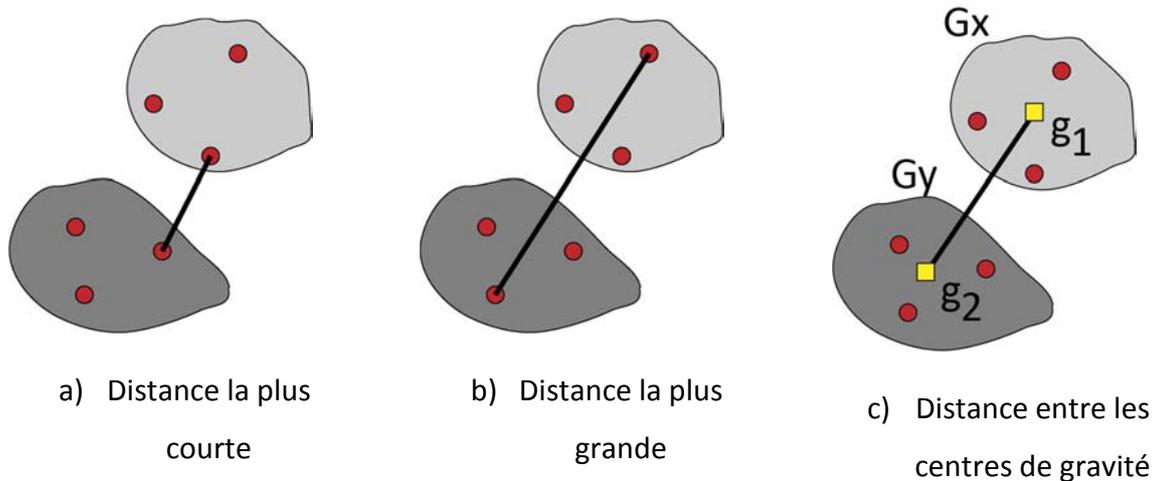


Figure 2-12: différentes méthodes d'agrégation

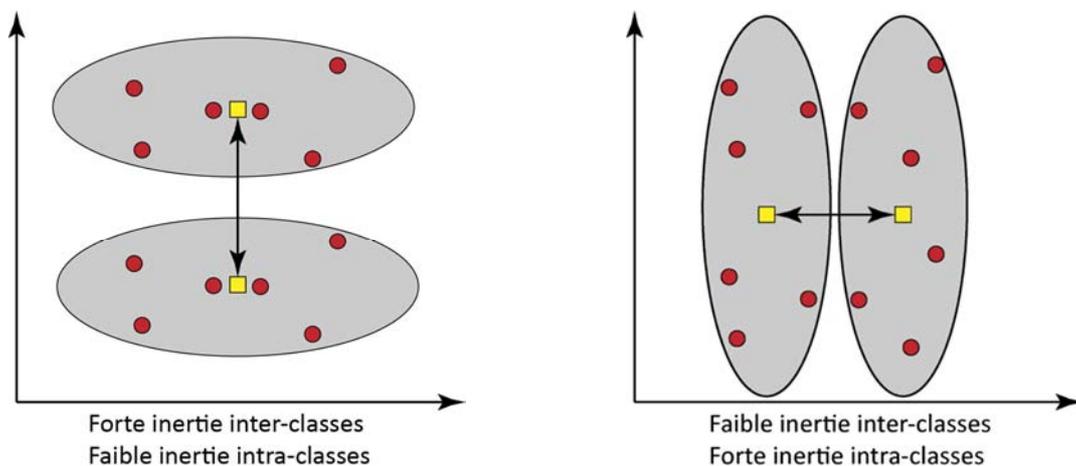


Figure 2-13: Regroupement optimisé à gauche, erroné à droite (d'après [Bisson, 2001])

2.1.2.2 ANALYSE

L'analyse par classification ascendante hiérarchique repose sur le traitement des données par ACP puisque, dans ce cas, les données sont représentées dans des conditions de variance maximale (CF. §2.1.1). Les méthodes utilisées sont basées sur le calcul de distances euclidiennes entre chaque paire de points et la méthode de Ward pour le regroupement des points.

Cette analyse a été réalisée dans l'espace complet comprenant l'ensemble des axes principaux de l'étude.

Les résultats présentés sur le dendrogramme (Figure 2-14) permettent d'observer la classification des fillers en familles (Tableau 2-4). Le découpage en classes nous permet de distinguer 7 familles, là où l'observation des nuages de point de l'analyse en composantes principales ne permettait pas de distinguer l'ensemble des familles.

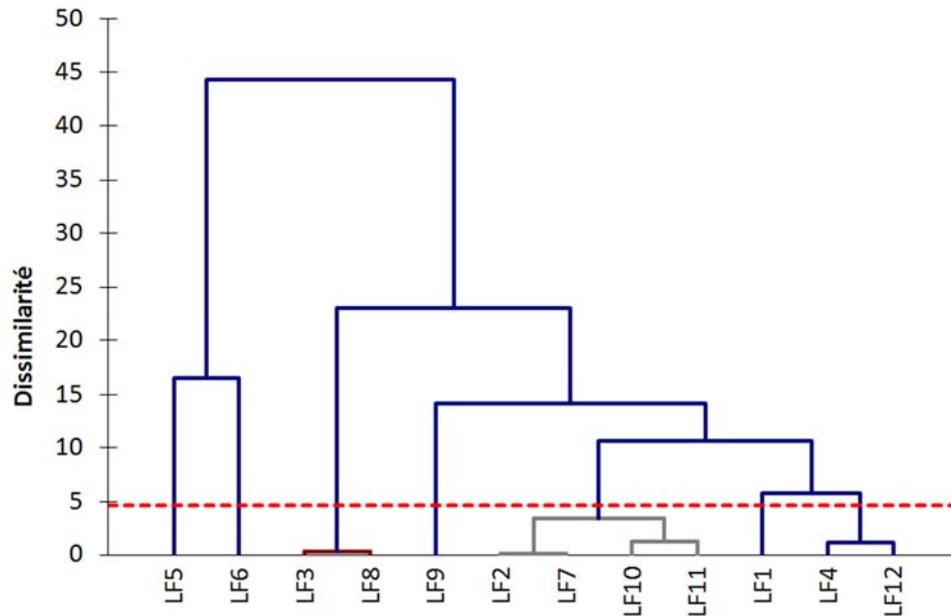


Figure 2-14: dendrogramme de classification des fillers

Nous retrouvons bien les familles déjà clairement identifiées par l'ACP (famille 1, LF5; famille 2, LF6 et famille 3, LF3 et LF8). Mais là où l'ACP montrait un nuage de point, la CAH permet d'identifier 4 nouvelles familles:

- Famille 4, LF9;
- Famille 5, LF2, LF7, LF10, LF11;
- Famille 6, LF1;
- Famille 7, LF4 et LF12.

Tableau 2-4: classement des fillers en familles au moyen de la CAH

Familles	1	2	3	4	5	6	7
	LF5	LF6	LF3	LF9	LF2	LF1	LF4
			LF8		LF7		LF12
					LF10		
					LF11		

2.1.3 CHOIX FINAL DES FILLERS

Les analyses statistiques par analyses en composantes principales et par classification ascendante hiérarchique ont fait ressortir des familles de filler. Il s'agit maintenant de choisir des fillers au sein de ces familles. Si le choix de certains s'impose par eux-mêmes, d'autres ont dû être choisis en accord avec les objectifs industriels. Les contraintes en termes de volume de travail ont conduit à la sélection de cinq fillers aux propriétés différentes qui ont toutes une influence sur les propriétés en suspensions cimentaires d'après l'analyse de la littérature (finesse, distribution, présence de composés secondaires (MgO) et d'impuretés (argiles), cf. Chapitre 1).

L'analyse par le biais de la CAH affine la discrimination de l'ACP et identifie sept familles. Même si quatre familles sont constituées chacune par un seul filler (LF1, LF5, LF6 et LF9), les objectifs de commercialisation de l'entreprise dans l'application autoplaçante nous ont conduit à n'en retenir que deux, à savoir les familles 1 (LF5) et 6 (LF1).

Pour les mêmes raisons (utilisation BAP), LF3 a été sélectionné dans la famille 3. Ce filler présente la teneur la plus élevée en oxyde de magnésium, composé qui a une influence notoire sur l'écoulement des matériaux cimentaires (cf. Chapitre 1).

La famille 5 est composée par des fillers aux propriétés intermédiaires et qui ne se distinguent pas fortement des autres. Le choix s'est ici reporté sur le filler LF2 qui est de la même origine géologique que le filler LF1 mais plus grossier (d_{50} supérieur et surface spécifique Blaine inférieure) parce qu'il n'a pas subi le même processus de production (tamisage plus fin pour le filler LF1).

Finalement dans la famille 7, le filler LF4 a été choisi, car déjà fortement utilisé dans les bétons. Ce filler est réputé pour la régularité de ses propriétés en production et présente un bon comportement pour des applications BAP.

Une caractérisation détaillée des fillers sélectionnés est maintenant présentée afin d'apprécier leur dissimilarité.

2.2 CARACTERISATION D'USAGE DES FILLERS SELECTIONNES

Des échantillons des cinq fillers sélectionnés ont été récupérés en quantité suffisante pour l'ensemble des essais prévus dans la thèse. Chacun des fillers a ensuite été caractérisé de manière complète, tant du point de vue de la composition chimique que des propriétés physiques d'usage. Les essais de caractérisation plus classiques sont présentés en suivant alors que des caractérisations plus spécifiques seront présentées de manière indépendante dans le Chapitre 3.

2.2.1 COMPOSITION CHIMIQUE ET MINERALOGIQUE

2.2.1.1 COMPOSITION CHIMIQUE

Une caractérisation chimique a été réalisée afin de pouvoir analyser les compositions réelles des fillers sélectionnés (Tableau 2-5). On peut noter ici que si les fillers sont bien composés majoritairement de calcite, certains présentent comme constaté précédemment des teneurs en composés secondaires qui peuvent entraîner des perturbations dans les propriétés en suspensions de ces poudres. En effet, le filler LF1 contient un dosage en impureté (argiles) supérieur aux autres fillers. Si le filler LF2 provient de la même roche que LF1, la teneur en argiles plus faible est expliquée par le fait qu'une partie de ces particules d'argiles est intégrée dans la structure même de la roche (cf. §2.2.1.2a) et est donc libérée au cours du broyage (le filler LF1 étant broyé plus finement que le filler LF2). Ensuite le filler LF3 contient un dosage plus élevé en oxyde de magnésium qui peut créer des problèmes de compatibilité avec le superplastifiant. Enfin le filler LF5 contient un dosage plus élevé en SiO₂.

Tableau 2-5: composition chimique des fillers

	Unité	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5	NF P18-508
CaCO ₃	(%massique)	97,6	98,1	97,6	99,1	96,7	>65%
Al ₂ O ₃	(%massique)	0,17	0,12	0,03	0,03	0,37	
Fe ₂ O ₃	(%massique)	0,37	0,26	0,11	0,05	0,27	
MgO	(%massique)	0,38	0,33	0,86	0,18	0,32	
SiO ₂	(%massique)	0,71	0,50	0,10	0,09	1,55	
S	(%massique)	0,015	0,015	0,012	0,013	0,058	<0,40
K ₂ O	(%massique)	0,041	0,021	0,004	0,004	0,092	
Na ₂ O	(%massique)	0,020	0,020	0,030	0,008	0,025	
Mn ₃ O ₄	(%massique)	0,014	0,013	0,012	0,004	0,006	
Valeur de bleu	(g/1000g)	2,66	1,33	0,66	0,66	1,33	<10

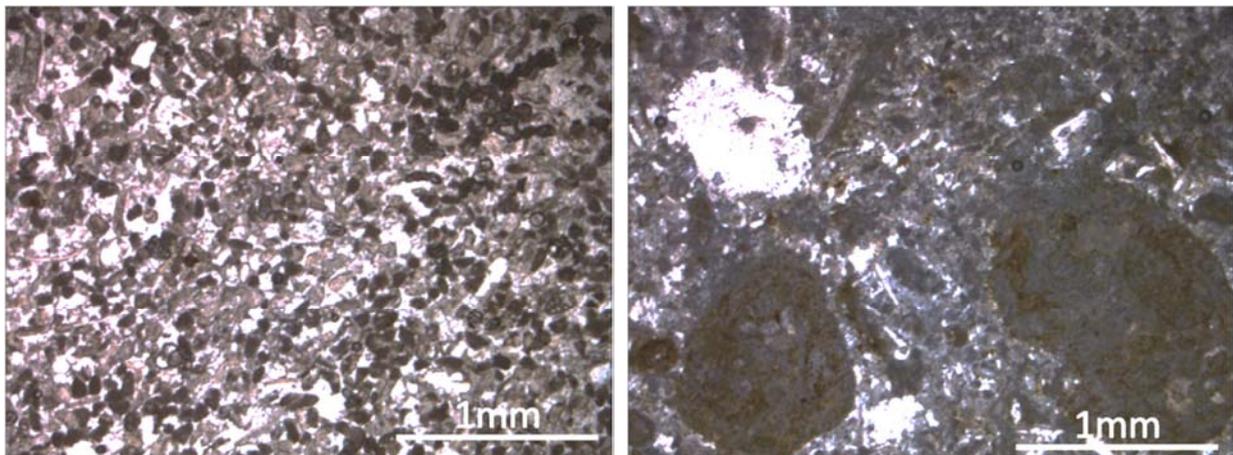
2.2.1.2 COMPOSITION MINÉRALOGIQUE

a) Analyse sur lames minces

Des analyses de la roche mère de chaque filler ont été réalisées au moyen d'observations sur lames minces. Il peut en effet être observé, dans la nature même des roches, des différences qui peuvent influencer sur les propriétés des fillers après broyage. Les préparations de lames minces sont réalisées en amincissant un échantillon de roche à une épaisseur de 30 μ m de manière à pouvoir observer la structure de la roche grâce à un microscope optique rétro-éclairé. Les roches sont analysées en suivant la classification de Dunham qui s'intéresse à la texture et à la taille des grains [Dunham, 1962].

LF1 et LF2

Tout d'abord, les fillers LF1 et LF2 qui ont la même origine géologique, sont issus d'une roche de type packstone/grainstone (Figure 2-15) contenant des particules de taille variable (de 100 μ m à plusieurs millimètres). Les roches du type packstone/grainstone sont d'origine sédimentaire et sont composées de grains jointifs (respectivement avec et sans matrice pour lier les grains). La matrice jointive est composée par une boue (éléments fins en suspension et qui par gravité se sont déposés au fond de l'eau). Les packstones ont la particularité de contenir des impuretés (argiles) incorporées dans les boues.



a) Particules de faible dimension

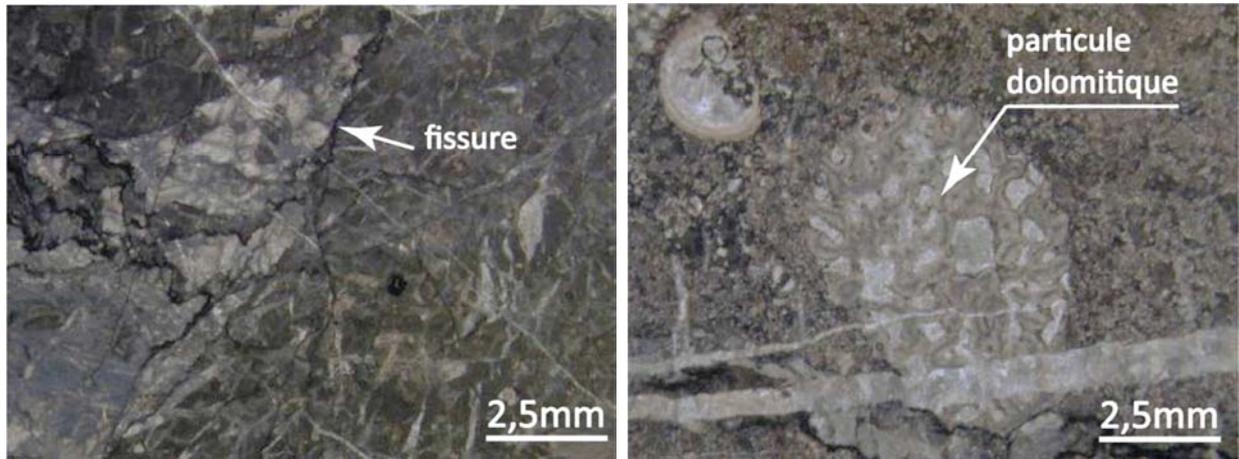
b) Particules de dimension importante

Figure 2-15: observation de la roche des fillers LF1 et LF2

LF3

La roche du filler LF3 est métamorphique et contient des fissures dans lesquelles peuvent se retrouver des impuretés (Figure 2-16a) qui ne se transforment pas pendant la

métamorphisation comme les argiles. Un point particulier de cette roche est la présence de graphite (dans les fissures) formé à haute température à partir du carbone. Il peut être également observé sur cette roche des particules dolomitiques (Figure 2-16b).



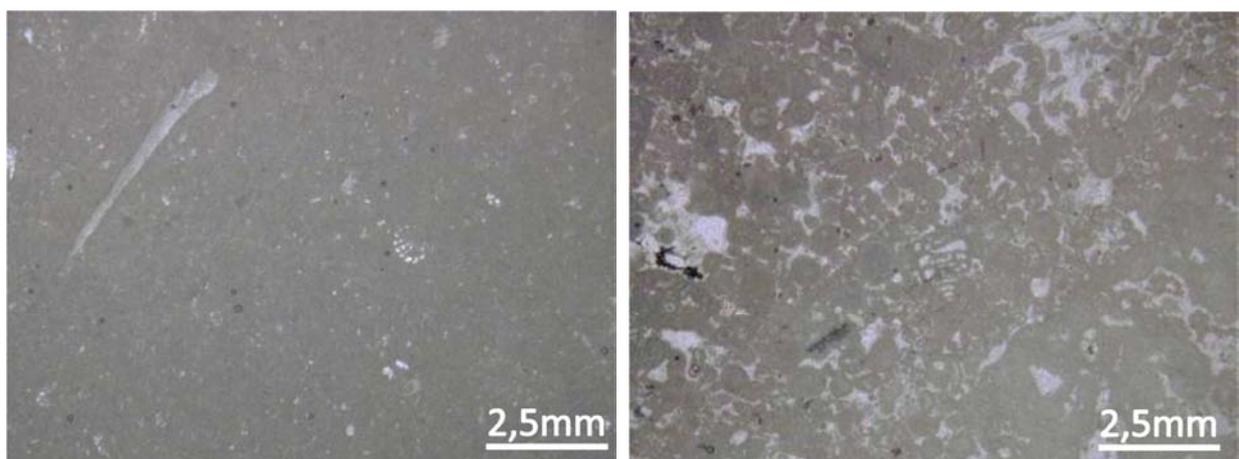
a) Fissures contenant des impuretés

b) Particules dolomitiques

Figure 2-16: observation de la roche du filler LF3

LF4

La roche d'origine du filler LF4 est un mélange de mudstone/wackstone (Figure 2-17a) et de packstone (Figure 2-17b) dans une moindre proportion. Il s'agit donc d'une roche sédimentaire. Les mudstone/wackstone sont des roches composées de grains non jointifs liés par une boue finement cristalline (la différence entre ces deux compositions est le pourcentage de grains qui est respectivement inférieur à 10% ou alors supérieur à 10%).



a) Mudstone

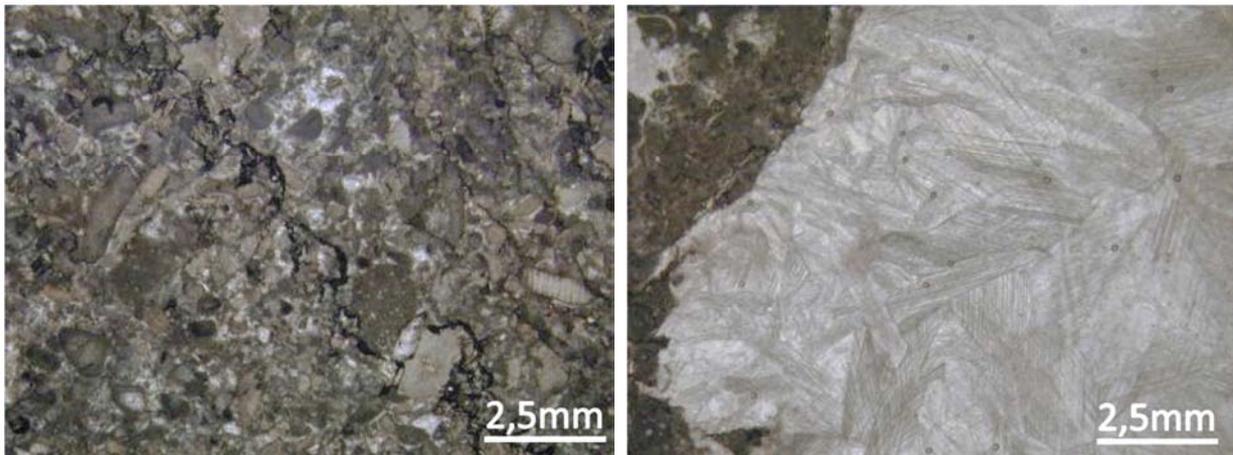
b) Packstone

Figure 2-17: observation de la roche du filler LF4

LF5

La roche du filler LF5 est composée de deux phases:

- une première à base de grainstone contenant des grains de quartz et qui est de couleur sombre de par la présence de graphite dans la structure (Figure 2-18a)
- une seconde blanche composée de calcite cristallisée (Figure 2-18b).



a) Grainstone

b) Grain de calcite cristallisée

Figure 2-18: observation de la roche du filler LF5

b) Analyse par diffraction X

Si, comme l'on s'y attendait à partir des analyses de la composition chimique, les cinq fillers sont principalement composés de calcite, deux fillers se distinguent des autres par analyse de diffraction des rayons X (DRX). Celle-ci a été réalisée au moyen d'un diffractomètre SIEMENS 5000 équipé d'une anticathode au cobalt ($\text{Co K}\alpha$) pour la génération des rayonnements. L'analyse a été réalisée au moyen d'un programme simple (1h) sur poudre non rebroyée (Figure 2-19).

Comme le laissaient présager les analyses sur lames minces et les analyses chimiques, les fillers LF3 et LF5 ont un minéral secondaire. Le filler LF3, qui comporte un dosage en MgO plus important (0,86%), est en partie composé de Dolomie. Il est à noter que la présence de dolomie dans le filler peut modifier les interactions entre le filler et les autres constituants et notamment le ciment [Tsvilis, 1999] ou alors le superplastifiant [Nedhi, 1998]. Alors que le filler LF5 contient un pourcentage de quartz, à relier avec la teneur importante en SiO_2 (Tableau 2-5).

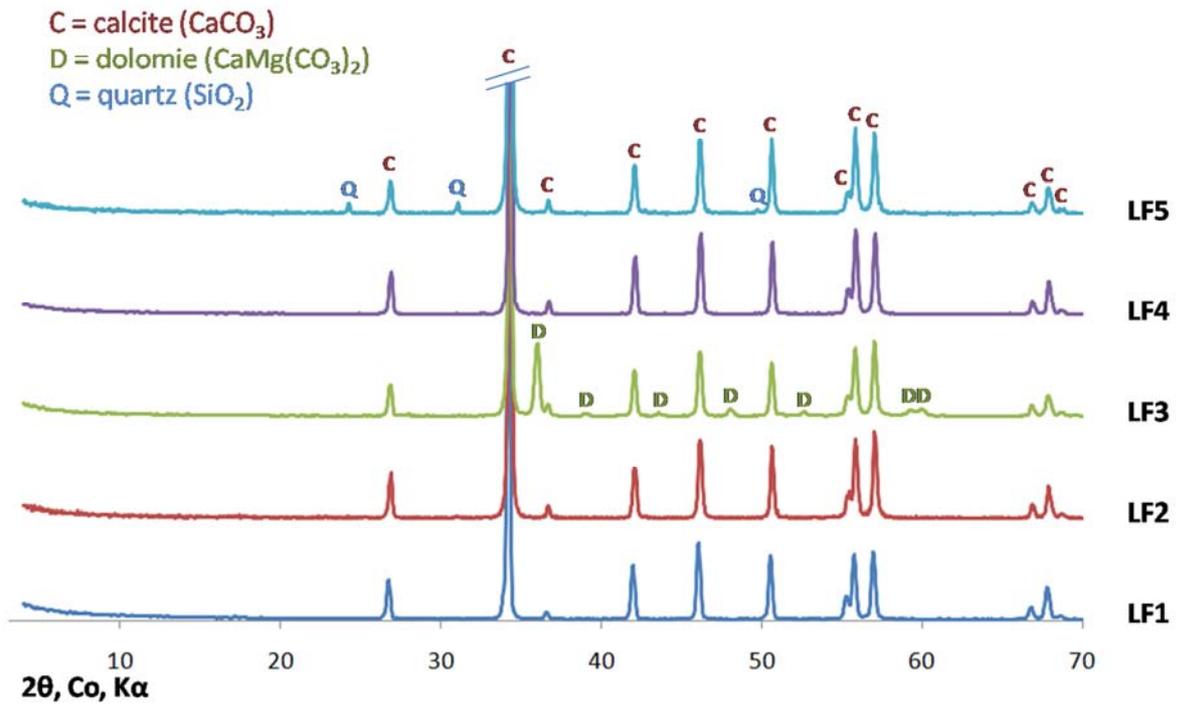


Figure 2-19: analyse minéralogique par DRX des fillers

2.2.2 DENSITES VRAIES

Les densités vraies ont été établies par un pycnomètre à hélium ACCUPIC (Tableau 2-6). Le mode opératoire consiste à introduire une masse connue du produit à analyser et déterminer le volume moyen de solide au sein de la cellule de mesure après 25 analyses successives (avec au préalable, une série de 30 purges).

Tableau 2-6: valeurs des densités vraies obtenues par pycnométrie

Echantillon	Masse volumique (en g/cm^3)	Ecart-type
LF1	2,7167	0,0015
LF2	2,7078	0,0022
LF3	2,7129	0,0030
LF4	2,6977	0,0031
LF5	2,7080	0,0016

Nous ne constatons pas de différences flagrantes entre les 5 poudres calcaires qui ont toutes une masse volumique vraie d'environ $2,7 \text{ g/cm}^3$. De ce fait, dans la suite des essais lorsque la masse volumique sera nécessaire pour effectuer des calculs, nous utiliserons une valeur moyenne de $2,7 \text{ g/cm}^3$ pour l'ensemble des fillers.

2.2.3 DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE ET SURFACES SPECIFIQUES

Les propriétés physiques des fillers ont une influence prépondérante sur leurs comportements en suspension, que ce soit seul ou avec d'autres constituants. Leur finesse et leur morphologie influent sur la demande en eau, sur les propriétés rhéologiques, sur leur insertion dans le squelette granulaire du ciment et donc sur l'existence et l'intensité de l'effet filler.

Il s'agit alors d'avoir une image aussi précise que possible de ces propriétés. Pour cela, nous avons réalisé une campagne d'analyses comparatives de la distribution granulométrique des poudres à travers plusieurs techniques de mesures.

2.2.3.1 GRANULOMETRIE LASER

La technique la plus utilisée pour les poudres est la granulométrie laser du fait de sa rapidité et de l'étendue de la plage de mesure. Mais de nombreux paramètres sont à prendre en compte [Jillavenkatesa, 2001], [Cyr, 1999] lorsqu'on analyse une mesure et on ne peut donc pas considérer que cette technique donne toujours une image représentative de la distribution réelle des particules.

Tout d'abord, la transcription du signal du laser en une distribution granulométrique en masse, en volume ou en taille nécessite la prise d'hypothèse de calcul qui assimile les particules à des sphères de diamètre équivalent. Enfin, les modèles de calcul prennent en compte les propriétés du matériau, c'est-à-dire dans le cas du modèle de Mie, la composante de diffraction et celle de réfraction. La composante de réfraction est tributaire des propriétés optiques du matériau. Elle dépend d'un premier facteur représentant le rapport des vitesses de la lumière entre le matériau composant la particule traversée et le vide, et d'un deuxième facteur qui représente l'absorption du faisceau lumineux par la particule. Dans notre cas de figure nous avons utilisé les indices du CaCO_3 présents dans la banque de données du logiciel accompagnant l'appareillage (1,572 pour la réfraction et 0,1 pour l'absorption).

Ensuite, la prise d'un échantillon de quelques milligrammes nécessaires à une mesure se doit d'être représentative d'un ensemble.

Finalement, les poudres fines, généralement agglomérées sous l'effet des charges électrostatiques, voire des réactions chimiques d'agrégation potentielles entre les grains sous l'effet du vieillissement et de l'exposition à des conditions ambiantes, doivent subir une dispersion adaptée et juste suffisante avant mesure. Cela peut nécessiter une variation de la pression d'injection en voie sèche ou l'utilisation de dispersant et/ou d'ultrasons en voie liquide. Ces moyens de dispersion doivent en effet être justement dosés pour éviter la création de fines par rupture des particules à cause d'un apport trop important d'énergie.

La structure des fillers LF1 et LF2 est fragile d'après les observations faites sur lames minces (cf. §2.2.1.2a). Ainsi, nous avons voulu éviter l'utilisation d'une énergie de dispersion (ultrasons) qui, mal employée, peut conduire à la rupture des particules de la même manière qu'une analyse en voie sèche (cf. Annexe A.2.2). Nous avons alors focalisé notre attention sur l'utilisation de dispersants en voie humide :

- eau;
- eau + superplastifiant (solution aqueuse de 2,6% massique de CHRYSO Fluid Optima 220 (cf. §2-4), valeur fixée en relation avec une campagne d'essai préliminaire sur la sédimentation des particules); dans ce cas de figure l'indice de réfraction du liquide brun obtenu a été mesuré ($n = 1,33$);
- eau + calgon (dispersant couramment employé dans l'analyse des poudres et plus particulièrement des sols), (solution aqueuse de 250 mg/L de calgon, valeur fixée par la procédure).

Nous avons réalisé les mesures sur un Mastersizer 2000 qui travaille sur une plage de 0,02 μm à 2000 μm . Les résultats présentés sont les moyennes de trois mesures par échantillon.

L'ensemble des résultats de cette analyse granulométrique est présenté dans l'Annexe A.2.2. En voie humide, c'est l'association eau+calgon permet la dispersion optimale des particules fines (Figure 2-20, Tableau 2-7). Nous avons introduit dans cette étude un indicateur supplémentaire qui est le pourcentage de particules de dimensions inférieures à 5 μm . Cet indicateur est introduit suite à sa mise en corrélation par le rapport Filltech [Filltech, 2007]

avec, à la fois, la surface spécifique Blaine des fillers et leur demande en eau mesurée par la technique du β p.

Trois fillers présentent une distribution bimodale (LF1, LF2 et LF4). Les fillers LF1 et LF2 qui sont originaires de la même carrière ont une population de fines aux alentours de 2,5 μm qui semblerait correspondre à la taille des cristaux de la roche mère. Puis, on peut voir apparaître une deuxième population qui, cette fois ci, est due au mode de production et plus spécifiquement au sélectage (action mécanique permettant de faire une coupure d'un produit afin de limiter la taille maximale des particules). Le filler LF1 est produit pour être plus fin avec une population aux environs de 40 μm et LF2 est plus grossier (70 μm). Nous pouvons également noter que LF2 a un pourcentage de fines (% passant à 5 μm) moins important que LF1.

Le filler LF4 est également à distribution bi-modale avec une granulométrie en taille et en volume de la population des fines (% passant à 5 μm) très proches du filler LF1. Il se démarque en revanche par une fraction de grosses particules autour de 125 μm .

Nous avons ensuite deux fillers avec des distributions monomodales: le filler LF3 avec une seule population centrée sur 11 μm et plus approximativement le filler LF5 (deux pics peuvent être devinés à 5 μm et 55 μm).

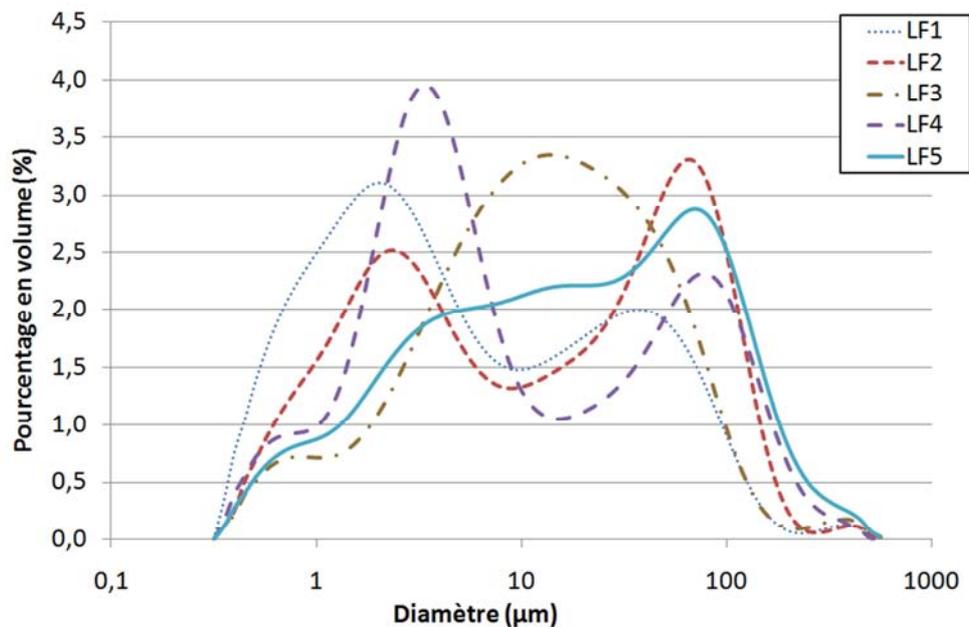


Figure 2-20: granulométrie des fillers par laser (dispersion eau+ calgon)

Le Tableau 2-7 regroupe les indicateurs granulométriques à partir des distributions.

Tableau 2-7: indicateurs granulométriques laser voie humide+calgon

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
D₉₀ (µm)	59,6	97,1	64,9	108,0	121,5
D₆₀ (µm)	8,0	25,2	17,8	11,3	28,3
D₅₀ (µm)	4,4	13,9	13,9	6,4	19,3
D₃₀ (µm)	1,8	2,8	5,6	2,8	5,6
D₁₀ (µm)	0,8	1,2	2,1	1,5	1,8
< 5 µm (%)	54,3	39,1	25,7	47,1	27,5

2.2.3.2 SEDIGRAPHIE

En parallèle, nous avons effectué des mesures granulométriques par sédigraphie qui permet de déterminer la taille des particules durant un test de sédimentation. Connaissant les propriétés du solvant (densité et viscosité) ainsi que la densité des particules, la loi de Stokes permet de relier le diamètre des particules et leur vitesse de sédimentation. Le solvant utilisé ici est une solution aqueuse de 250 mg/L de calgon (identique aux mesures par laser).

Les résultats de cette mesure sont présentés sur la Figure 2-21. Bien que la technique soit différente, elle permet de retrouver la forme des distributions déterminée par la granulométrie laser:

- LF1, LF2 et LF4 ont des distributions bimodales;
- LF3 présente une distribution monomodale;
- LF5 a une distribution plutôt monomodale bien que deux populations soient encore plus visibles que lors des mesures par la technique laser.

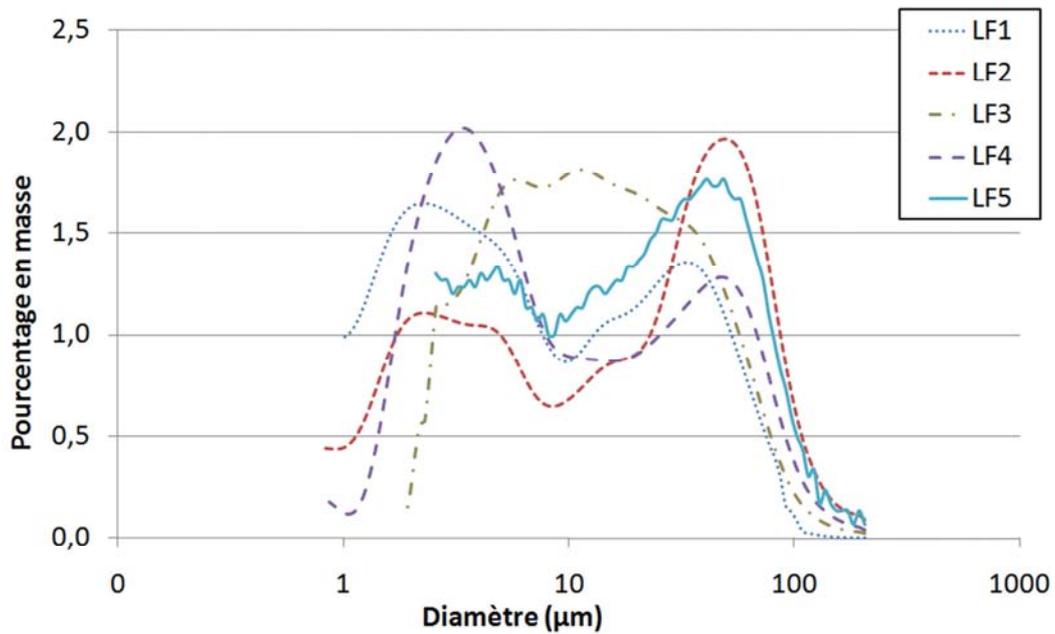


Figure 2-21: granulométrie des fillers par sédigraphie

Le Tableau 2-8 regroupe les indicateurs granulométriques à partir des distributions.

Tableau 2-8: indicateurs granulométriques par sédigraphie

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
D₉₀ (µm)	43,4	81,7	72,9	61,3	91,7
D₆₀ (µm)	9,7	29,0	16,3	12,2	29,0
D₅₀ (µm)	5,5	17,3	12,2	6,5	19,4
D₃₀ (µm)	2,6	4,3	6,1	3,3	7,3
D₁₀ (µm)	1,2	1,4	2,9	1,7	2,9
< 5 µm (%)	48,5	33,9	24,4	44,4	23,5

2.2.3.3 CHOIX DE LA TECHNIQUE DE MESURE LA PLUS ADAPTEE POUR LA REPRESENTATION DES DISTRIBUTIONS

Deux techniques de mesures de la distribution granulométrique ont été utilisées :

- laser avec une dispersion eau+calgon;
- sédigraphie.

Il s'agit maintenant de déterminer laquelle est la plus judicieuse pour la caractérisation des fillers.

L'allure des distributions déterminées par les deux techniques de mesures sont identiques (bimodale pour LF1, LF2 et LF4 ou monomodale pour LF3 et LF5). Et exception faite de l'indicateur d_{90} , l'ensemble des indicateurs sont corrélés entre eux (Tableau 2-9).

Tableau 2-9: corrélation entre les indicateurs granulométrique sédigraphie/laser ($\tau_{seuil}=0.8$)

	Sédigraphie	D_{90} (μm)	D_{60} (μm)	D_{50} (μm)	D_{30} (μm)	D_{10} (μm)	< 5 μm (%)
Laser							
D_{90} (μm)		0,600					
D_{60} (μm)			0,949				
D_{50} (μm)				1,000			
D_{30} (μm)					0,894		
D_{10} (μm)						0,949	
< 5 μm (%)							0,800

Corrélations significatives

Corrélations non significatives

La distinction entre les techniques est donc à chercher au niveau de l'efficacité de la dispersion des particules. De ce point de vue, la sédigraphie entraîne des indicateurs pour les particules fines (jusqu'au d_{50}) systématiquement supérieurs à ceux mesurés par la technique laser. Par contre, en ce qui concerne les particules de diamètres plus importants (d_{60} et d_{90}), la technique par laser mesure des diamètres plus importants que la sédigraphie. Ceci s'explique par le fait qu'avec cette technique, les particules les plus grosses ont une importance prépondérante et surtout que l'expression des résultats se fait en volume de sphère équivalent

Mais en considérant que les fillers sont essentiellement composés de particules fines, il est plus judicieux d'employer une technique permettant la dispersion optimisée des particules fines.

Ce sont donc les distributions obtenues par la technique laser et en dispersion voie humide (eau+calgon) qui seront retenues pour la représentation des distributions granulométriques (Figure 2-22).

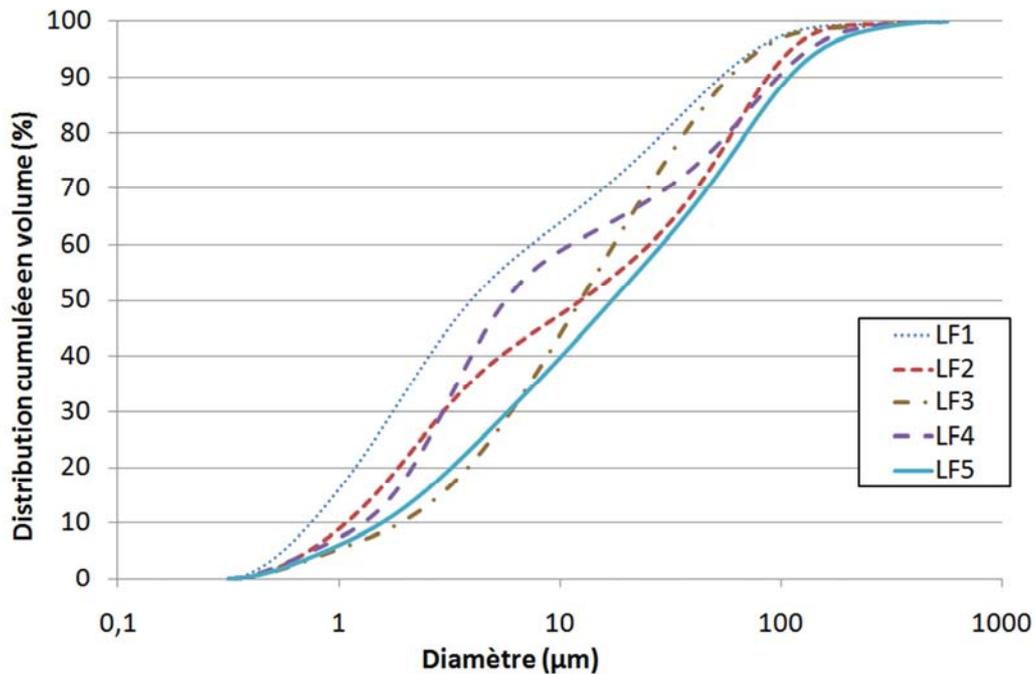


Figure 2-22: distributions granulométriques cumulées (dispersion eau+calgon)

2.2.3.4 CALCUL DES PARAMETRES DE DESCRIPTION DES DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES

Les distributions granulométriques peuvent être représentées au moyen de différents paramètres qui servent à décrire les distributions des poudres en sédimentologie [Wilun, 1972]. Ces paramètres sont calculés à partir des distributions obtenues en diffraction laser avec la dispersion humide utilisant le calgon qui semble convenir au mieux pour l'ensemble des fillers (meilleure dispersion sans rupture des particules).

a) Le coefficient d'uniformité C_U

Comme son nom l'indique, C_U détermine l'uniformité de la distribution en calculant le rapport entre les diamètres à 60% et 10% de passant (Eq. 2-4). Il est ensuite possible de classer les poudres en fonction de l'aspect de leur distribution. En effet un $C_U \leq 5$ rend compte d'une distribution resserrée (c'est-à-dire une plage de diamètres faibles) alors qu'un coefficient d'uniformité supérieur à 15 rend compte d'une distribution étalée sur une plage de diamètres importants.

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad \text{Eq. (2-4)}$$

b) Le coefficient de courbure C_c (Eq. 2-5)

Il s'agit d'une représentation de la forme de la courbe granulométrique et qui permet de détecter la prédominance des classes extrêmes. En effet, si pour un coefficient de courbure compris entre 1 et 3, la distribution est bien graduée, des valeurs sortant de cette plage montrent la prédominance d'une classe. Il y a donc un excès de fines pour un $C_c < 1$ et un excès de particules de diamètres importants pour un $C_c > 3$.

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{10} \cdot d_{60}} \quad \text{Eq. (2-5)}$$

L'analyse des résultats obtenus (Tableau 2-10) montre que:

- deux poudres ont une distribution étalée (LF2 et LF5);
- l'ensemble des fillers présente un accroissement des particules fines ($C_c < 1$) bien que le filler LF3 se rapproche le plus d'une distribution bien graduée.

Tableau 2-10: descripteur de granulométrie (dispersion voie humide+calgon)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
C_u	9,5	20,8	8,3	7,8	16,1
C_c	0,5	0,3	0,8	0,5	0,6

2.2.3.5 SURFACES SPECIFIQUES

Les mesures de surfaces spécifiques sont très importantes lorsque l'on étudie des poudres qui doivent être mises en suspension. En effet, la surface développée par une poudre conditionne la demande en eau nécessaire pour mouiller l'ensemble des particules et donne une représentation de la surface offerte aux adjuvants chimiques.

Il existe deux méthodes expérimentales de détermination des surfaces spécifiques des poudres. Chacune présente des avantages et des inconvénients qui seront mis en avant au cours de la présentation des deux techniques.

a) Surface Spécifique Blaine $S_{SBlaine}$

La norme de caractérisation des fillers impose des mesures de surfaces spécifiques Blaine selon la norme [NF EN 169-6], rapides et peu coûteuses à mettre en place.

Mais il s'agit ici plutôt de la caractérisation d'un réseau poreux au sein de l'échantillon par une mesure de perméabilité à l'air d'un lit de poudre tassée et de masse volumique connue qui peut ensuite être reliée à une surface d'échantillon grâce à une formule semi-empirique déterminée par Carman et Kozeny (Eq. (2-6)).

$$S_{S,Blaine} = \sqrt{\frac{\varepsilon^3 \cdot g \cdot \Delta P \cdot A}{(1-\varepsilon)^2 \cdot K \cdot L \cdot q \cdot \eta}} \quad \text{Eq. (2-6)}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{m}{\rho \cdot A \cdot L} \quad \text{Eq. (2-7)}$$

où: m : masse de poudre q : débit d'air
 L : épaisseur du lit ρ : masse volumique poudre
 A : aire de la section droite du lit ε : porosité du lit
 g : accélération de la pesanteur η : viscosité du gaz
 K : nombre de Kozeny-Carman

De plus, les mesures des surfaces spécifiques Blaine sont influencées par les conditions expérimentales (masse d'échantillon, compaction du lit) et les conditions d'applications des équations (pas de pores bouchés, distribution aléatoire des pores, faible dispersion dimensionnelle des pores, porosité peu élevée et absence d'interactions entre le liquide et le solide). Ces mesures sont généralement considérées comme valides entre 1000 et 10000 cm²/g.

Les valeurs mesurées des surfaces spécifiques Blaine (Tableau 2-11) montrent que les produits sont différents en termes de finesse :

- le filler LF1 est le plus fin, ce qui est en concordance avec les mesures de granulométries lasers (d₅₀ le plus faible);
- LF2 et LF4 présentent des surface spécifique aux alentours de 5000cm²/g ;
- les fillers LF3 et LF5 qui ont une finesse identique aux alentours de 4000cm²/g.

Tableau 2-11: valeurs des surfaces spécifiques Blaine des fillers

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
S_{S,Blaine} (cm²/g)	6500 ±500	4600 ±500	3900 ±500	5000 ±500	4000 ±500

On peut voir ici que les mesures de surfaces spécifiques Blaine reflètent de manière adéquate les observations réalisées à partir des mesures de granulométries laser. En effet les fillers qui présentent un plus grand volume de particules fines (LF1 suivi de LF4) entraînent également une plus grande surface spécifique. La surface spécifique Blaine est reliée directement aux propriétés des fillers dépendant des particules fines ($\% < 5\mu\text{m}$) (Figure 2-23).

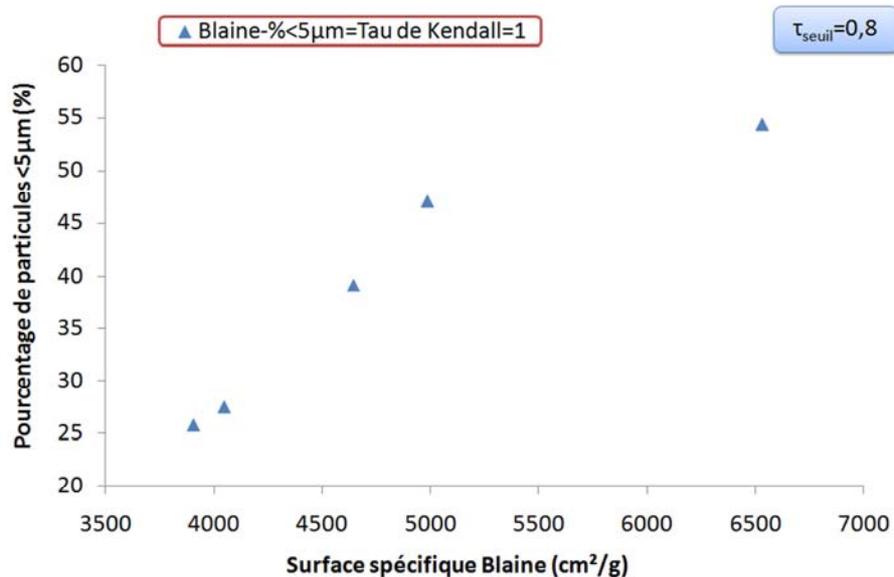
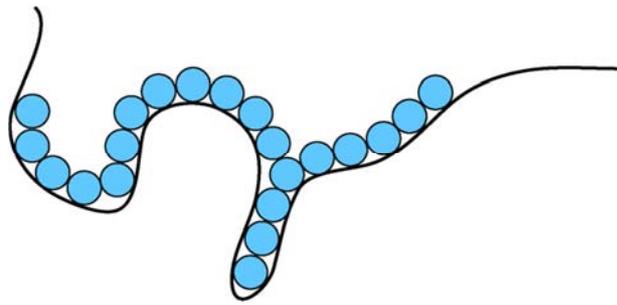


Figure 2-23: relation entre la surface spécifique Blaine et la distribution

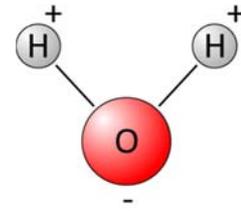
b) Surface spécifique BET S_{SBET}

Contrairement aux mesures de surfaces spécifiques Blaine, la surface spécifique BET (abréviation du nom de ses inventeurs Brunauer, Emmet et Teller) est plus représentative de la surface réelle développée par les particules en prenant en compte la morphologie des grains ainsi que la porosité accessible aux molécules utilisées par la mesure. En effet, cette technique détermine la surface grâce à l'adsorption d'une couche mono moléculaire d'un gaz à la surface des particules.

Ici intervient donc l'importance du choix de la molécule utilisée. Si les mesures peuvent être réalisées en utilisant des molécules d'eau (Figure 2-24a) qui présentent l'avantage d'avoir une dimension faible et d'être représentatives des conditions d'utilisation de la poudre en suspension, cette méthode n'est pas adaptée pour l'étude des ciments qui s'hydratent en présence d'eau. De ce fait, la molécule la plus utilisée est la molécule d'azote (Figure 2-24b).

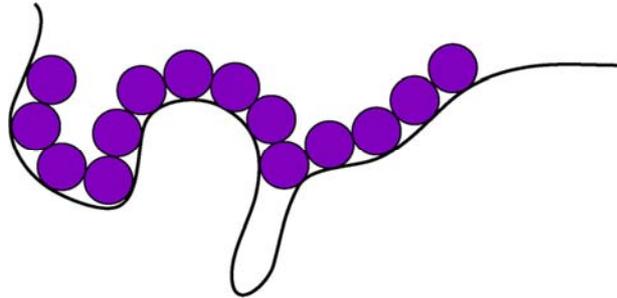


a) Utilisation de molécules d'eau

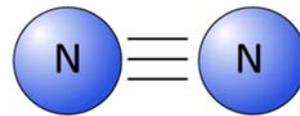


H₂O= Molécule dipolaire

Taille molécule = 10,6Å²



b) Utilisation de molécules d'azote



N₂ = Molécule apolaire

Taille de la molécule = 16,2Å²

Figure 2-24: influence de la taille des molécules sur les mesures de BET (d'après O. Esping [Esping, 2007])

Les résultats de mesures de surfaces spécifiques BET ne sont pas en adéquation avec les mesures de surfaces spécifiques Blaine (tau de Kendall=0,6 avec $\tau_{\text{critique}}=0,8$ pour 5 facteurs). Le fait que la BET prenne en compte la morphologie des particules implique une grande influence, sur la mesure, de la nature de la roche (porosité) et des impuretés, essentiellement les argiles (Figure 2-25). Nous pouvons donc voir que si le filler LF1 reste bien le plus fin avec une BET de plus de 26000 cm²/g, le filler LF4, fin selon $S_{S, \text{Blaine}}$, présente une très faible surface de 11000 cm²/g au même niveau que LF3 qui est un filler grossier (Tableau 2-12).

Tableau 2-12: valeurs des surfaces spécifiques BET

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
S_{S, BET} (cm²/g)	26400	16500	10800	11100	15000

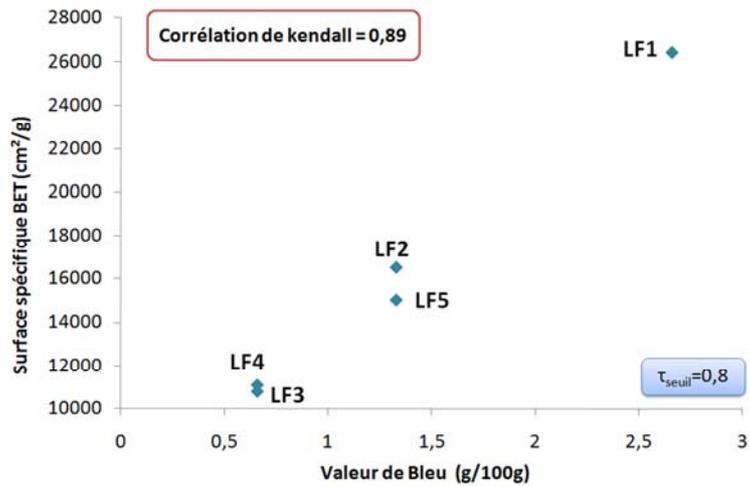


Figure 2-25: influence de la teneur en argiles sur la surface spécifique BET

2.3 CIMENTS

Dans le cadre de la thèse, le choix a été fait de travailler avec plusieurs natures de ciment (Tableau 2-13) connaissant l'importance des interactions filler/ciment qui dépendent des propriétés des deux constituants. Le choix a reposé sur des critères pratiques. Un ciment de référence CEM I a été sélectionné, en se référant à la connaissance du marché, de manière à travailler avec un ciment issu d'une production régulière et ayant fait ses preuves pour des applications BAP. Le choix s'est donc porté sur le ciment CEM I 52,5 N produit par la société Lafarge à l'usine du Havre (Tableau 2-14, Tableau 2-15).

Afin d'anticiper l'évolution des marchés et de limiter la variation des propriétés (classe, clinker) le ciment CEM III 52,5N du Havre a été considéré (Tableau 2-14, Tableau 2-15).

Enfin, les propriétés de nature du clinker ont été variées en employant un ciment composé de type CEM II (Tableau 2-14 et Tableau 2-15) à but de validation de la méthode d'étude du couple filler/ciment en présence de superplastifiant (Chapitre 5). Le CEM II est produit à l'usine de La Couronne (Lafarge) et contient du laitier (S) comme composant secondaire.

Tableau 2-13: notation des ciments

Ciment	notation
CEM I 52,5N du Havre	C1
CEM II 52,5N de la Couronne	C2
CEM III 52,5N du Havre	C3

Les propriétés physico-chimiques des trois ciments sont regroupées dans les Tableau 2-14 et Tableau 2-15. Les données présentées (excepté la surface spécifique BET et les indicateurs granulométriques) sont celles fournies par le fabricant. Les distributions granulométriques des ciments C1 et C3 sont présentées dans l'Annexe A.2.3.

Tableau 2-14: Propriétés et compositions des ciments

	C1	C2	C3
Type de ciment CEM	I	II	III
Classe	52,5	52,5	52,5
Réactivité	N	N	N
Masse volumique (g/cm³)	3,11	3,13	3,01
Surface Blaine (cm²/g)	3750	3650	3760
spécifique BET (cm²/g)	11700	9900	12900
% massique de clinker	98,5	89	59,4
% massique d'addition	0	11 (S)	40 (S)
Composition de Bogue du clinker (%massique)			
C₃S	66,4	64,7	66,4
C₂S	5,6	13,1	5,6
C₃A	11,4	8,1	11,4
C₄AF	5,4	7,9	5,4
Gypse (%massique)	6	4	5
%<5µm	18,5	NM	21,5
D₅₀ (µm)	15,9	NM	12,6
C_u	7,1	NM	6,3
C_c	0,9	NM	1,3

NM= non mesuré

Tableau 2-15: Compositions chimiques des ciments (% massique)

	C1	C2	C3
SiO₂	20,43	26,10	21,80
Al₂O₃	4,90	7,40	5,15
Fe₂O₃	1,83	1,20	2,35
CaO	65,40	55,70	61,30
MgO	1,06	3,45	2,25
K₂O	0,27	0,34	0,80
Na₂O	0,19	0,38	0,15
SO₃	3,60	2,64	2,30
Perte au feu	1,44	1,32	0,60

2.4 SUPERPLASTIFIANT

L'intérêt va ici être porté sur des superplastifiants dits de nouvelle génération que sont les polycarboxylates. Les polycarboxylates sont des molécules ayant un double effet pour la dispersion des particules. Ils sont composés d'une chaîne principale chargée négativement et qui permet l'adsorption de la molécule à la surface des particules par effet électrostatique. Cet effet repousse les particules en accroissant leur charge de surface. De plus, greffées sur la chaîne principale, des chaînes secondaires permettent une répulsion stérique par effet d'encombrement (Figure 2-26).

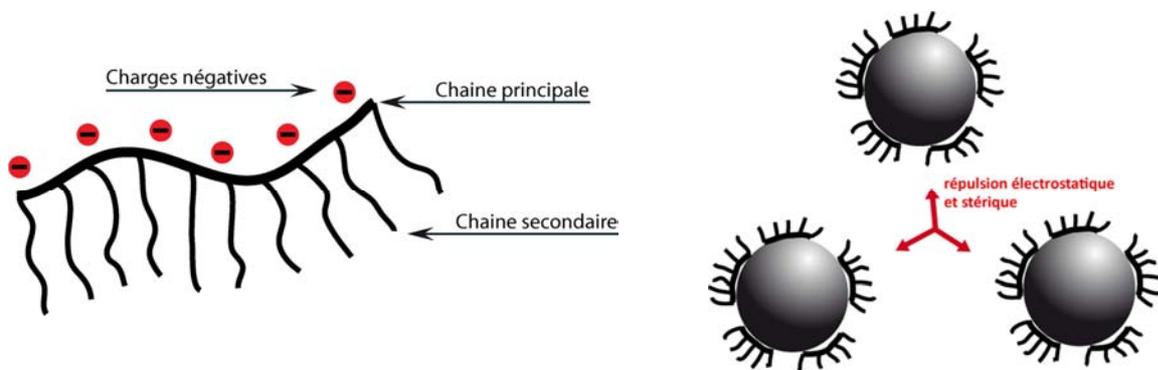


Figure 2-26: molécule de superplastifiant type polycarboxylate

Au-delà de leur grande efficacité de dispersion immédiate, les polycarboxylates, du fait de leur double effet ont également une influence plus importante sur le maintien de la fluidité dans le temps. Il est de plus montré une plus grande efficacité de dispersion du filler calcaire dans des solutions à pH élevé (12,5) par les polycarboxylates [Mikanovic, 2008].

Dans le cas de cette étude, le superplastifiant principal choisi, de dénomination commerciale OPTIMA 220 de la société Chryso, est un produit adapté pour les applications BAP. Il se présente sous la forme d'un liquide brun avec une plage de dosage comprise entre 0,3% et 2% en masse de poudre. Dans la phase de validation de la manière d'appréhender la suspension (contenant le filler, le ciment et le superplastifiant, cf. Chapitre 5, §5.5), un second superplastifiant également de type polycarboxylate est utilisé (dénomination commerciale Glenium Sky 537). Les propriétés des produits (données fabricant) sont résumées dans le Tableau 2-16.

Tableau 2-16: propriétés des superplastifiants

Dénomination	Optima	Glenium
Molécule principale	polycarboxylate	polycarboxylate
Densité (20°C) (g/cm³)	1,05	1,05
pH	5,0	7,0
Teneur en ion Cl⁻ (%)	≤0,1	<0,1
Na₂O équivalent (%)	<1	<2
Extrait sec (%)	21,6	20
Plage de dosage préconisé (% massique de poudre)	0,3 à 2	0,2 à 3

2.5 GRANULATS

Dans une formulation de béton autoplaçant, la nature des granulats utilisés a une influence majeure sur les propriétés d'écoulement. En effet, de faibles variations dans la géométrie ou la distribution peuvent modifier les propriétés à l'état frais. De manière à minimiser les variations dans la composition, le choix s'est porté sur des granulats normalisés (dénomination granulats Palvadeau) présentés sous la forme de coupures contrôlées (Tableau 2-17) permettant de reconstituer avec précision un squelette granulaire défini.

Les granulats utilisés sont des granulats alluvionnaires siliceux conformes aux normes XP P 18-545 Article 10 [NF XP P18-545], EN 12620 [NF EN 12620] et EN 13139 [NF EN 13139]. Présentés sous forme de granulats séchés, ils sont répartis en classes de granulométrie contrôlée (Figure 2-27).

Tableau 2-17: propriétés des granulats

Coupure	0-0,315	0,315-1	1-4	4-8	8-12,5	12,5-20
Eau absorbée (% massique)	1,5	1,5	1,5	1	1	1
Masse volumique (t/m³)	2,68	2,68	2,68	2,59	2,59	2,59

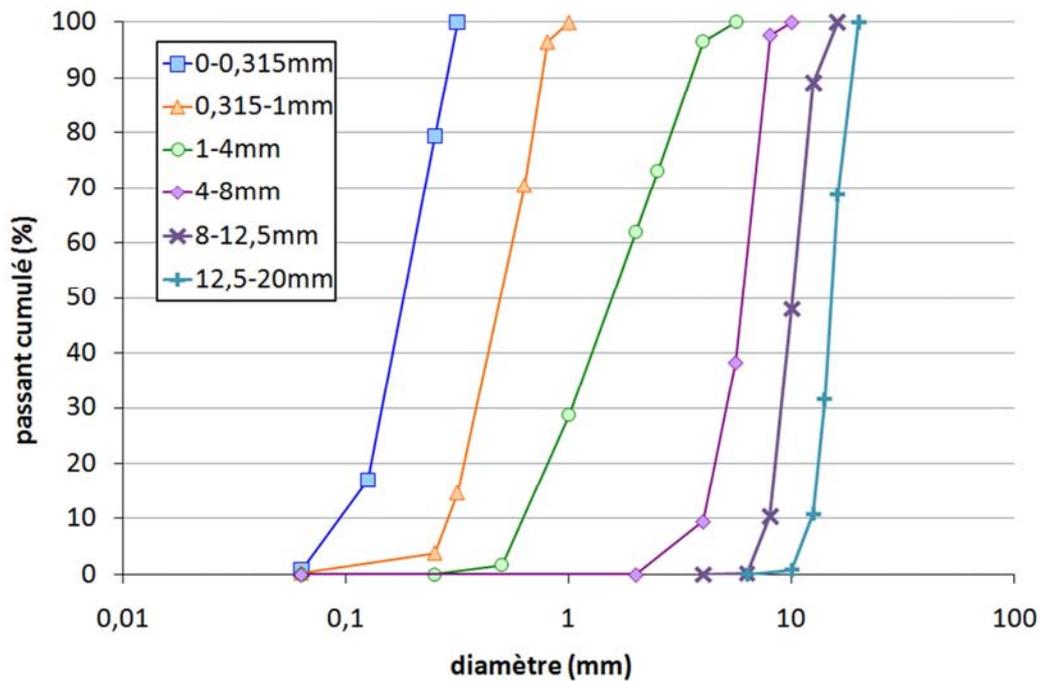


Figure 2-27: courbes granulaires des coupures utilisées

Les recompositions, à partir de ces coupures, des squelettes granulaires utilisés sont issues de travaux précédemment réalisés au LMDC (thèse de G. Lemaire [Lemaire, 2003]).

2.5.1 PRINCIPE DE LA COMPACTITE EXPERIMENTALE

Dans les bétons autoplaçants, l'écoulement du béton est en grande partie dicté par les propriétés de la pâte mais peut être fortement perturbé par les granulats utilisés (nature et distribution). Travailler à compacité maximale permet de diminuer le volume des vides dans le squelette granulaire et ainsi optimiser le dosage et le comportement de la pâte de ciment.

La détermination expérimentale de la compacité des granulats est présentée par de Larrard [de Larrard, 2000] et est utilisée pour la formulation des bétons autoplaçants, permettant ainsi de déterminer le volume de pâte à associer au squelette granulaire connaissant le volume de vide, [El Barrak, 2005], [De Larrard, 2002].

Pour la mesure de la compacité expérimentale, on place un échantillon de granulats dans un récipient cylindrique (diamètre 16cm, hauteur 32cm). Le volume apparent est mesuré après avoir appliqué une vibration par le biais du support et sous une charge de 10kPa (Figure 2-28).

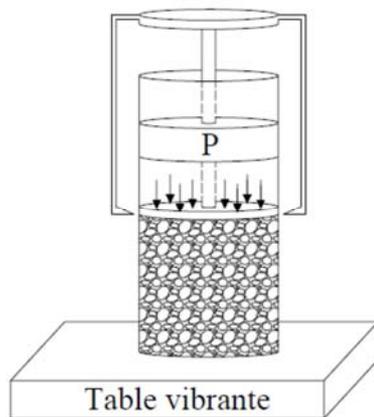


Figure 2-28: Dispositif de mesure de la compacité expérimentale [El Barrak, 2005]

2.5.2 RESULTATS

Les mesures de compacités expérimentales ont été utilisées pour déterminer le ratio Gravillon/Sable (G/S) optimal, c'est-à-dire celui conduisant à la compacité expérimentale maximale. Dans un premier temps un squelette principal a été défini en associant un sable 0-4 mm (34% 0-0,315 + 31% 0,315-1 + 35% 1-4) avec les gravillons 4-8 mm. Les résultats des compacités expérimentales mesurées (Tableau 2-18) montrent que l'association optimale est fixée pour G/S de 1.

Tableau 2-18: compacité expérimentale du squelette 0-8 mm [Cornaille, 2006]

G/S	Compacité expérimentale
0,8	0,753
1	0,766
1,1	0,750
1,3	0,744

Dans un second temps, un squelette granulaire de validation (Chapitre 5, §5.5) a été sélectionné. Dans ce cas, il n'y a pas d'optimisation faite en recherchant le rapport G/S conduisant à la compacité maximale de la composition, même si l'étendue dimensionnelle confère à ce mélange une compacité expérimentale ($C_{\text{exp}} = 0,789$) plus élevée que n'importe quel autre squelette 0-8 mm caractérisé ; ce squelette (plus défavorable en termes de D_{max} et de rapport G/S sur la capacité de passage autoplaçante) sera donc testé tel quel.

Les compositions des deux squelettes granulaires sont présentées dans le Tableau 2-19 et Figure 2-29.

Tableau 2-19: compositions des deux squelettes granulaires

Coupures	Squelette 0-8 mm (G/S=1, Cexp=0,766)	Squelette 0-20 mm (G/S=1,25, Cexp=0,789)
0-0,315mm	17,0%	12,2%
0,315-1mm	15,5%	13,4%
1-4mm	17,5%	18,9%
4-8mm	50,0%	7,6%
8-12,5mm	0	11,6%
12,5-20mm	0	36,4%

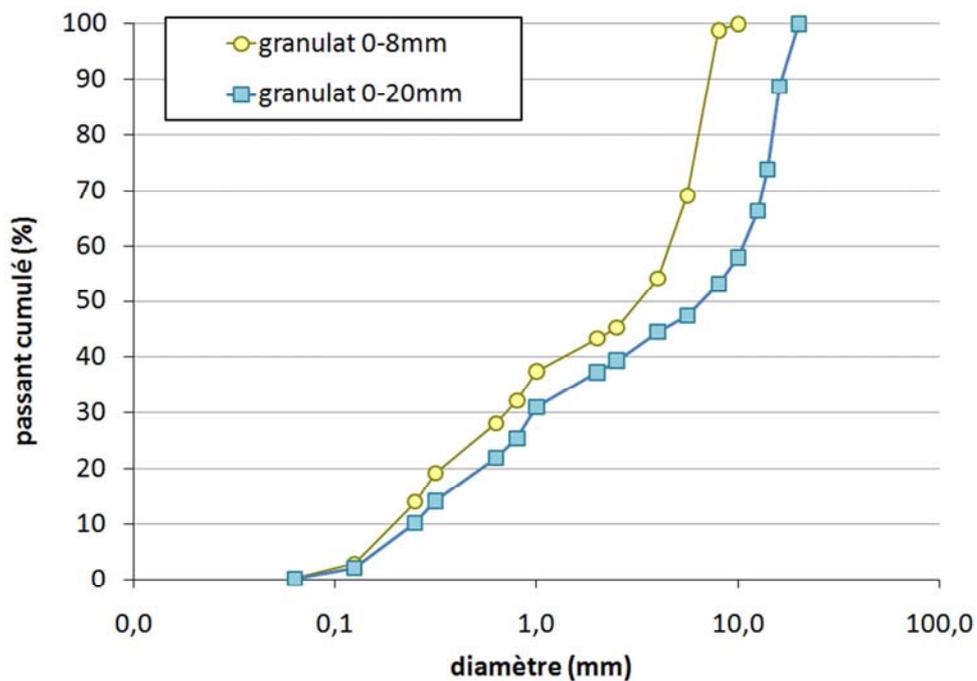


Figure 2-29: courbes granulométriques des granulats

2.6 BILAN

Afin de répondre à la question de savoir si n'importe quel filler calcaire peut être incorporé sans difficulté pour confectionner un béton aux propriétés autoplçantes, la première étape du travail a consisté à établir une sélection des fillers issus des différents sites de production.

Cette sélection, effectuée au moyen d'une analyse statistique (analyses en composantes principales couplée avec une classification ascendante hiérarchique), a permis d'identifier des familles de fillers sur la base de leurs propriétés physico-chimiques mesurées en contrôle de production et prises en compte sur les trois dernières années au commencement de la thèse. Par la suite, cinq fillers ont été sélectionnés en respectant au mieux ces familles mais en conciliant également les objectifs industriels.

Ces fillers présentent des variations dans les propriétés clés mises en avant par l'étude bibliographique (Chapitre 1) telles que la finesse (surface spécifique BET comprise entre 10800 cm²/g et 26400 cm²/g), l'uniformité de la distribution granulométrique (C_U) et la présence de composés secondaires (dolomie, quartz) ou d'impuretés (argiles, graphite) (Tableau 2-20).

Tableau 2-20: récapitulatif des propriétés des fillers sélectionnés

LF1	Filler fin (passant à 5 μm > 48%) avec une grande surface spécifique BET (26400 cm ² /g) et une teneur importante en argiles (valeur de bleu = 2,66 g/kg de filler)
LF2	Filler issu de la même roche que LF1 mais plus grossier (passant à 5 μm = 33,9% et une surface BET plus faible à 16500 cm ² /g) et contenant moins d'argiles (valeur de bleu = 1,33 g/kg de filler)
LF3	Filler métamorphique plus grossier (passant à 5 μm = 24,4% et surface BET 10800 cm ² /g) avec de la Dolomie, et des impuretés de graphite
LF4	Filler avec des particules fines (passant à 5 μm = 44,4%) mais une faible surface spécifique BET (11000 cm ² /g) du fait de sa faible teneur en argiles (valeur de bleu = 0,66 g/kg de filler)
LF5	Filler grossier (passant à 5 μm = 23,5%) contenant du quartz et également des impuretés de graphite et d'argiles (valeur de bleu = 1,33 g/kg de filler)

Les fillers vont être étudiés en association avec trois types de ciments, afin de pouvoir considérer les interactions prépondérantes entre les deux types de poudres. Un CEM I 52,5N a été choisi comme ciment de référence (ciment actuellement reconnu pour des applications

BAP). En prévision de l'évolution du marché, deux types de ciments composés ayant des taux en laitier variables ont été également retenus: un ciment CEM II 52,5N (11% de laitier) et un CEM III 52,5N (40% de laitier) qui présente le même clinker que le ciment de référence.

En ce qui concerne les adjuvants chimiques, deux superplastifiants de nouvelle génération de type polycarboxylate seront utilisés.

Revenant aux fillers calcaires, si les caractérisations classiques telles que la finesse ou la composition chimique sont autant d'indicateurs sur leurs comportements en suspension (quelle que soit l'échelle d'étude), on peut se demander si elles sont suffisantes pour considérer de manière précise et fiable l'incorporation d'un filler dans un BAP. Il est donc nécessaire de mesurer de nouveaux indicateurs qui prennent en compte non seulement des propriétés des fillers mais également des interactions avec les autres constituants.

Pour ce faire, le chapitre suivant va consister à une caractérisation plus approfondie des fillers calcaires à l'état de poudre et en suspension au moyen d'essais qui, pour certains, sont issus d'autres domaines d'étude que les matériaux de construction.

CHAPITRE 3. CARACTERISATION APPROFONDIE DES FILLERS CALCAIRES SELECTIONNES

Des fillers, conformes à la norme NF P18-508, ont été sélectionnés sur la base d'une grande variabilité de leurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés sont-elles néanmoins suffisantes pour expliquer l'écoulement en suspension, cimentaire ou non? Ce chapitre présente alors la caractérisation des fillers au moyen d'essais qui, pour certains, sont peu conventionnels dans le domaine des matériaux de construction, mais qui peuvent donner des informations supplémentaires quant aux comportements observés des fillers dans les mélanges cimentaires. Les techniques utilisées et les informations obtenues concernent:

- *la morphologie des particules;*
- *l'écoulement des poudres;*
- *les charges de surface;*
- *l'interaction avec la phase liquide (eau, eau+superplastifiant);*
- *l'arrangement granulaire en suspension.*

Nous avons sélectionné cinq fillers ayant statistiquement des propriétés différentes sur la base de mesures dites "classiques" pour la caractérisation des matériaux de construction. Ces mesures qui permettent de faire un suivi des propriétés des fillers au grès des modifications de la production (évolution des process et des matériaux d'origine) peuvent ne pas suffire pour rendre compte des comportements induits à l'échelle des bétons. Il se pose alors la question de la recherche d'autres critères de caractérisation des poudres de manière à essayer de comprendre plus précisément quels facteurs sont prépondérants et peuvent au mieux rendre compte de l'influence plus ou moins positive d'un filler lors de son utilisation dans un béton autoplaçant (BAP).

Il s'agit donc dans ce chapitre de pousser la caractérisation des additions minérales plus loin que l'usage habituel se limitant, d'après les critères normatifs sur les fillers calcaires, à la mesure de propriétés telles que la surface spécifique Blaine, le passant à 63 μm . La littérature montre bien la nécessité de pousser plus loin la caractérisation avec les mesures de la surface spécifique BET et de la demande en eau (Chapitre 1).

Sachant que le comportement autoplaçant réside essentiellement à l'état frais, nos recherches se sont d'abord naturellement tournées vers la caractérisation de la morphologie des particules, propriété connue pour influencer l'écoulement en suspension. L'écoulement des poudres sèches est également étudié afin de juger ou non d'une pertinence à appréhender le comportement en suspension et donc de juger rapidement de l'adéquation d'un filler à entrer ou non dans une composition autoplaçante. Peu ou pas utilisés pour la caractérisation des matériaux de construction, ces essais d'écoulement des poudres sèches sont très employés dans les industries telles que la pharmacologie travaillant avec des matériaux fins. Ils permettent de rendre compte de paramètres tels que la cohésion de la poudre, ou alors de caractériser la nature et la vitesse de l'écoulement de la poudre.

D'autre part, étant donnée la finesse des particules constitutives des fillers, nous allons aussi nous intéresser à l'étude des charges électrostatiques qui peuvent influencer plus ou moins fortement les interactions au sein des échantillons (agglomération) et le comportement en suspension dans l'eau avec ou sans superplastifiant. L'arrangement des grains dans l'eau sera également caractérisé en recherchant les propriétés des poudres sèches qui peuvent l'influencer.

3.1 MORPHOLOGIE

3.1.1 PRINCIPE ET MODE OPERATOIRE

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la caractérisation physique d'usage des poudres est essentiellement réalisée à partir des mesures de granulométrie laser et de surfaces spécifiques. Mais, il est aussi important, pour la compréhension des comportements des poudres en suspension, de s'intéresser à la morphologie des particules. En effet, la forme et l'aspect de surface jouent un rôle prépondérant lors de l'écoulement d'une suspension.

Nous avons utilisé un appareil développé par la société Malvern, le Morphologi G3S, combinant microscopie optique et analyse d'images, qui permet de faire une acquisition automatisée des images des particules en 2D. Ces images numérisées sont ensuite analysées par le logiciel intégré. Chaque particule est identifiée et un calcul des paramètres morphologiques et de la distribution en nombre peut être effectué.

L'appareil est constitué de plusieurs unités (Figure 3-1) qui permettent d'optimiser les mesures et la répétabilité. Dans un premier temps, il s'agit en voie sèche, de disperser de manière optimale la poudre sur une plaque en verre. Si comme présenté dans le Chapitre 2, une énergie de dispersion peut entraîner la rupture des particules les plus fragiles, nous ne recherchons pas ici à mesurer une distribution, mais la morphologie. La rupture d'une partie des particules ne devrait donc pas biaiser significativement les paramètres morphologiques si le nombre de grains analysés est important. Un échantillon de poudre est alors placé dans une capsule entre deux feuilles d'aluminium qui, sous pression, éclatent et libèrent les particules qui se déposent par gravité de manière homogène sur la plaque. Pour optimiser la dispersion, il est possible de faire varier la pression d'injection et le volume d'échantillon. Des observations de la dispersion en faisant varier ces deux paramètres ont permis de fixer la pression à 4 bars avec un volume de 7 mm³ de poudre.

Pour avoir une plage d'observation en adéquation avec la taille des particules de filler, un grossissement x20 a été utilisé. Ce grossissement permet de travailler sur toute la distribution et plus particulièrement sur les particules de diamètre supérieur à 1µm pour la détermination des paramètres morphologiques. Cette limitation est induite par le logiciel

d'analyse d'image qui nécessite que chaque particule analysée soit composée d'au moins 10 pixels.

Les particules dispersées sur une plaque en verre sont rétro éclairées pour permettre leur visionnage. Dans la procédure de mesure, des images sont enregistrées au moyen d'une caméra numérique haute résolution. Ensuite chaque prise de vue est analysée pour identifier et séparer chaque particule. Entre deux prises de vue, un chevauchement de 40% permet de reconstituer les particules tronquées. Nous avons, pour chaque essai, décidé de travailler sur 30000 particules analysées, ce qui est un bon compromis entre représentativité et durée de mesure. En effet, s'il existe des méthodes pour déterminer un nombre minimal de particules à considérer [Jillavenkatesa, 2001], dans notre cas la représentativité est validée en observant l'évolution du d_{50} au cours de la mesure. Ce dernier ne varie plus au-delà de 15000 particules analysées.

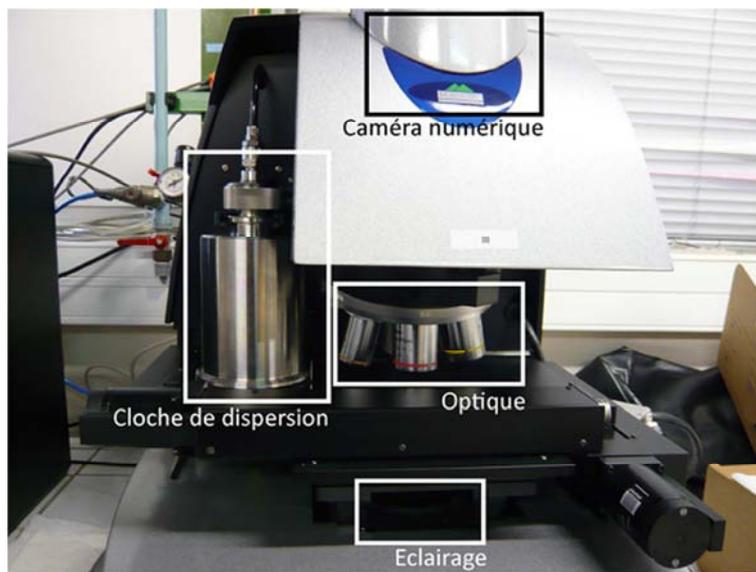
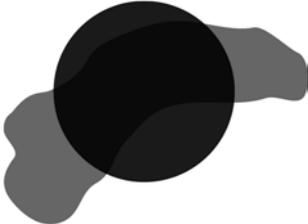
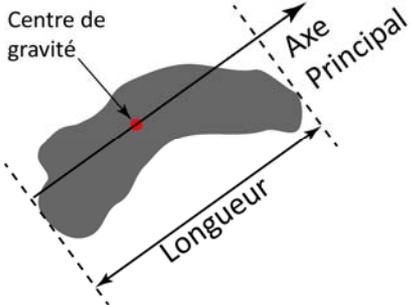
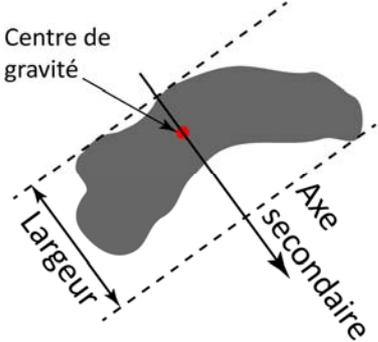
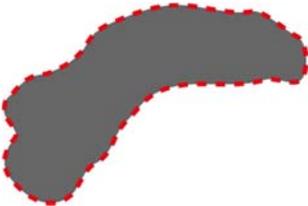


Figure 3-1: analyseur de granulo-morphologie: différentes unités de l'appareil et cellule de dispersion des poudres en voie sèche

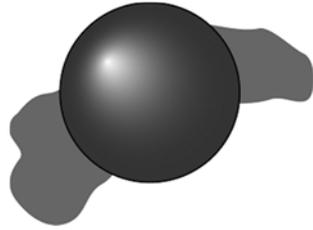
3.1.2 DESCRIPTEUR ET ANALYSE D'IMAGE

Chaque particule photographiée est analysée par une série de paramètres morphologiques qui permettent de décrire sa forme. Les différents facteurs sont présentés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Principaux paramètres morphologiques

Paramètre	Schéma	Description
Diamètre équivalent (μm)		Diamètre du cercle ayant la même aire que la particule
Longueur (μm)		Longueur de la particule en fonction de l'axe principal (axe de faible rotation)
Largeur (μm)		Largeur de la particule en fonction de l'axe secondaire (axe de forte rotation)
Périmètre (μm)		Périmètre réel de la particule
Aire (μm^2)		Aire réelle de la particule

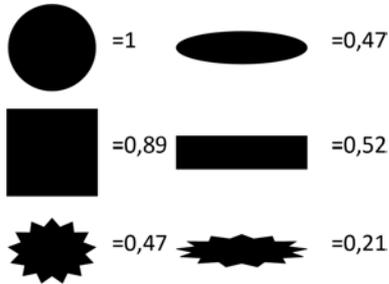
Volume équivalent (μm^3)



Volume de la sphère calculé à partir du diamètre équivalent

Circularité

[malvern, 2007]

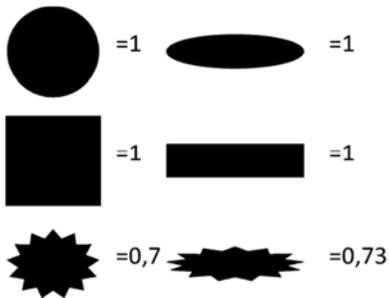


Périmètre du cercle équivalent divisé par le périmètre réel.

La circularité représente la ressemblance de la particule à un cercle parfait.

Convexité

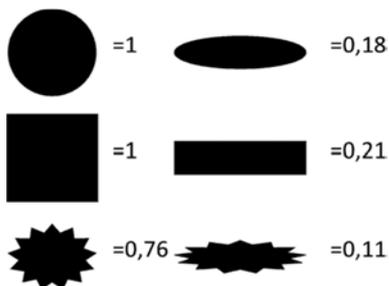
[malvern, 2007]



Aire de la particule divisée par l'aire d'une surface délimitée par un ruban imaginaire entourant la particule. Cette mesure permet de qualifier l'aspect de surface (régularité) de la particule. Une particule convexe a un ratio proche de 1 alors qu'une particule concave ou à forte irrégularité de surface a un ratio proche de 0

Rapport de forme

[malvern, 2007]



Largeur/Longueur

Donne une idée de l'allongement de la particule sans prendre en compte les irrégularités de surface de la particule.

Pour pouvoir discriminer deux particules, il faut combiner plusieurs paramètres morphologiques. En effet, si l'on se limite à un paramètre unique on pourrait assimiler deux particules qui ne sont pas identiques. L'étude de Hentschel et al [Hentschel, 2003] réalisée sur un ensemble de six poudres différentes montre qu'il est recommandé de décrire la morphologie d'une particule en 2 dimensions par au moins deux paramètres:

- le rapport de forme (ratio Largeur/Longueur) de la particule afin de qualifier l'élongation de la particule; plus il est élevé et plus la particule est circulaire;
- et le facteur de forme (la circularité au carrée) qui renseigne sur la rugosité du contour; ce paramètre est en effet totalement corrélé à la convexité; plus il est élevé et plus la particule présente une surface régulière.

Nous utiliserons donc ces deux descripteurs pour approcher la morphologie des fillers.

3.1.3 MORPHOLOGIE DES FILLERS

A cause du manque de résolution pour les particules de diamètre équivalent inférieur à 1 μm , le choix a été fait de retirer cette tranche granulaire de l'étude. De la même manière, il est conseillé de rester prudent sur les conclusions tirées des tranches les plus fines (1-5 μm) [Filltech, 2007]. De plus, si des indicateurs généraux peuvent être calculés sur l'ensemble de la distribution, il semble plus intéressant de travailler par classe granulométrique pour obtenir un maximum d'information. En effet, du fait du grand nombre de particules fines dans les fillers (plus de 90% < 5 μm sauf pour LF4, Tableau 3-2), les indicateurs morphologiques calculés sur toute la distribution sont dictés par les particules fines. De ce fait, six classes ont été définies (Tableau 3-2).

Tableau 3-2: répartition par classe granulométrique (% en nombre)

Classe	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
< 1 μm	15,0	14,0	18,4	3,3	21,1
1-5 μm	74,7	74,0	63,8	62,7	70,6
5-10 μm	8,6	8,8	14,0	28,4	6,7
10-15 μm	1,1	2,1	2,9	4,5	1,2
15-20 μm	0,3	0,7	0,6	0,7	0,3
20-40 μm	0,3	0,5	0,3	0,3	0,1
> 40 μm	0,05	0,08	0,07	0,04	0,01

Les résultats des mesures de rapport de forme et de facteur de forme sont présentés par classe granulométrique, respectivement dans la Figure 3-2 et la Figure 3-3, associés avec les intervalles de confiance à 95% déterminés par la technique du bootstrap [Efron, 1986]. Etant un test non paramétrique, il permet de déterminer la variance d'une distribution dont la

normalité n'est pas avérée, ce qui est le cas des mesures des indicateurs de morphologie. Le bootstrap est une technique basée sur le rééchantillonnage, un grand nombre de fois (>1000), de l'échantillon initial. On dispose alors pour chaque paramètre analysé d'une distribution des moyennes obtenues sur chaque échantillon ce qui permet d'évaluer un intervalle de confiance par connaissance des fractiles, par exemple à 2,5% et 97,5% pour un intervalle de confiance à 95%.

Dans la classe des particules fines (1-5 μm) qui contient le plus grand nombre de particules, LF3 présente des particules de forme plus allongée et avec un contour plus irrégulier. En ce qui concerne les autres fillers, s'ils présentent un allongement similaire, LF1 et LF4 ont des surfaces plus irrégulières que LF2 et LF5.

Pour les particules comprises entre 5 μm et 20 μm , seul le filler LF4 se détache fortement des autres avec des particules plus allongées (rapport de forme le plus faible). De plus, en ce qui concerne la tranche granulaire 10-40 μm , LF4 se distingue également de par son aspect de surface, avec une irrégularité plus importante.

Pour la classe > 40 μm , LF1 et LF2 se distinguent avec des particules moins allongées et de surface plus régulière.

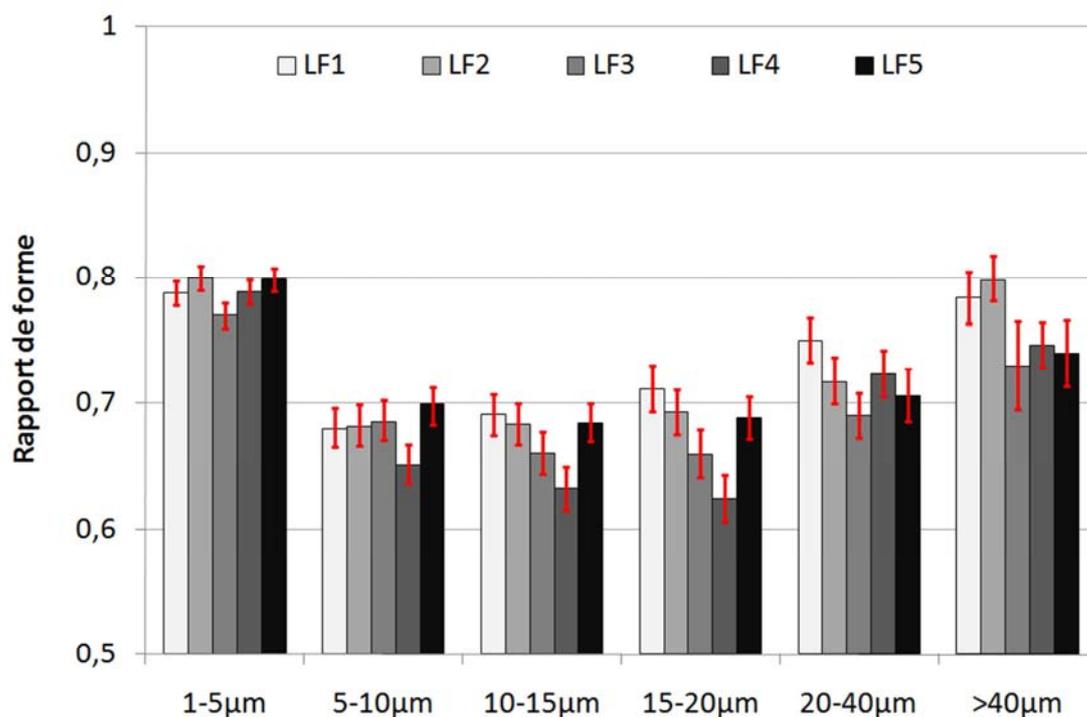


Figure 3-2: Rapports de forme mesurés par classe granulométrique

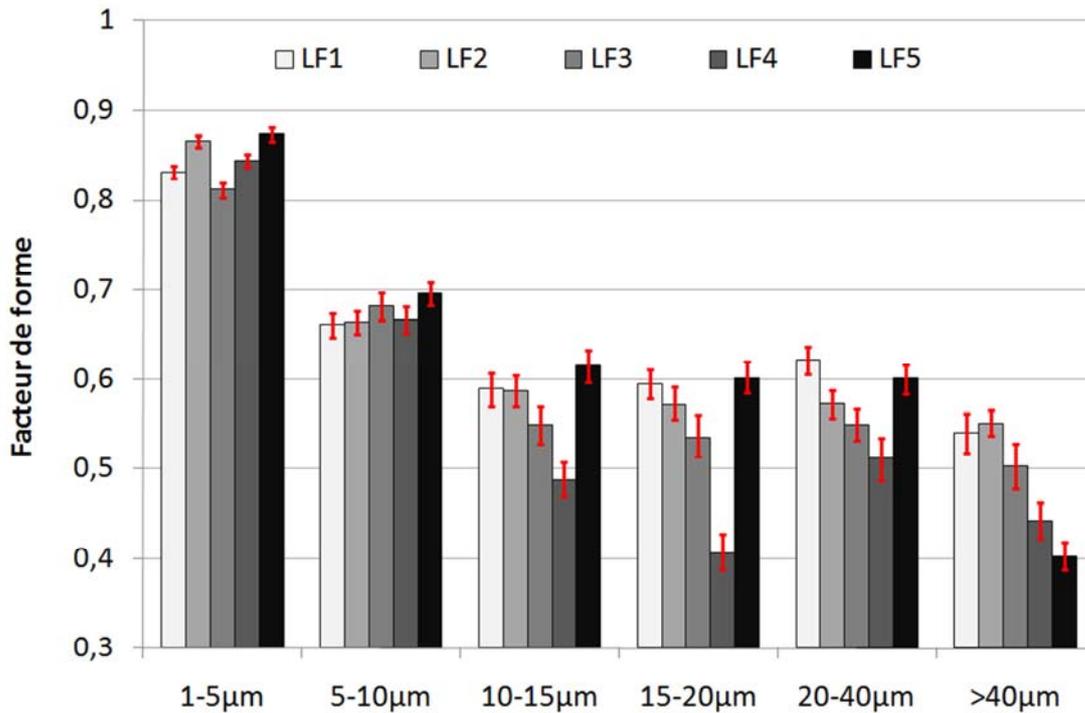


Figure 3-3: Facteurs de forme mesurés par classe granulométrique

3.2 ECOULEMENT DES POUDRES SECHES

Lorsque l'on souhaite analyser les comportements d'une poudre sèche, on se heurte inévitablement aux difficultés résultantes de l'agglomération naturelle des particules fines sous l'effet de forces interparticulaires telles que celles liées aux charges électrostatiques et qui sont dominantes dès lors que les particules sont de dimension inférieure à 100 μ m. Malgré cela, de par la nature de la poudre, cette agglomération est plus ou moins forte et peut être appréciée en termes de cohésion ou de coulabilité de la poudre. L'écoulement en poudre a été caractérisé au centre de recherche RAPSODEE de l'école des mines d'Albi-Carmaux.

3.2.1 CARACTERISATION QUALITATIVE DE LA COULABILITE ET DU DEFERLEMENT

Nous avons voulu observer l'incidence des propriétés physiques mesurées précédemment (finesse, morphologie) sur le comportement à l'écoulement des poudres sèches. Pour cela, nous avons utilisé des essais qui découlent directement des travaux de Carr [Carr, 1965].

Ce dernier a mis en place un système de classement empirique de l'écoulement des poudres à travers une série d'essais simples (présentés dans les §3.2.1.1 à 3.2.1.3) réalisés sur plus

d'un millier de poudres différentes. A partir de deux tables de notation (cf. Annexe A.3.1) et du diagramme de calcul de la Figure 3-5, il est possible de déterminer deux indices appelés indices de Carr :

- **l'indice de coulabilité** (Eq. 3-1) renseigne sur la capacité d'une poudre à s'écouler comme un liquide; plus la valeur de l'index de coulabilité est importante, meilleur sera l'écoulement naturel de la poudre;

$$\text{Coulabilité} = \text{Angle de spatule} + \text{Angle de talus} + \text{Compressibilité} + \text{Cohésion} \quad \text{Eq. (3- 1)}$$

- **l'indice de déferlement** (Eq. 3-2) renseigne sur l'aptitude de la poudre à s'écouler en vague et à former de la poussière (dispersion dans l'air), ce qui rend son contrôle difficile; plus l'index est élevé, plus les risques d'écoulements incontrôlables et de formation d'aérosols sont élevés

$$\text{Déferlement} = \text{Coulabilité} + \text{Angle de chute} + \text{Angle de différence} + \text{Dispersibilité} \quad \text{Eq. (3- 2)}$$

Les essais simples conduisant au calcul des indices sont réalisés de manière automatisée grâce au testeur de poudre Hosokawa (Figure 3-4). Il est à noter que toutes ces analyses sont réalisées avec des conditions de température et d'humidité relative similaires (20°C et entre 31 et 35 % HR).



Figure 3-4: mesures des indices de Carr, Hosokawa powder tester

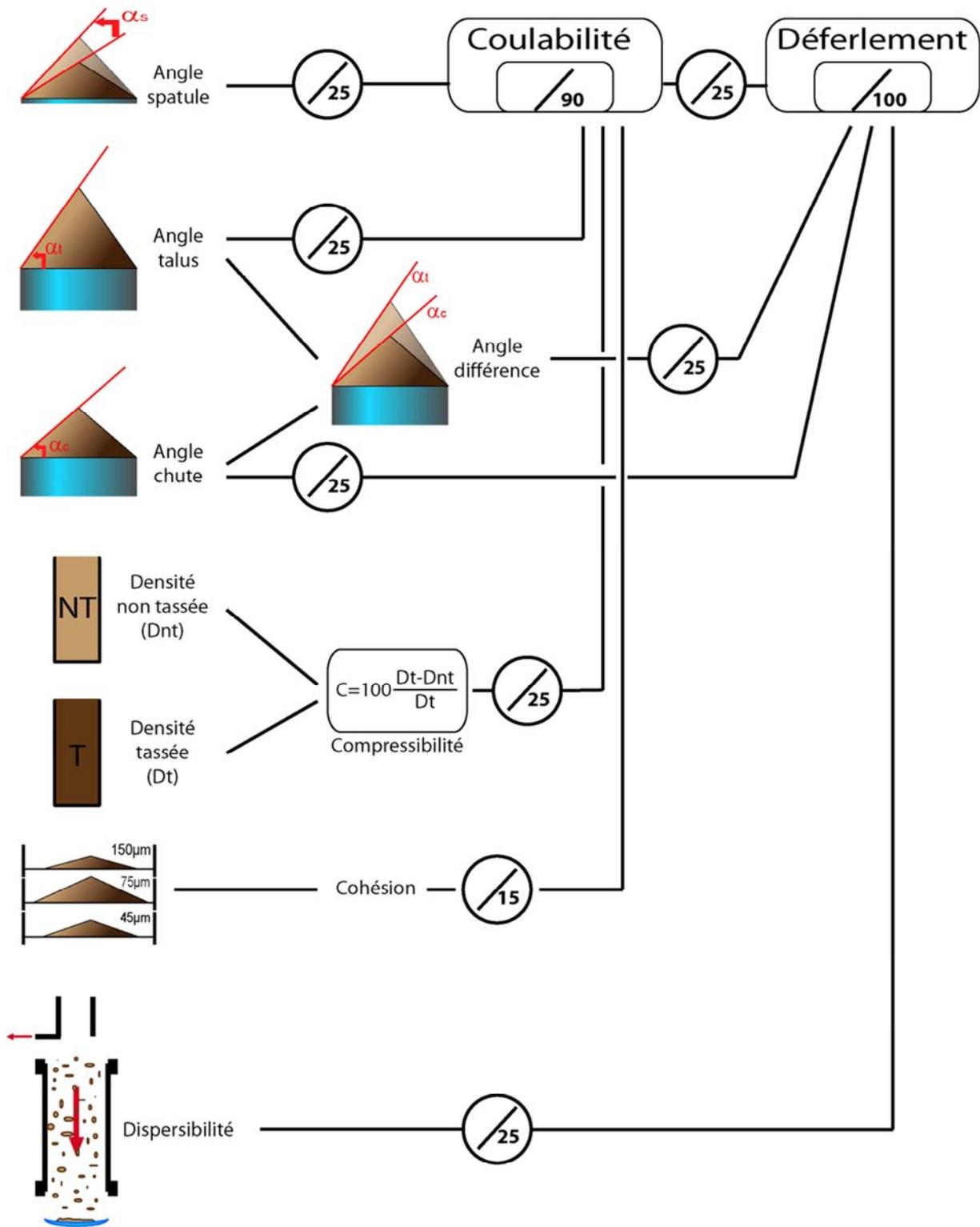


Figure 3-5: Schéma de calcul des index de Carr

3.2.1.1 MESURES DES DENSITES APPARENTES ET DETERMINATION DE LA COMPRESSIBILITE

Le protocole consiste à remplir une cellule de 100 ml avec la poudre à analyser. Dans un premier temps la mise en place de la poudre se fait sous gravité et sans apport extérieur d'énergie. La masse alors mesurée permet de calculer la densité aérée aussi appelée densité non tassée (D_{nt}).

Par la suite cet échantillon est tassé au moyen de 180 coups réalisés automatiquement par l'appareillage. Au cours du tassement, de la poudre est ajoutée afin de conserver le volume constant. La nouvelle mesure de masse de poudre permet de déterminer la densité tassée (D_t).

Les résultats des mesures de densités apparentes (Tableau 3-3) montrent que:

- les poudres les plus fines (du point de vue de la granulométrie et de la Blaine) ont les densités apparentes aérées les plus faibles;
- le classement sur les mesures de masses volumiques aérées (de la moins dense à la plus dense: LF1, LF4, LF2, LF5, LF3) ne se retrouve pas lors des mesures de masses volumiques tassées.

Tableau 3-3: valeurs des densités apparentes obtenues par le testeur de poudre

Echantillon	Masse volumique Aérée (en g/cm³)	Masse volumique Tassée (en g/cm³)
LF1	0,605	1,388
LF2	0,783	1,591
LF3	0,869	1,546
LF4	0,623	1,416
LF5	0,807	1,580

A partir des mesures de densités apparentes il est possible de déterminer la compressibilité de la poudre qui permet d'apprécier le comportement de celle-ci dans le temps et sous l'influence d'un apport d'énergie (Equation 3-3). En effet une poudre dans un récipient (cas du stockage en silos) va avoir tendance à se comprimer pour former un échantillon "solide" dont la manipulation sera plus difficile.

$$\%comp = 100 * \frac{D_t - D_{nt}}{D_t} \quad \text{Eq. (3- 3)}$$

Les résultats du calcul de la compressibilité (Tableau 3-4) montrent que l'ensemble de ces poudres sont très cohésives et vont avoir du mal à s'écouler naturellement. On peut quand même noter que les poudres les plus fines sur la base de la surface spécifique Blaine sont les plus cohésives (LF1 et LF4).

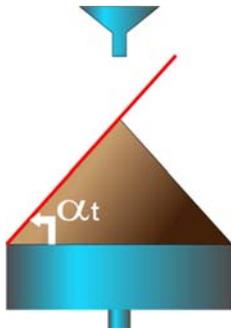
Tableau 3-4: résultats analytiques et notes associées des mesures de compressibilité

	LF1		LF2		LF3		LF4		LF5	
	mesure	note								
Compressibilité	56	0	51	0	44	2	56	0	49	0

3.2.1.2 MESURES ANGULAIRES SUR ECHANTILLONS DE POUDRES SECHES

En fonction de sa cohésion, une poudre va former, lors de son dépôt, des tas ayant des angles plus ou moins importants. Un angle important résulte de fortes interactions entre les particules au sein de l'échantillon (que ce soient les charges ou les frottements intergranulaires). Dans la méthode mise au point par Carr, il s'agit de déterminer trois types d'angle de tas, faisant intervenir ou non une énergie extérieure qui aura pour objectif de diminuer les interactions et donc de voir le comportement de la poudre en phase dynamique. Le premier angle, le plus simple mais également le plus difficile à obtenir est l'angle de talus. Il s'agit de l'angle naturel du tas de poudre formé par la poudre tombant sur un support (Figure 3-6a). Pour observer l'évolution sous l'influence d'un apport d'énergie extérieure, ce tas de poudre va subir une série de chocs par l'intermédiaire du support (Figure 3-6b). Plus l'angle résultant est important, plus la poudre est cohésive et aura une résistance accrue aux manipulations. De manière à qualifier la nature de l'écoulement engendré par l'application de cette énergie, l'angle différence (angle initial moins angle final) va renseigner sur les risques d'écoulements par vagues qui peuvent engendrer des difficultés lors de la manipulation de la poudre (Figure 3-6c). Finalement, la troisième mesure d'angle est réalisée en extrayant verticalement un échantillon de poudre auquel on va également appliquer une énergie de vibration (Figure 3-6d). Plus la différence d'angle (avant et après vibration) est grande plus la poudre peut être considérée comme cohésive.

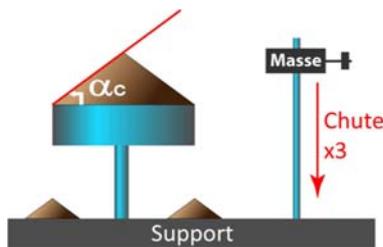
(a) Angle de talus



L'angle de talus α_t est l'angle formé par un tas de poudre reposant sur un cylindre plan de 12cm de diamètre. L'échantillon de poudre passe dans un premier temps à travers une trémie vibrante munie d'un tamis de 710 μ m (pour homogénéiser la poudre et casser les agglomérats) puis à travers un entonnoir.

Plus l'angle mesuré est important plus la poudre est cohésive

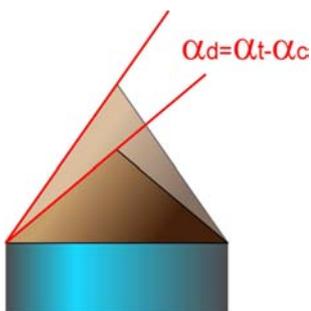
(b) Angle de chute



Après avoir mesuré l'angle de talus, on applique au support du tas une perturbation extérieure par la chute d'un petit poids en acier (trois fois de suite) qui entraîne un réarrangement des grains. Le nouvel angle α_c est appelé angle de chute.

L'angle de chute renseigne notamment sur les risques d'écoulements par vagues. Plus l'angle est élevé plus la poudre est cohésive.

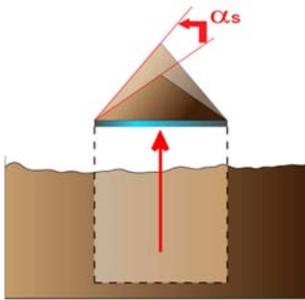
(c) Angle de différence



Cet angle est calculé en faisant la différence entre l'angle de talus et l'angle de chute.

Cet angle renseigne sur les risques d'apparition des écoulements par vagues. Plus l'angle est élevé plus ces risques sont grands.

(d) Angle de spatule



L'angle de spatule α_s est formé lors de l'extraction verticale d'une plaque rectangulaire (dite spatule) se trouvant au fond d'un bac rempli de poudre. L'angle de spatule est mesuré sur le tas de poudre qui s'est maintenu sur la spatule. La mesure complète de cet angle est déterminée par la différence entre l'angle avant et l'angle après perturbation de la poudre.

Plus l'angle est faible, meilleur est l'écoulement

Figure 3-6: mesures des angles caractéristiques sur poudres sèches

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3-5.

En condition statique, (angle de talus, angle de spatule), les cinq fillers ne sont pas différenciés. En revanche, en condition dynamique faisant intervenir un apport extérieur d'énergie (angle de chute, angle de différence), une distinction peut être faite. Les poudres LF1 et LF4 présentent le plus grand angle de chute, LF3 le plus faible; LF3 est donc la poudre la moins cohésive.

Tableau 3-5: résultats analytiques et notes associées des mesures angulaires

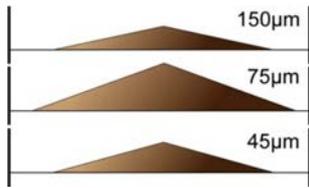
	LF1		LF2		LF3		LF4		LF5	
	mesure	note								
Angle de talus (°)	47	12	48	12	49	12	53	12	49	12
Angle de spatule (°)	82	7	82	7	78	7	78	7	81	7
Angle de chute (°)	35	16	29	18	25	20	39	16	31	17
Angle de différence (°)	12	12	19	17,5	24	20	14	14,5	18	17

3.2.1.3 COHESION ET DISPERSIBILITE

En supplément des mesures de compressibilité et des mesures angulaires sur tas de poudres, deux autres essais sont combinés de manière à calculer les indices de Carr.

La mesure de la cohésion va renseigner sur la capacité des particules à se désagglomérer en voie sèche en réalisant une mesure par tamisage à travers trois tamis définis par Carr (Figure 3-7). Une relation empirique reliant les passants aux trois tamis va permettre de qualifier la poudre (Eq. 3-4).

$$\%cohe = 10 * (5 * m_{150} + 3 * m_{75} + m_{45}) \quad \text{Eq. (3-4)}$$

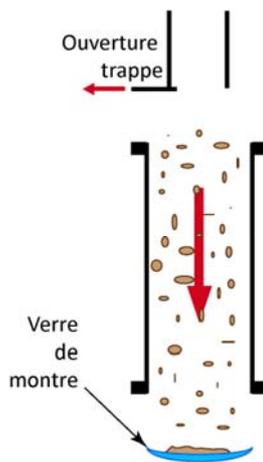


La cohésion est une relation empirique entre m_{150} , m_{75} , m_{45} , respectivement les masses recueillies sur les tamis de 150, 75 et 45µm

Plus la cohésion de la poudre est importante, moins bon sera l'écoulement

Figure 3-7: mesure de la cohésion

Enfin, La mesure de la dispersibilité va caractériser le comportement de la poudre lors de la chute dans l'air (sortie de silos) et donc sa propension à se disperser naturellement dans l'air (Figure 3-8).



Cet essai évalue la dispersibilité dans l'air de la poudre en faisant chuter dans l'air 10 g de poudre d'une hauteur définie. On récupère ensuite une partie de l'échantillon de poudre qui est tombé dans un verre de montre calibré. On calcule alors un indice de dispersibilité (Eq. 3-5):

$$\%disp = \frac{m_{initiale} - m_{recueillie}}{m_{initiale}} \quad \text{Eq. (3-5)}$$

Figure 3-8: mesure de la dispersibilité

Les résultats (Tableau 3-6) montrent des différences importantes entre les fillers. Le filler LF3 présente une cohésion bien inférieure et la plus forte dispersibilité dans l'air.

A l'autre extrême, les fillers LF1 et LF4 présentent la plus forte cohésion et la plus faible dispersibilité.

Tableau 3-6: résultats analytiques et notes des mesures de cohésion et dispersibilité

	LF1		LF2		LF3		LF4		LF5	
	mesure	note								
Cohésion	89	0	72	2	42	7	94	0	71	2
Dispersibilité	9	9,5	10	10	55	25	10	10	32	18

3.2.1.4 CALCUL ET INTERPRETATION DES INDICES DE CARR

Si l'ensemble des poudres sont cohésives avec la nécessité de mise en place de moyen d'extraction pour leurs manipulations (Tableau 3-7), il faut noter qu'une fois en écoulement elles auront tendance à déferler (écoulement par vague) (Tableau 3-8).

Tableau 3-7: résultats des indices de coulabilité des fillers

Coulabilité (/90)			
LF1	19	Exécrable	matériel d'extraction spécial nécessaire
LF2	21	Très mauvaise	Nécessite la mise en place de procédure d'extraction
LF3	28	Très mauvaise	Nécessite la mise en place de procédure d'extraction
LF4	19	Exécrable	matériel d'extraction spécial nécessaire
LF5	21	Très mauvaise	Nécessite la mise en place de procédure d'extraction

Tableau 3-8: résultats des indices de déferlement des fillers

Déferlement (/100)			
LF1	38	Risque potentiel	Mesure de prévention nécessaire suivant la vitesse d'écoulement
LF2	45	Tendance à déferler	Mesure de prévention conseillée
LF3	71	Fort risque	Mesure de prévention nécessaire
LF4	40	Tendance à déferler	Mesure de prévention conseillée
LF5	52	Tendance à déferler	Mesure de prévention conseillée

3.2.2 CARACTERISATION QUANTITATIVE DE L'ÉCOULEMENT PAR CISAILLEMENT SUR POUDRES CONSOLIDÉES

La cohésion et les capacités d'écoulement des poudres peuvent être plus précisément appréciées grâce aux recherches de Jenike [Jenike, 1964] avec pour objectif de résoudre les problématiques de colmatage des trémies de silos. En effet, en fonction de ses propriétés, une poudre stockée dans un silo peut ou non s'écouler sous l'effet de la gravité.

La capacité d'une poudre à s'écouler en fonction de la contrainte maximale de consolidation qu'elle subit est représentée par une fonction d'écoulement ffc . La fonction d'écoulement est déterminée à partir d'essais de cisaillement sur un échantillon de poudre dont on fait

varier la consolidation initiale. Ces essais de cisaillement sont réalisés de manière automatisée grâce à un rhéomètre sur lequel est adaptée une cellule de cisaillement annulaire développée par Schulze [Schulze, 2001] (Figure 3-9).

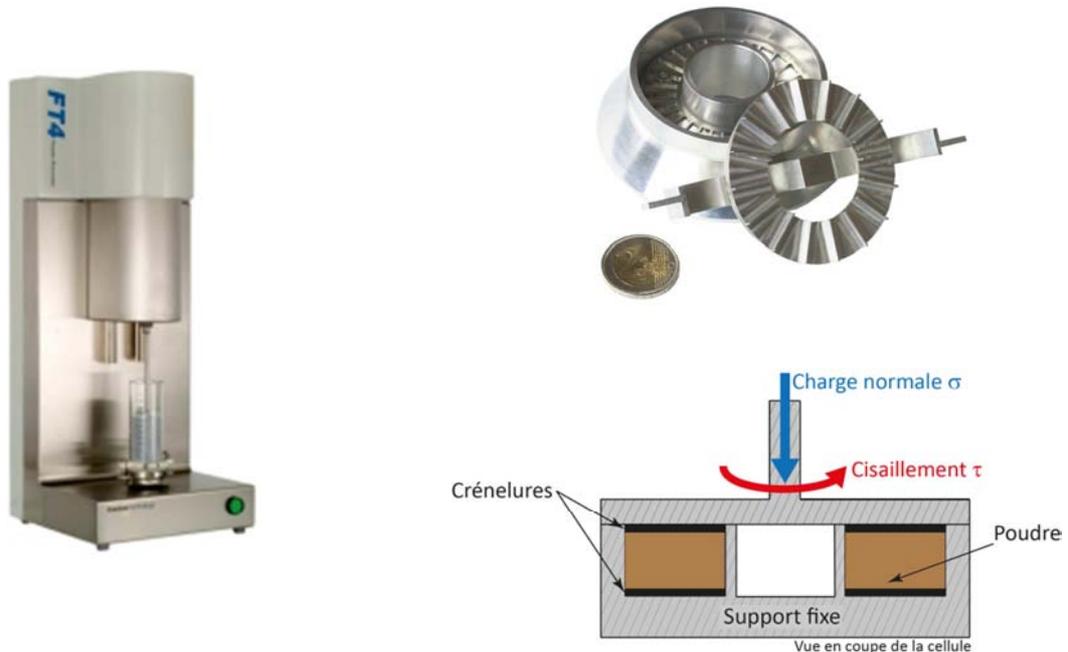


Figure 3-9: rhéomètre et cellule de cisaillement annulaire

La fonction d'écoulement est établie selon la méthode décrite ci-après.

3.2.2.1 PRINCIPE DE MESURE DE LA FONCTION D'ÉCOULEMENT

Il s'agit d'abord, pour un état de consolidation donné, de déterminer le lieu cinétique de rupture (droite représentant les contraintes tangentielles maximales en fonction des contraintes normales appliquées (Figure 3-10)). On mesure alors la force tangentielle en faisant varier la charge normale de rupture.

Chaque mesure comprend deux étapes.

1/ On consolide l'échantillon grâce à une charge normale de consolidation prédéfinie (σ_{pre}). On cisaille l'échantillon jusqu'à obtenir un état stationnaire d'écoulement auquel est associé l'état de consolidation critique (τ_{pre}).

2/ Une fois l'échantillon consolidé, on relâche la contrainte normale et on effectue alors dans un second temps un essai de cisaillement avec une contrainte normale (σ_{c1}) inférieure à

la contrainte de consolidation et on mesure la force tangentielle (τ_{c1}) nécessaire pour permettre l'écoulement.

Ces deux étapes sont répétées plusieurs fois avec des contraintes de cisaillement croissantes de manière à pouvoir tracer le lieu cinétique de rupture (τ_{c1} , τ_{c2} , τ_{c3} en fonction de σ_{c1} , σ_{c2} , σ_{c3} ...). Tout lieu cinétique de rupture mesuré expérimentalement est relatif à un état donné de consolidation.

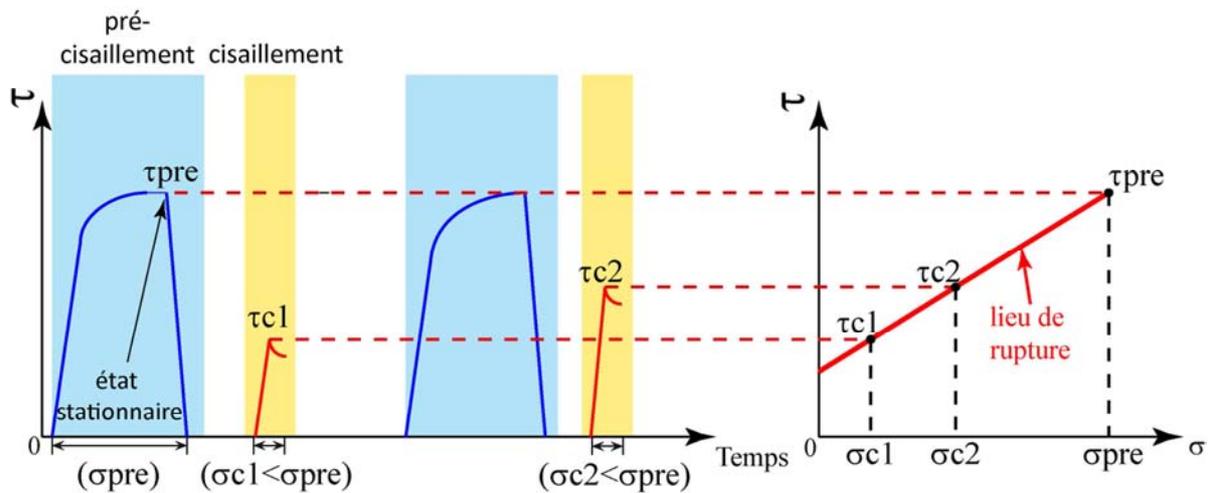


Figure 3-10: procédure de cisaillement pour une consolidation donnée σ_{pre}

A partir du lieu cinétique de rupture on peut retrouver plusieurs paramètres qui permettent de qualifier la poudre en terme cohésion.

1/ La résistance à la compression simple σ_c qui est responsable de la stabilité des voûtes dans les silos. On la calcule en traçant le cercle de Mohr passant par l'origine et tangent au lieu cinétique de rupture (Figure 3-11).

2/ La contrainte de consolidation σ_1 , ou contrainte principale majeure, calculée en traçant le plus grand cercle de Mohr tangent au lieu cinétique de rupture (Figure 3-11), est définie comme la plus grande contrainte normale pure (de compression) à laquelle la poudre a été soumise au cours de son histoire dans la cellule.

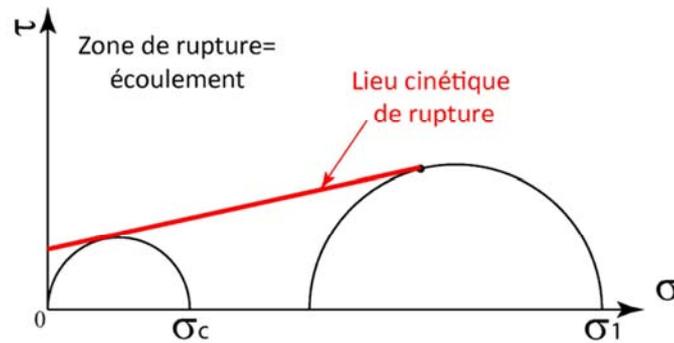


Figure 3-11: analyse des résultats et détermination de la fonction d'écoulement ffc

La fonction d'écoulement ffc qui permet de classer les poudres en fonction de leurs aptitudes à l'écoulement est définie selon le rapport entre σ_1 et σ_c (Equation 3-6).

$$ffc = \frac{\text{contrainte de consolidation}}{\text{résistance à la compression simple}} = \frac{\sigma_1}{\sigma_c} \quad \text{Eq. (3-6)}$$

Jenike a défini les caractéristiques de l'écoulement en fonction des valeurs de ffc ([Jenike, 1964] cité par [Schulze, 2010]) (Tableau 3-9).

Tableau 3-9: caractérisation de l'écoulement en fonction de la fonction d'écoulement

Valeurs	Zones	Commentaires
$ffc > 10$	Écoulement libre	Les voûtes ne peuvent pas se former
$4 < ffc < 10$	Écoulement aisé	Attention aux sorties étroites pour les trémies
$2 < ffc < 4$	Écoulement difficile	Poudres cohésives. Prévoir des dispositifs mécaniques
$ffc < 2$	Écoulement naturel impossible	Poudres très cohésives. Extraction mécanique obligatoire

3.2.2.2 RESULTATS

Pour pouvoir tracer l'évolution de la fonction d'écoulement (Equation 3-6) en fonction de la contrainte de consolidation, les mesures sont réalisées pour des valeurs de 2,5 kPa, 5 kPa, 10 kPa et 19 kPa. L'ensemble de ces résultats est présenté dans l'annexe A.3-2.

Si nous traçons ffc dans l'espace formé par la contrainte de consolidation en abscisse et la résistance en compression simple en ordonnée (Figure 3-12), nous pouvons observer une

différence de cohésion des poudres étudiées. Cet espace a été découpé en zones permettant de décrire les aptitudes à l'écoulement de la poudre en fonction de la contrainte de consolidation (Tableau 3-9).

Pour les faibles consolidations nous pouvons voir que les poudres, à l'exception de LF3, sont toutes dans le domaine cohésif voire très cohésif. Pour des consolidations plus importantes, les poudres changent de domaine, avec LF2 et LF5 qui évoluent vers un bon écoulement. Même si LF1 et LF4 suivent la même tendance, elles restent plus cohésives.

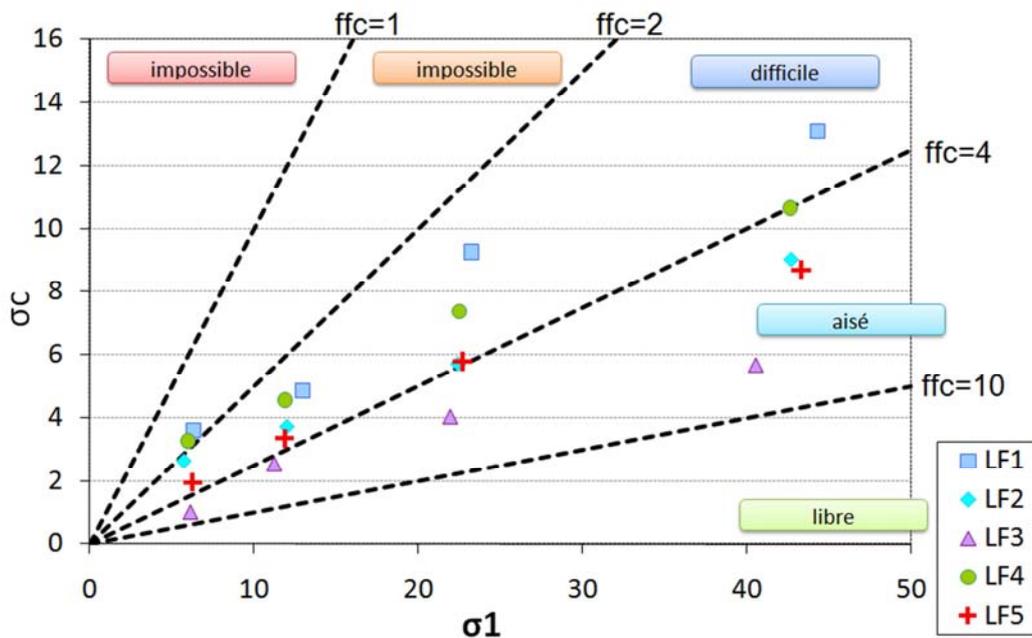


Figure 3-12: fonctions d'écoulement mesurées pour l'ensemble des fillers

Remarque:

Nous avons observé un changement de comportement entre une faible consolidation (2,5kPa) et une forte consolidation (19kPa). Nous allons donc utiliser les valeurs de ffc de ces deux consolidations pour l'analyse des corrélations (cf. §3.2.3 et Chapitre 4).

3.2.3 BILAN DES MESURES D'ÉCOULEMENT SUR POUDRES SÈCHES

Les essais d'écoulement montrent que les poudres peuvent toutes être considérées comme cohésives. On peut néanmoins distinguer des différences et établir un classement. Pour analyser les propriétés d'écoulement des poudres mesurées à partir de plusieurs techniques (qualitatives et quantitatives), nous allons utiliser le coefficient de concordance de Kendall W

[Saporta, 1990], qui permet de déterminer la corrélation entre plusieurs produits non pas sur la base de leurs propriétés, mais sur le classement des fillers effectué à partir de ces propriétés. On test ici si les classements sont indépendants.

Un rang est attribué à chaque filler en fonction de chacune des propriétés pour effectuer un classement du plus fluide au moins fluide (Tableau 3-10).

Tableau 3-10: classement des fillers en fonction de leurs propriétés d'écoulement sec

		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Coulabilité	(cf. Tableau 3-7)	3	2	1	3	2
Déferlement	(cf. Tableau 3-8)	5	3	1	4	2
ffc à 2,5 kPa	(cf. Figure 3-12)	5	3	1	4	2
ffc à 19 kPa	(cf. Figure 3-12)	5	3	1	4	2
R_i		18	11	4	15	8

Le coefficient de concordance de Kendall W est déterminé au moyen de l'équation (3-7) et (3-8).

$$W = \frac{12S}{k^2(N^3 - N)} \quad \text{Eq. (3-7)}$$

$$S = \sum_{i=1}^N \left(R_i - \frac{\sum R_i}{N} \right)^2 \quad \text{Eq. (3-8)}$$

R_i= somme des rangs attribué au filler i pour l'ensemble des propriétés mesurées (cf. exemple Tableau 3-10)

k= nombre de séries de rangements (propriétés)

N= nombre d'individus (fillers)

Si le coefficient W calculé pour un ensemble de propriétés est supérieur au W_{seuil} (déterminé en fonction du nombre de séries et d'individus au seuil de signification de 0,05) alors on peut dire que les individus sont classés de manière homogène quelle que soit la propriété.

Dans notre cas W=0,768 > W_{seuil}=0,553 donc les différents essais d'écoulement des poudres classent bien les fillers dans le même sens, de l'écoulement le plus difficile au plus aisé (Tableau 3-11).

Tableau 3-11: classification des écoulements des poudres à partir des essais de coulabilité, de déferlement et de cisaillement sous consolidation

	Ecoulement				
	-				+
Filler	LF1	LF4	LF2	LF5	LF3
Rang	1	2	3	4	5

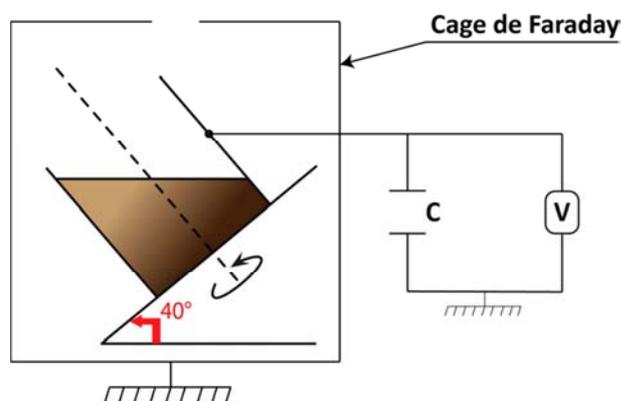
3.3 ETAT DE CHARGES

Les interactions entre les particules engendrées par leurs charges de surface peuvent être multiples. Tout d'abord, ces charges entraînent une agglomération des particules à l'état sec. Mais plus important, à condition qu'elles subsistent en suspension aqueuse, elles peuvent modifier les interactions des poudres avec les adjuvants chimiques agissant comme dispersant. Ainsi des poudres chargées positivement auront tendance à attirer à elles les molécules de superplastifiant au détriment des particules chargées négativement (ce qui est le cas du ciment) car le superplastifiant présente des charges négatives sur la chaîne principale (cf. Chapitre 2, §2.4).

Nous avons donc mesuré les charges des particules aussi bien à l'état sec (triboélectrification) qu'en suspension (potentiel zêta) pour voir si elles sont maintenues lorsque les particules sont placées dans un milieu aqueux.

3.3.1 CHARGES DES POUDRES SECHES : TRIBOELECTRIFICATION

3.3.1.1 PRINCIPE



L'essai de triboélectrification permet de mesurer la charge accumulée par un échantillon sec de poudre placé dans un cylindre en inox en rotation. L'appareillage est placé dans une cage de Faraday qui permet de faire la mesure de différence de potentiel.

Les résultats sont exprimés en charge massique.

Figure 3-13: principe de l'essai de triboélectrification

3.3.1.2 RESULTATS

Les résultats, portés sur la Figure 3-14, montrent que les fillers présentent des charges électrostatiques très variables en fonction de leur nature. En effet, elles varient en signe et en intensité en fonction du filler.

Les fillers LF1 et LF2, qui proviennent de la même carrière, ont tous les deux de fortes charges négatives et cela dès le départ de l'essai. A $t = 0$, les deux fillers présentent des charges comprises entre -2 et -1,5 $\mu\text{C}/\text{kg}$ de poudre. Cela indique que les simples manipulations pour mettre les poudres en place suffisent pour charger ces deux fillers. Ensuite au cours de l'essai, les deux fillers continuent de se charger négativement jusqu'à -4,8 $\mu\text{C}/\text{kg}$ pour LF1 et un maximum à -2,6 $\mu\text{C}/\text{kg}$ pour LF2. Cette différence de charge maximale entre les deux poudres peut être expliquée par le fait que la poudre LF2 est moins fine et contient moins d'argiles que LF1.

La poudre LF3, quant à elle, est chargée positivement dès le départ et ce jusqu'à 2,6 $\mu\text{C}/\text{kg}$.

Enfin, les poudres LF4 et LF5 présentent des charges qui peuvent être considérées comme négligeables, même si LF4 est plutôt négatif et LF5 plutôt positif.

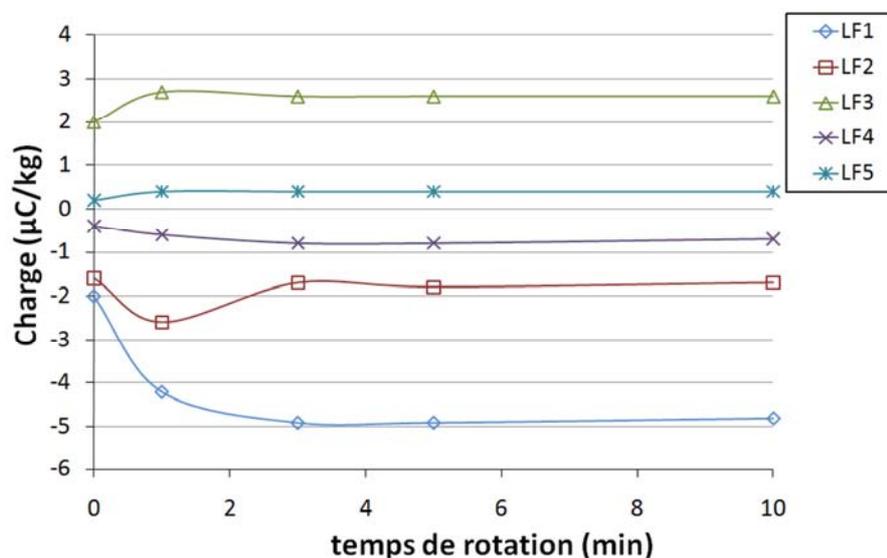


Figure 3-14: résultats des essais de triboélectrification sur les fillers

Ces charges, si elles apparaissent dès que l'échantillon est manipulé, se résorbent aussi très rapidement comme le montrent les résultats de l'essai de décroissance de charge (Tableau

3-12). Cet essai consiste à placer la poudre sur une plaque métallique reliée à la terre et qui est dans un premier temps mise en charge. Par la suite, on mesure par convention le temps nécessaire pour que le potentiel de surface atteigne 36,8% de sa valeur initiale. Les résultats obtenus montrent de légères différences mais étant donnée la faible valeur des temps mesurés nous pouvons dire que s'ils sont reliés à la terre, les fillers ne conservent pas leurs charges électrostatiques.

Tableau 3-12: mesures de décroissance de charges

	Temps de décroissance de charge (ms)
LF1	323
LF2	511
LF3	790
LF4	82
LF5	146

Ces essais montrent que les fillers dans leurs conditions normales d'utilisation, depuis la phase de production jusqu'à leur utilisation finale dans un béton, vont être influencés par leurs charges de surface. Le moindre frottement (broyage, manutention, malaxage) va entraîner des charges non négligeables qui vont influencer le comportement des fillers.

3.3.2 CONSERVATION DES CHARGES EN SUSPENSION : POTENTIEL ZETA

En tant qu'additions minérales pour béton, les fillers vont être mis en suspension. Il s'agit donc de savoir si les charges mesurées précédemment sur poudres sèches sont conservées dans une solution. Pour cela, des mesures de potentiel zêta ont été réalisées.

3.3.2.1 PRINCIPE

Mise en solution, une particule chargée va s'entourer des ions de charge opposée en surface jusqu'à créer une double couche. La première couche, nommé couche de Stern, est formée d'ions fortement liés à la surface de la particule. La deuxième couche, ou couche diffuse, est formée par des ions moins fortement liés. Lors du déplacement d'une particule dans un solvant, les ions des deux premières couches, du fait de leur liaison avec la particule, vont se déplacer avec cette dernière. C'est donc la charge à l'interface entre cette deuxième couche et le solvant qui pourra être mesurée et qui est appelée potentiel zêta (Figure 3-15).

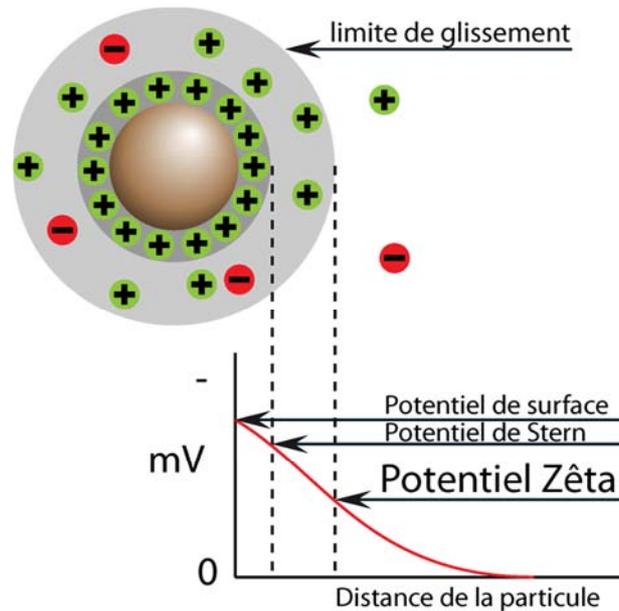


Figure 3-15: schéma de principe du potentiel zêta (cas d'une particule chargée négativement) (d'après [Malvern, 2010])

La mesure du potentiel zêta est basée sur le principe de l'électrophorèse qui implique qu'une particule chargée va, sous champ électrique, migrer vers l'électrode de charge opposée. La vitesse de migration de la particule va dépendre à la fois de l'intensité du champ, de la permittivité et de la viscosité du solvant ainsi que du potentiel zêta. Le déplacement de la particule dans le solvant va être mesuré et permettra donc de déterminer le potentiel zêta. Cette mesure peut être influencée par le pH de la solution [Thompson, 1989], la température et la pression [Rodriguez, 2006].

Les mesures de potentiel zêta doivent être réalisées à faible concentration volumique en solide (CVS). Dans notre cas la CVS utilisée est de 1%. La température de mesure est de 25°C.

3.3.2.2 RESULTATS

Des mesures ont été réalisées en utilisant de l'eau déminéralisée comme premier suspendant (Figure 3-16). Dans ce cas, il peut être observé que les charges des poudres sont conservées (Figure 3-17). Il faut néanmoins noter que le filler LF4 qui était chargé faiblement de manière négative à l'état de poudre est, lors de la mise en suspension, chargé négativement de manière significative.

Ces résultats sont en accord avec les résultats de la littérature qui montrent que le potentiel zêta de la calcite est généralement négatif [Cicerone, 1992], [Ferrari, 2010], [Eriksson,

2007]. Mais dans le cas où le calcaire contient de l'oxyde de magnésium, le potentiel zêta peut devenir positif en fonction du pH de la suspension [Cicerone, 1992]. Les analyses chimique et minéralogique ont bien montré la présence de dolomie dans le filler LF3 (cf. Chapitre 2, §2.2.1), ce qui peut expliquer les charges positives mesurées pour ce calcaire.

Si maintenant l'adjuvant est incorporé (Figure 3-16), à hauteur de 1% en masse de poudre (dosage utilisé dans le Chapitre 4), le classement observé sur poudre sèche ou en suspension dans l'eau est bouleversé. Il peut en effet être observé que l'ensemble des poudres présente des charges similaires négatives aux alentours de -20 mV. Cette homogénéisation des charges est obtenue par l'action du superplastifiant sur l'intensité du potentiel zêta [Ramachandran, 1995]. La particularité des superplastifiants de type polycarboxylate est de s'adsorber essentiellement sur les particules chargées positivement [Plank, 2007]. De ce fait, pour des particules déjà chargées négativement comme les fillers LF1, LF2 et LF4, l'action dispersante du superplastifiant pourrait être moins marquée à cause du fait que sans adsorption du superplastifiant sur particules, la répulsion serait essentiellement électrostatique (Figure 3-18 d'après [Ferrari, 2010]).

Par contre, dans le cas de poudres chargées positivement, comme LF3 et LF5, le superplastifiant va s'adsorber à la surface de particules et donc agir à la fois par répulsion électrostatique mais également par répulsion stérique (Figure 3-18). De ce fait, le superplastifiant agit sur les charges des particules en modifiant la double couche et va donc entraîner l'apparition de charges négatives. Ce scénario implique que les particules positives vont interagir préférentiellement avec le superplastifiant qui ne sera donc plus disponible pour la dispersion des particules chargées négativement dans le cas de mélanges binaires (cas des pâtes de ciment). Ce point sera rediscuté au chapitre 4 lorsque les suspensions ciment/filler seront étudiées.

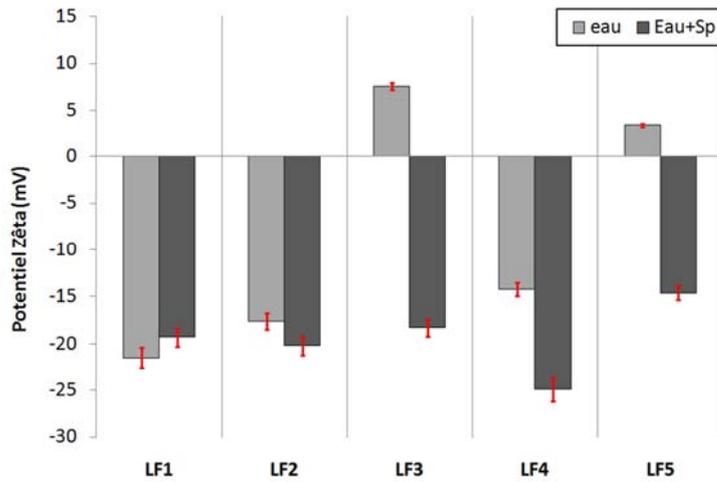


Figure 3-16: mesure des charges en suspension (potentiel Zêta, eau avec et sans superplastifiant)

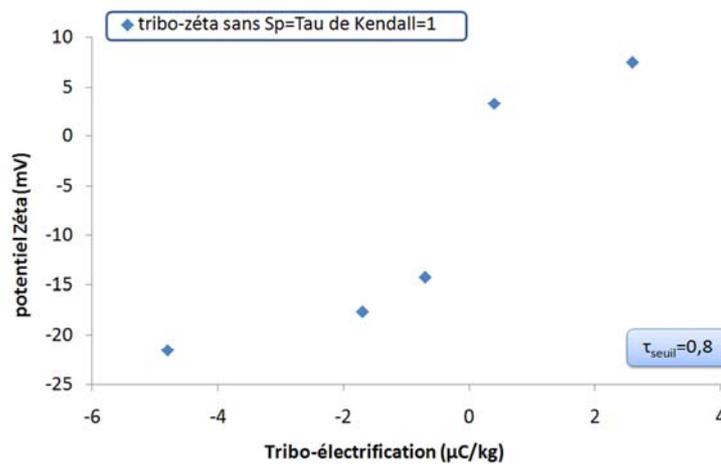


Figure 3-17: corrélations entre les mesures de charges sur poudres sèches et en suspensions aqueuses

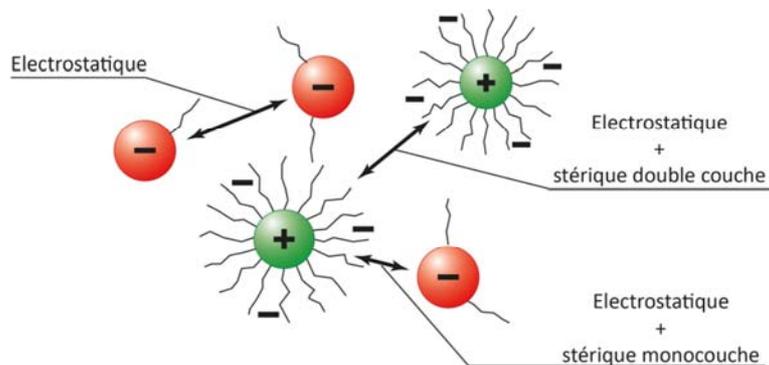


Figure 3-18: forces de répulsion dans un système contenant du superplastifiant (d'après [Ferrari, 2010])

3.4 INTERACTIONS DES FILLERS AVEC L'EAU

3.4.1 ISOTHERMES DE SORPTION

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau sont mesurées selon la technique DVS (Dynamic Vapor Sorption). Avant d'établir l'isotherme de 0 à 90% d'humidité relative, l'échantillon est séché par circulation de gaz sec (N₂) pendant 60 min. Ensuite des paliers de 10% humidité relative sont appliqués. Différents critères sont fixés pour faire l'analyse:

- on considère que l'on a atteint l'équilibre sur un palier quand la masse de l'échantillon ne varie pas de plus de 5 microgrammes pendant 10 min;
- le temps minimum d'un palier est de 20 min quand l'équilibre n'a pas été atteint dans les 10 premières minutes;
- le temps maximum d'un palier est fixé à 360 min.

Nous voyons que quelle que soit l'humidité relative, les fillers n'absorbent pas une quantité importante d'eau (Figure 3-19), ce qui montre qu'il ne devrait pas y avoir de modification de la teneur en eau des fillers au cours du temps (stockage).

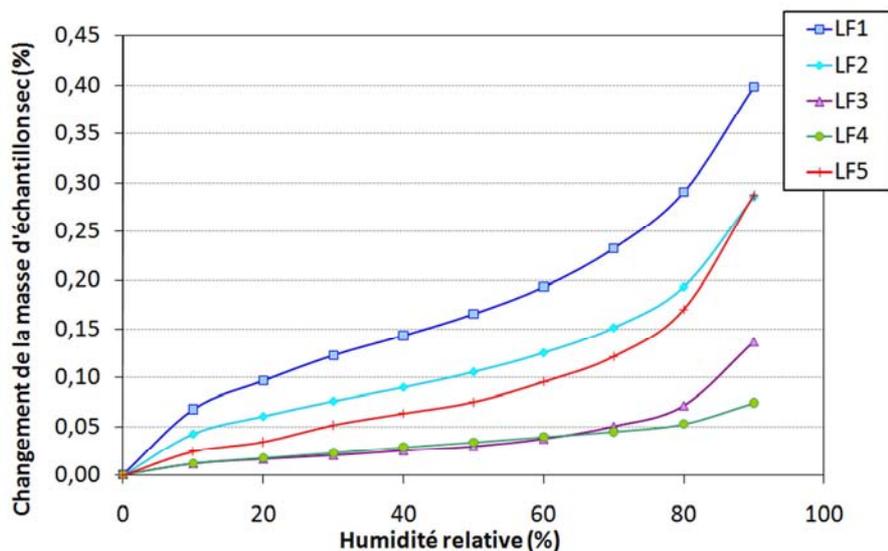


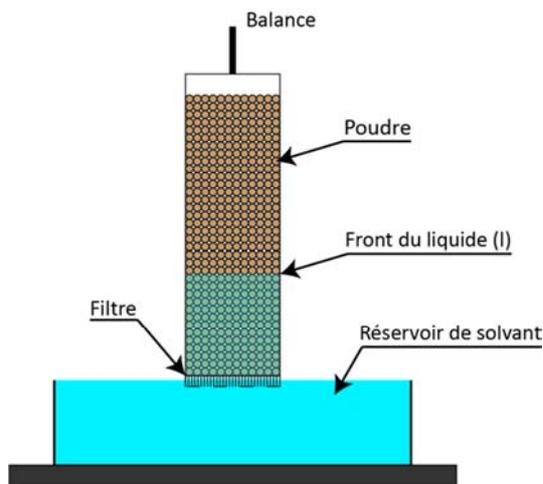
Figure 3-19: isothermes de sorption des fillers

3.4.2 ANGLES DE CONTACT

3.4.2.1 PRINCIPE

Les angles de contact eau/poudre sont déterminés par des mesures de montée capillaire grâce à un tensiomètre Krüss K12, selon la méthode de Washburn. On remplit un porte-échantillon tubulaire en verre avec la poudre à étudier (Figure 3-20). Celui-ci est accroché à une balance. Une fois la mesure lancée, dès que le liquide entre en contact avec le bord inférieur du porte-échantillon, on enregistre la vitesse à laquelle la montée du liquide s'opère dans la colonne de poudre; concrètement on mesure la prise de masse en fonction du temps.

L'échantillon pouvant être assimilé à un réseau de capillaires, l'équation de Washburn s'applique (Equation 3-9).



$$\frac{l^2}{t} = \frac{\sigma_1 r \cos \theta}{2\eta} \quad \text{Eq. (3-9)}$$

- l = front du liquide
- t = temps
- σ_1 = tension de surface du liquide
- r = rayon capillaire
- θ = angle à l'avancée
- η = viscosité du liquide

Figure 3-20: mesure de l'angle de contact solide/liquide par ascension capillaire

Dans l'équation 3-9 le terme ($\sigma_1 r$) est une constante du matériau qui peut être déterminée en réalisant un essai avec un liquide parfaitement mouillant comme l'hexane ($\cos \theta = 1$). Une fois la constante du matériau déterminée, nous réalisons un deuxième essai avec le liquide que nous voulons analyser.

3.4.2.2 RESULTATS

Nous avons effectué ces essais avec deux liquides, de l'eau ultra pure ainsi que de l'eau adjuvantée avec 2,6% en masse de superplastifiant Optima 220 (ce dosage correspond au

dosage utilisé pour une étude préliminaire sur la mise en suspension des fillers pour l'observation de la sédimentation des particules).

Les résultats montrent que l'ensemble des fillers présente une faible affinité avec l'eau puisque les angles de contact sont élevés et proches de 90° (Tableau 3-13). L'ajout de superplastifiant n'a pas le même effet en fonction du filler. En diminuant l'angle de contact dans le cas des fillers LF1 et LF2, cet ajout améliore l'affinité avec la phase liquide. En revanche, dans le cas des fillers LF3, LF4 et LF5, l'augmentation de l'angle de contact traduit une dégradation de l'affinité avec la phase liquide.

Cette affinité avec l'eau adjuvantée, variable en fonction de la nature minéralogique du filler, risque d'influer sur les propriétés d'écoulement des suspensions en présence de superplastifiant. Ce point sera rediscuté dans le Chapitre 4, au moment de l'étude des suspensions de fillers avec ou sans superplastifiant.

Tableau 3-13: valeurs des angles de contacts solide/liquide mesurés avec de l'eau et de l'eau adjuvantée

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Eau ultra pure (°)	78,7±0,6	77,6±0,8	66,4±1,6	77,0±1,4	71,4±0,5
Eau + Optima (°)	66,9±2,6	53,4±6,4	72,4±0,7	86,2±0,4	76,1±1,5

3.5 ARRANGEMENT GRANULAIRE ET DEMANDE EN EAU

Il est primordial d'avoir un moyen efficace et représentatif de détermination à la fois de la compacité mais aussi de la demande en eau des fines. Si la mesure de la compacité peut être effectuée sur des sables et des granulats à l'état sec, elle ne l'est plus dans le cas des fines de dimensions inférieures à 100 µm étant donnée l'importance des forces interparticulaires (type Van der Waals) qui deviennent alors prépondérantes sur la gravité [Fayed, 1997].

En ce qui concerne la mesure de la demande en eau des poudres, il existe plusieurs types de méthodes. Elles sont généralement basées sur des mesures de consistances (consistance normalisée [NF EN196-3], passage de l'aspect terre humide à une pâte ferme [Sedran, 1999], étalement sur pâte au mini-cône pour la mesure du β_p [Michel, 2007]) et ne rendent donc

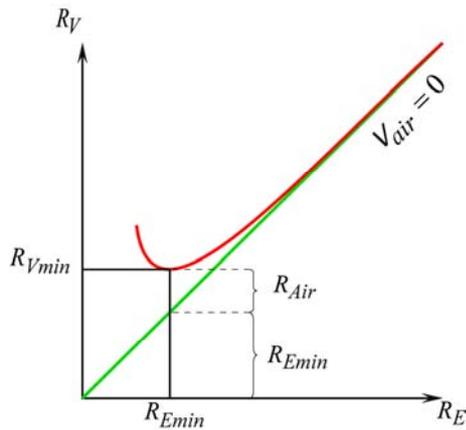
pas réellement compte de l'image d'une association de particules dont les porosités intrinsèque et interparticulaire sont comblées par le liquide (dans ces méthodes, le volume d'air étant généralement supposé comme nul).

Une représentativité convaincante de la compacité et de la demande en eau de poudres a été établie par Wong et Kwan [Wong, 2008], [Kwan, 2008] à partir de la mesure de la compacité en suspension. La méthode qui va être décrite présente l'avantage d'intégrer directement, à la fois, les propriétés des fillers (morphologie, granulométrie, charges) ainsi que les interactions avec les autres constituants (ciment, adjuvant) (cf. Chapitre 4).

3.5.1 PRINCIPE DE LA MESURE DE LA COMPACITE HUMIDE

La détermination de la compacité de la pâte est basée sur des mesures de masse volumique. On cherche donc ici la quantité d'eau associée à la poudre pour obtenir la masse volumique la plus importante c'est-à-dire le volume des vides le plus faible. Les mesures de masses volumiques sont alors réalisées pour des ratios volumiques Eau/Poudres variables jusqu'à atteindre le minimum de vide (Figure 3-21a). Par analogie, le volume des vides minimal identifié peut être assimilé à une quantité d'eau minimale qui remplit les vides entre les solides de la suspension à compacité maximale. C'est l'eau compacte (Figure 3-21b).

Si l'on trace le ratio des vides R_V en fonction du ratio du volume d'eau dans la pâte R_E , la courbe résultante nous permet de déterminer le volume d'eau compacte. La bissectrice $R_V=R_E$ est représentative de pâtes dans lesquelles l'ensemble des vides est rempli par de l'eau (cas des mélanges très fluides). Lorsque l'on se rapproche de R_{Vmin} , nous pouvons voir que la courbe mesurée se détache de la bissectrice. En effet, pour les pâtes plus fermes, de l'air est emprisonné dans la structure et ne peut pas être éliminé malgré la vibration appliquée au cours de la mesure.



Où:

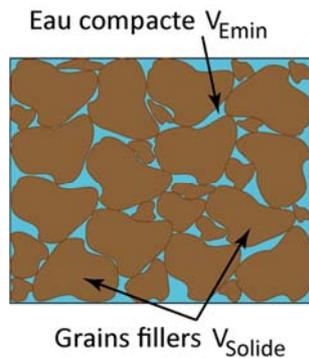
$$R_E = R_{Eau} = \frac{V_{Eau}}{V_{solide}} \quad \text{Eq. (3-10)}$$

$$R_{Air} = \frac{V_{Air}}{V_{solide}} \quad \text{Eq. (3-11)}$$

$$V_{solide} = \frac{M}{\rho_e R_e + \rho_\alpha R_\alpha + \rho_\beta R_\beta + \rho_\gamma R_\gamma} \quad \text{Eq. (3-12)}$$

Où M est la masse de l'échantillon, ρ_α , ρ_β , ρ_γ les masses volumiques des constituants solides α , β , γ de la pâte et enfin R_α , R_β , R_γ leur ratios volumiques respectifs dans la composition.

a) Ratio des vides en fonction du ratio d'eau



$$R_V = R_{Vides} = \frac{(V_{p\hat{a}te} - V_{solide})}{V_{solide}} \quad \text{Eq. (3-13)}$$

$$V_{Emin} + V_{Air} = V_{Vides} = V_{p\hat{a}te} - V_{Solide} \quad \text{Eq. (3-14)}$$

$$Compacit\acute{e} \ max = \frac{1}{1 + R_{Vmin}} \quad \text{Eq. (3-15)}$$

b) Suspension à compacité maximale

Figure 3-21 : compacité maximale humide et volume d'eau compacte

3.5.2 METHODE DE MESURE

3.5.2.1 MALAXAGE DES PATES

Les différentes pâtes étudiées au cours de la mesure se doivent d'être le plus homogènes possible de manière à limiter les particules agglomérées qui peuvent entraîner une augmentation du volume de vide au sein de la pâte en emprisonnant de l'air dans les floccs formés. Bien que dans l'optique d'une formulation BAP, un adjuvant de type superplastifiant soit utilisé permettant la défloculation des particules, il est important d'optimiser la séquence de malaxage pour s'assurer de l'homogénéisation de la suspension en tant que particules indépendantes dans une phase liquide. Wong et al [Wong, 2008] ont mis en place

une procédure de malaxage qui permet un mouillage progressif de l'ensemble des particules (Tableau 3-14).

Tableau 3-14: séquence de malaxage des pâtes pour les mesures de compacités [Wong, 2008]

Actions	Temps total
1/ Toute l'eau avec la moitié du superplastifiant est mise dans le bol du malaxeur et homogénéisée rapidement	t_0
2/ On ajoute alors immédiatement la moitié du volume des particules solides (mélange homogène du ciment et du filler) et on malaxe à petite vitesse pendant trois minutes	$t_0+3\text{min}$
3/ On rajoute ensuite en 4 étapes successives le reste de poudre avec à chaque ajout un temps de malaxage de 3 minutes à petite vitesse.	$t_0+15\text{min}$

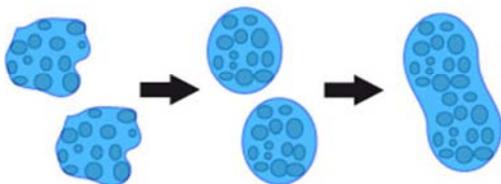
Cette méthode de malaxage (temps important et vitesse faible) par ajouts successifs permet de passer outre les phénomènes d'interactions rendant difficiles le mouillage des particules fines. Iveson [Iveson, 2001] montre que le mouillage des particules fines est un phénomène lent en deux étapes (Figure 3-22).

a) Mouillage et Nucléation



Mouillage et nucléation : l'eau en contact avec la poudre forme des granules à l'intérieur desquels les pores sont saturés en eau. Si le volume d'eau reste insuffisant, les granules, secs en surface ne vont pas s'associer.

b) Consolidation et Fusion



Consolidation et fusion : en ajoutant de l'eau, l'eau en excès permet de mouiller la surface des granules, et associée à l'énergie de malaxage qui va faire sortir l'eau emprisonnée au sein des granules, elle va permettre leur fusion.

Figure 3-22: processus de mouillage des particules durant le malaxage (d'après [Iveson, 2008])

3.5.2.2 MESURE DES MASSES VOLUMIQUES

Immédiatement après malaxage, on mesure la masse volumique de la pâte obtenue. Pour ce faire on utilise un récipient de volume (diamètre=60mm, hauteur=60mm). De manière à uniformiser la mise en place des échantillons, le remplissage du récipient est réalisé en 4 couches associées à la vibration (dans notre cas 30 s par couche). Cette précaution lors de la mise en place prend toute son importance lors de la mesure sur les pâtes les plus fermes proches de la compacité maximale. En effet la vibration permet de limiter la quantité d'air qui pourrait être emprisonnée entre des granules de pâte. Pour une meilleure répétabilité, et ainsi limiter les incertitudes engendrées par la mise en place de l'échantillon, la mesure est réalisée trois fois sur une même gâchée.

3.5.3 RESULTATS

Nous avons réalisé des mesures de compacités humides sur des suspensions de filler dans de l'eau courante (pH = 8,3) sans adjuvant afin de mettre en avant d'abord les paramètres prépondérants dictant l'arrangement des grains. Les interactions avec le ciment et le superplastifiant seront étudiées au Chapitre 4. Grâce à la méthode, il sera en effet possible, en fonction des compositions de pâte (proportion de filler, dosage en adjuvant), de déduire l'évolution de l'arrangement granulaire.

Nous pouvons voir sur la Tableau 3-15 que le ratio minimal des vides est bien composé d'eau (de 0,375 pour LF2 et LF5 à 0,45 pour LF3) mais également d'air qui vient perturber la structure. En effet, si les fillers LF2 et LF5 (ainsi que les fillers LF1 et LF4) ont la même quantité d'eau, nous pouvons voir que au final LF2 a une compacité plus élevée que LF5 car il emprisonne moins d'air dans la structure de la pâte.

Nous avons alors le filler LF2 qui entraîne la meilleure compacité, suivi par LF5, puis par les fillers LF1 et LF4 et finalement par le filler LF3.

Tableau 3-15: résultats des mesures de compacités sur suspensions de fillers sans superplastifiant

		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Filler sans Sp	R_{Emin}	0,425	0,375	0,450	0,425	0,375
	R_{Vmin}	0,507	0,409	0,540	0,509	0,467
	Compacité ($\pm 0,006$)	0,664	0,710	0,649	0,663	0,682

La compacité d'une suspension avec un seul constituant (filler sans adjuvant) est dictée à la fois par la distribution granulaire à travers le coefficient d'uniformité. En effet plus une distribution est étendue (d_{60}/d_{10} élevé), meilleure est la compacité maximale obtenue (corrélation de +0,80 entre C_u et la compacité, Figure 3-23a). Cette première indication permet de mettre en avant que l'ensemble de la distribution dicte l'arrangement granulaire et donc la compacité plutôt qu'une seule classe.

La forme des particules intervient également, puisqu'on trouve une corrélation entre les facteurs de forme calculés sur l'ensemble de la distribution et la compacité (Figure 3-23b).

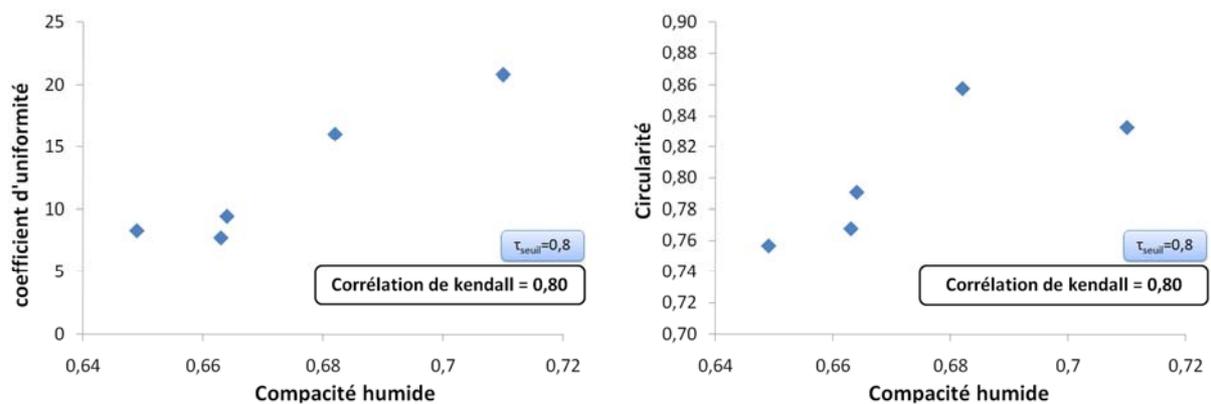


Figure 3-23: relation entre compacité des suspensions de fillers, coefficient d'uniformité et circularité des poudres

3.6 BILAN

Des caractérisations spécifiques des fillers au moyen d'essais moins conventionnels dans le domaine des matériaux de construction sont venues compléter les caractérisations d'usage (cf. Chapitre 2). Les propriétés d'écoulement des poudres ont permis de mettre en relation les propriétés de cohésion et les capacités à l'écoulement naturel des poudres. Il a été logiquement montré que les poudres les plus fines en termes d'arrangement granulaire (d_{50} , surface spécifique Blaine) vont être les plus cohésives et peuvent donc rendre plus difficile leur écoulement.

D'autre part, si l'on s'intéresse aux interactions entre le filler et l'adjuvant chimique, il a été mis en avant que d'autres propriétés vont devoir être prises en compte. La composition et

les charges de surface des fillers prennent une part importante. Il a été montré que les fillers ne présentent pas les mêmes charges en fonction de leur nature que ce soit à l'état sec ou en suspension. Sachant que le superplastifiant agit en partie par adsorption à la surface des particules, il n'aura pas la même affinité avec les poudres suivant la nature de leurs charges et son efficacité dispersante pourra varier d'un filler à l'autre.

Enfin, une méthode développée dans la littérature a été suivie pour qualifier la demande en eau des poudres ainsi que pour déterminer la compacité maximale de l'arrangement des grains fins en suspension. Elle présente l'avantage d'être moins sensible aux interactions électrostatiques entre les poudres qui rendent difficiles la mesure de la compacité sèche. La compacité humide en suspension est néanmoins fonction de la distribution et de la morphologie des poudres sèches.

En confrontation avec ces résultats de caractérisation, il va maintenant être nécessaire d'observer le comportement de ces poudres en suspensions cimentaires afin d'apprécier leurs interactions avec le ciment. Ainsi, dans le prochain chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés rhéologiques des suspensions de filler en présence ou non de ciment et de superplastifiant.

CHAPITRE 4. ECOULEMENT EN SUSPENSION FINE

Ce chapitre traite de la mise en suspension des fillers en présence des autres constituants formant une pâte cimentaire. La mise en présence de chaque filler avec les autres constituants est graduelle (eau, puis eau + superplastifiant, enfin eau + superplastifiant + ciment). Ainsi à chaque étape, les propriétés d'écoulement mesurées des suspensions sont confrontées aux propriétés des fillers. Il sera alors possible d'analyser si certaines propriétés des fillers sont seules responsables de l'écoulement des suspensions ou si ce sont les interactions entre les constituants qui deviennent prépondérantes. Après cette analyse, l'étude de l'arrangement des grains de ciment et de filler en suspension est développée en vue d'optimiser l'écoulement de la suspension tout en prenant en compte les propriétés des poudres et les interactions entre l'ensemble des constituants.

Le chapitre se décompose comme suit:

- *présentation des essais de caractérisation de l'écoulement des suspensions;*
- *stratégie, résultats et analyse sur suspension de filler;*
- *stratégie, résultats et analyse sur suspensions cimentaires;*
- *prise en compte compacité maximale de la suspension cimentaire pour définir un paramètre d'optimisation de sa formulation;*
- *Bilan.*

Après avoir caractérisé les fillers à travers les essais physico-chimiques classiques (Chapitre 2) et ceux plus innovants dans le domaine des matériaux de construction (Chapitre 3), les variations des propriétés d'écoulement en suspension induites par la nature du filler sont étudiées dans ce chapitre.

Cette étape est indispensable, avant d'aborder la suspension de béton (Chapitre 5), parce qu'est-il besoin de le rappeler, nombre d'études ont montré que la spécificité autoplaçante est fortement dépendante de la quantité et des propriétés d'écoulement de la pâte en tant que mélange d'addition minérale, ciment, eau et adjuvant chimique.

Il s'agit donc d'étudier ici l'interaction entre chacun des fillers caractérisés et les autres constituants de la pâte sous l'angle de l'écoulement, depuis la simple suspension dans l'eau jusqu'à la suspension cimentaire adjuvantée. A ce stade, des relations sont recherchées entre les propriétés des fillers et les grandeurs mesurées de l'écoulement des suspensions.

La caractérisation de l'écoulement est basée d'une part sur des essais rhéologiques conduisant à la mesure du seuil de cisaillement statique et de la viscosité apparente à un gradient de vitesse donné, d'autre part sur l'essai d'ouvrabilité qu'est l'écoulement au mini-cône.

Le protocole d'essai est identique pour toutes les suspensions étudiées.

4.1 ESSAIS RHEOLOGIQUES : METHODE

4.1.1 PROTOCOLE ET MATERIEL

Tous les essais ont été menés dans une pièce climatisée à 20°C et les matériaux ont été stockés dans cette même pièce au moins 24h avant d'être utilisés pour une homogénéisation des températures qui influent fortement sur l'écoulement.

Nous avons réalisé successivement trois mesures sur chaque suspension étudiée :

- l'étalement avec observation de l'aspect (homogénéité de la pâte),
- le seuil de cisaillement,
- les viscosités apparentes.

Les échéances et les durées de mesure ont été ajustées de manière à ce que les essais soient toujours réalisés dans les mêmes délais (Figure 4-1).

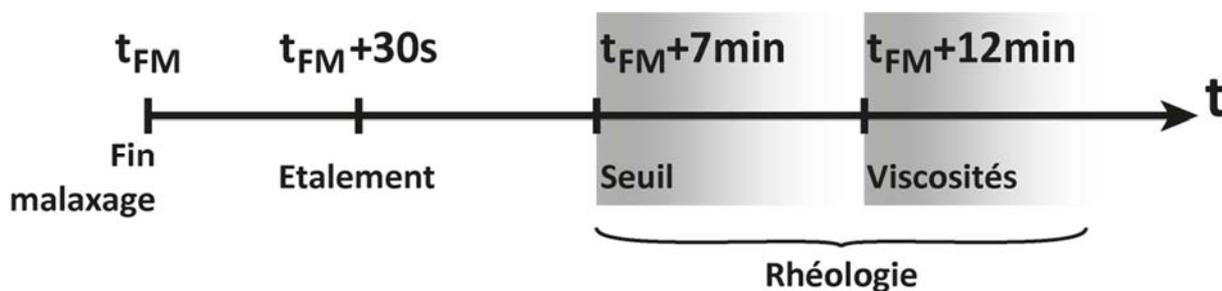


Figure 4-1: séquence de réalisation des mesures d'écoulement

4.1.1.1 SEQUENCE DE MALAXAGE DES PÂTES

Les pâtes sont préparées dans un pétrin dont l'efficacité d'homogénéisation est garantie pour un volume minimal de 1 litre. Nous avons donc toujours réalisé au moins cette quantité de pâte. La séquence de malaxage utilisée est un compromis entre une bonne homogénéisation des pâtes et une durée de malaxage suffisamment courte pour éviter un début d'hydratation du ciment. En effet, étant donnée la finesse des matériaux utilisés, une homogénéisation parfaite de la pâte nécessite de prendre en compte les transferts hydriques dans les pores capillaires des granules qui peuvent compliquer le mouillage des particules qui y sont incluses (cf. procédure de malaxage pour les mesures de compacité humide, Chapitre 3).

De plus, de manière à optimiser l'efficacité du superplastifiant, une partie (1/3) est mise directement dans l'eau de malaxage pour disperser immédiatement les particules. Les deux tiers restants sont ensuite ajoutés en différé, ce qui améliore son effet répulsif. Une des explications proposées [Ramachandran, 1995] est que si l'on ajoute le superplastifiant immédiatement dans l'eau de malaxage, une grande partie va être fixée solidement par les premiers nuclei issus du contact entre l'eau et le ciment et ne sera donc plus disponible pour la dispersion. Cet ajout en différé du superplastifiant sera également effectué lors du malaxage du béton dans le Chapitre 5.

Le Tableau 4-1 résume la séquence et la durée de malaxage.

Tableau 4-1: séquence et durée de malaxage des pâtes

Action	Temps de malaxage
1/ Toute l'eau est mise dans le récipient du malaxeur avec 1/3 de la quantité totale de superplastifiant (l'ensemble est rapidement homogénéisé).	t ₀
2/ Les poudres (ciment et filler) sont ajoutés progressivement tout en malaxant à la vitesse définie comme petite vitesse. Cet ajout progressif des poudres dans l'eau et non l'inverse permet un mouillage progressif des particules fines.	1min
3/ Le malaxage à grande vitesse est ensuite appliqué pendant 30s avant une période de repos de 30s. Durant cette période de repos, les parois et le fond du bol sont soigneusement raclés.	1min
4/ Une nouvelle période de malaxage à grande vitesse est appliquée	1min
5/ Ajout des 2/3 de superplastifiant restant durant 15s et le malaxage se termine à grande vitesse.	2min

4.1.1.2 MESURES

Immédiatement après la fin du malaxage, l'essai d'étalement au mini cône [Kantro, 1980] dont les dimensions sont données sur la Figure 4-2, a été réalisé. La mesure de l'étalement est la moyenne de deux mesures perpendiculaires. Cet essai permet également d'observer l'homogénéité de la suspension à travers l'apparition ou non d'une auréole autour de l'étalement.

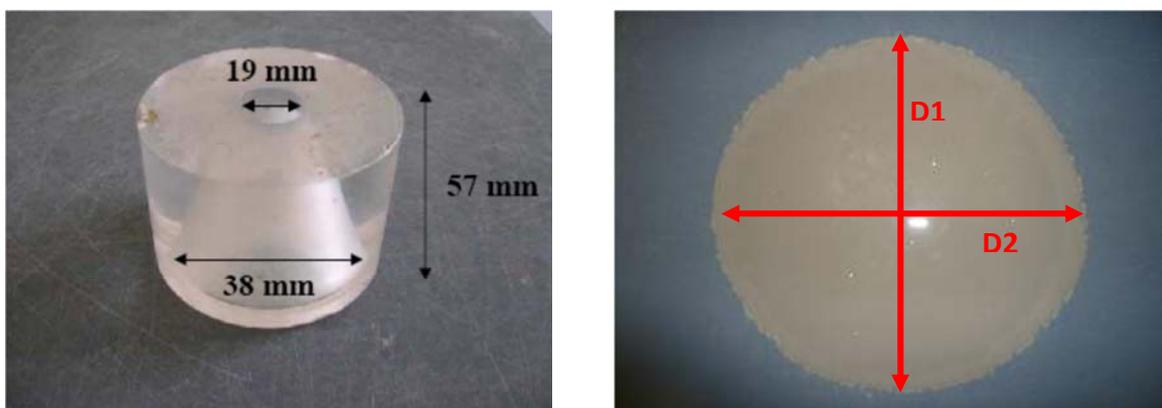


Figure 4-2: mesures de l'étalement sur pâtes

Après l'essai d'étalement, un autre échantillon de pâte est récupéré dans le bol du malaxeur pour être évalué dans un viscosimètre d'une géométrie de cisaillement du type cylindres coaxiaux (Figure 4-3). Le cylindre extérieur (stator) et le cylindre intérieur (rotor) ont une surface sablée pour éviter les glissements sur les parois. La cellule de mesure est placée dans une enveloppe maintenue à 20°C par un cryothermostat. La procédure de mesure du seuil et des viscosités est lancée après une période de repos identique (5 min) pour toutes les pâtes.

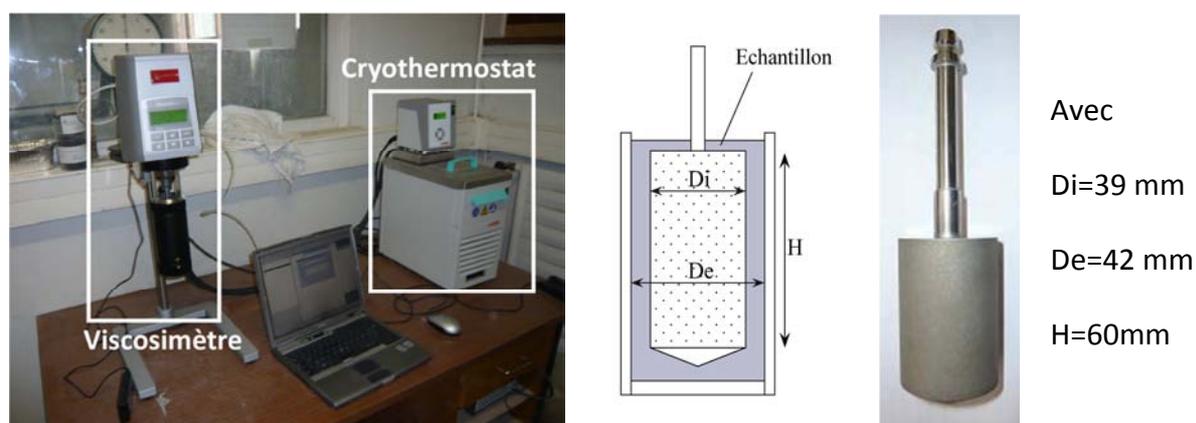


Figure 4-3: géométrie de mesure des propriétés rhéologiques

Le viscosimètre présente la possibilité d'être piloté directement en gradient de contrainte, ce qui permet de déterminer le seuil de cisaillement au repos de la pâte qui correspond à la valeur de la contrainte à partir de laquelle le gradient de vitesse dans la pâte devient non nul. Il s'agit en fait de déterminer l'énergie nécessaire pour mettre la suspension en écoulement. Le viscosimètre peut également être piloté en gradient de vitesse ce qui permet de déterminer la viscosité de la pâte pour un gradient de vitesse donné. Les mesures de viscosités ont été réalisées pour plusieurs gradients de vitesse allant de 2 s^{-1} à 100 s^{-1} .

En effet, les gradients rencontrés lors de la mise en place d'un béton s'étendent de quelques s^{-1} (mise en place gravitaire, par goulotte) à plusieurs dizaines de s^{-1} (pompage) [Reed, 1995].

Dans le contexte de l'étude, compte tenu du changement de classement observé sur certains mélanges en fonction de la nature du filler à partir de 30 s^{-1} , les valeurs de viscosités à deux gradients de vitesse seront présentées, 5 s^{-1} et 100 s^{-1} . La dernière valeur peut paraître élevée dans la pratique mais elle est la plus discriminante du changement de classement au-delà de 30 s^{-1} .

Pour améliorer la répétabilité des mesures rhéologiques, une procédure complète permettant de faire toutes les mesures sans interventions extérieures a été programmée. La procédure, présentée dans la Figure 4-4, est composée dans un premier temps d'un pilotage en gradient de contrainte de l'appareil avec une contrainte croissante de 0 à 100 Pa en 200 secondes suivi d'une rampe descendante afin de ramener à zéro le gradient de vitesse dans la suspension. La pâte est ensuite laissée au repos pendant 30 secondes avant d'être cisailée fortement avec un gradient de vitesse de 120 s^{-1} maintenu pendant 120 secondes afin d'effacer l'historique de cisaillement précédent et la mémoire d'une structure initiale [Legrand, 1971]. Finalement, les mesures de viscosités sont réalisées pour des gradients de vitesse décroissants par paliers (chaque palier dure 30 secondes de manière à atteindre l'équilibre).

Les données obtenues à partir des mesures rhéologiques peuvent être analysées dans le plan représenté en abscisse par les valeurs de gradients de vitesses et en ordonnée par les valeurs de contraintes de cisaillement. Sur la première phase de mesure (pilotage en gradient de contrainte), il est possible de déterminer le seuil de cisaillement qui correspond à la valeur de la contrainte pour laquelle le gradient de vitesse devient non nul (Figure 4-5a).

Dans la deuxième phase de la procédure, il est possible de calculer pour chaque valeur de gradient de vitesse, la valeur de la viscosité apparente qui correspond au rapport de la contrainte de cisaillement (Pa) divisée par le gradient de vitesse (s^{-1}) (Figure 4-5b).

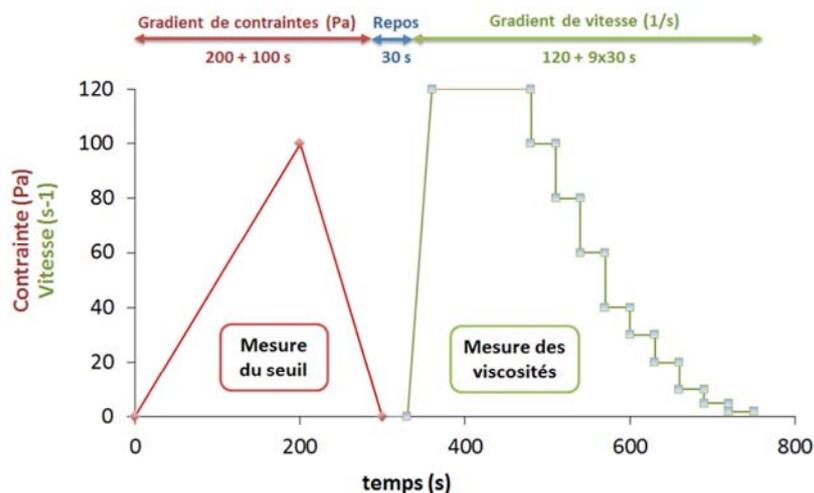
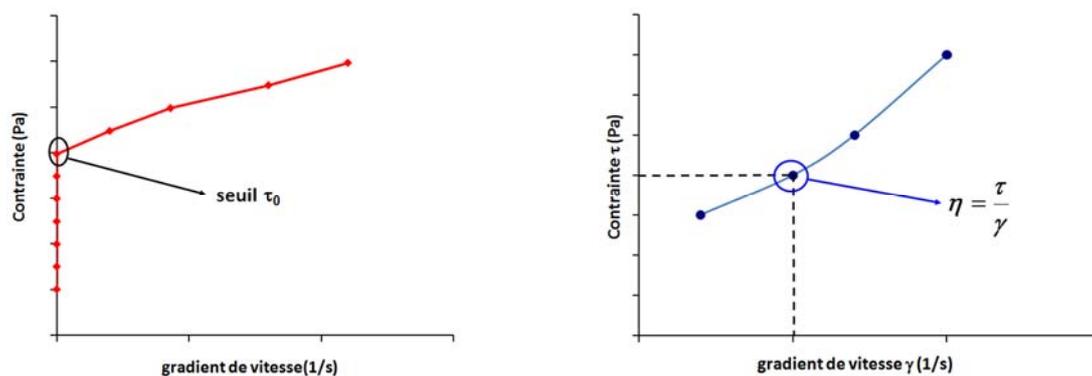


Figure 4-4: procédure de mesures des propriétés rhéologiques sur pâtes



a) Détermination du seuil de cisaillement

b) Détermination des viscosités

Figure 4-5: dépouillement des mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur des suspensions de filler dans l'eau avec ou sans adjuvant et sur des mélanges cimentaires adjuvés. Ainsi, pour chaque type de mélange seront d'abord présentés les choix de formulation, puis les résultats de caractérisations rhéologiques qui seront à chaque fois analysés en corrélation avec l'ensemble des autres essais de caractérisation (physiques et chimiques) des poudres (sèche ou en suspension) de manière à faire ressortir, si possible, les propriétés prépondérantes des fillers et les interactions avec les autres constituants qui peuvent expliquer les résultats observés en écoulement.

4.1.2 PRINCIPE D'ANALYSE

Dans les paragraphes suivants présentant les résultats des mesures rhéologiques sur suspensions de fillers, puis sur suspensions cimentaires, l'analyse des résultats sera réalisée de manière structurée. Dans un premier temps, une classification des fillers sera réalisée sur la base des propriétés rhéologiques de manière à pouvoir faire une analyse par coefficient de concordance de Kendall W (présenté au Chapitre 3, §3.2.3) en relation avec chacune des propriétés d'écoulement déjà mesurées. Les classements présentés seront effectués du plus fluide au moins fluide.

Ensuite les relations entre les propriétés physico-chimiques des poudres et les propriétés d'écoulement des poudres seront déterminées en utilisant des calculs de corrélation de rang

selon le coefficient de Kendall Tau (présenté au Chapitre 2, §2.1.1.1) de manière à expliquer les comportements observés.

4.2 ECOULEMENT DES PATES DE FILLERS

La caractérisation se limite aux suspensions de filler dans l'eau contenant ou non de l'adjuvant (Optima 220).

4.2.1 PARAMETRES DE FORMULATION

Trois paramètres de formulation qui peuvent influencer sur l'écoulement ont été étudiés.

1/ La concentration volumique en solide (CVS), qui logiquement agit sur les propriétés rhéologiques par effet d'encombrement. La difficulté ici a été dans un premier temps de définir une plage de concentrations volumiques qui permet d'obtenir des pâtes ayant des propriétés rhéologiques mesurables, c'est-à-dire des pâtes suffisamment fluides tout en restant homogènes. Deux concentrations volumiques en solide ont alors été définies de manière expérimentale : 0,5 et 0,55. En effet, pour des concentrations volumiques en solides inférieures à 0,5 les pâtes se sont avérées clairement sédimentantes alors que pour des concentrations supérieures à 0,55 elles étaient trop fermes pour pouvoir mesurer l'ensemble des paramètres d'écoulement.

2/ L'influence de la présence d'un superplastifiant (Sp) a été étudiée afin d'observer les interactions entre les différents fillers et l'adjuvant. Pour les mêmes raisons que pour la concentration volumique en solide, le dosage en superplastifiant a été défini expérimentalement à 0,3% en masse de poudre et seulement pour CVS=0,55.

3/ Nous avons également fait varier le pH de la phase aqueuse (pH=8,5) en utilisant de l'eau de chaux (dosée à 2g/L) de manière à simuler la basicité de la solution interstitielle du béton (pH obtenu de 12,4).

La prise en compte des paramètres cités conduit, pour chaque filler, à la réalisation de six mélanges (Tableau 4-2).

Tableau 4-2: formulations des suspensions de filler

	CVS	Sp (% en masse)	pH
Mélange 1	0,5	0	8,5
Mélange 2	0,5	0	12,4
Mélange 3	0,55	0	8,5
Mélange 4	0,55	0	12,4
Mélange 5	0,55	0,3	8,5
Mélange 6	0,55	0,3	12,4

4.2.2 RESULTATS

4.2.2.1 SUSPENSIONS SANS SUPERPLASTIFIANT

a) Étalements

Sur les pâtes de filler sans superplastifiant, et pour les concentrations volumiques en solide que nous avons étudiées, les mesures d'étalements ont été difficilement réalisables (Tableau 4-3). Du fait des faibles dimensions du mini-cône, et des forts seuils mesurés sur ces pâtes (cf. §b) trois cas de figures se présentent:

- la pâte est trop ferme pour être mise en place correctement dans le cône (elle sera référencée comme "impossible") du fait de la faible ouverture du dispositif;
- la pâte peut être mise en place mais aucun étalement ne peut être observé (Figure 4-6a) (noté "trop ferme");
- un étalement peut être mesuré (Figure 4-6b), dans ce cas la valeur du diamètre d'étalement est fournie.



a) absence d'étalement (exemple filler LF1) b) étalement (exemple filler LF2)

Figure 4-6: essais d'étalement sur pâtes de filler non adjuvantées

Les mesures d'étalement sont données dans le Tableau 4-3 :

- seuls les fillers LF2 et LF3 ont un étalement mesurable pour la plus faible CVS et dans le cas où la suspension est réalisée dans l'eau (pH=8,5);
- Dans le cas des CVS=0,55, ainsi que pour la CVS=0,5 avec de l'eau de chaux (pH=12,4), aucun étalement n'a pu être mesuré.

Tableau 4-3: mesures d'étalement (en cm) sur pâtes de filler non adjuvantées

CVS	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Mélange 1	Trop ferme	12±0,5	8±0,5	Trop ferme	Trop ferme
Mélange 2	Impossible	Trop ferme	Trop ferme	Trop ferme	Trop ferme
Mélange 3	Impossible	Trop ferme	Impossible	Impossible	Impossible
Mélange 4	Impossible	Impossible	Trop ferme	Impossible	Impossible

b) Seuils

La comparaison des mélanges à concentration et pH fixés montre toujours le même classement, du seuil le plus faible au plus élevé (Tableau 4-4).

Tableau 4-4: classement global pour les mélanges 1 à 4 des fillers sans superplastifiant/seuils

1=le + fluide; 5=le - fluide	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Seuils (Pa)	5	2	1	3	4

L'augmentation de la concentration volumique en solide à pH donné (comparaison entre les mélanges 1 et 3, 2 et 4) entraîne toujours une augmentation du seuil (Figure 4-7).

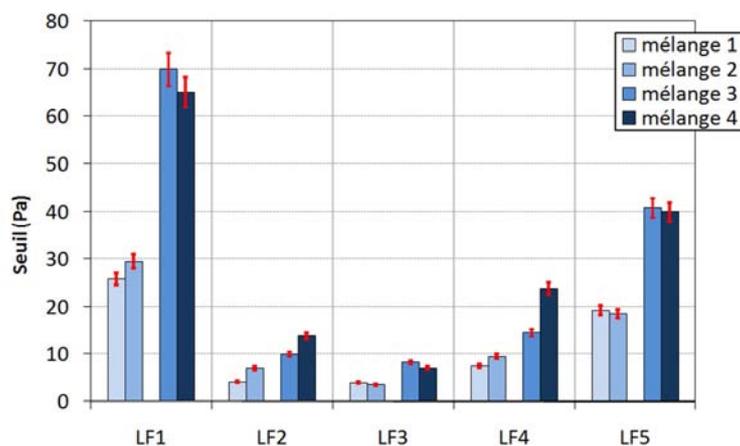


Figure 4-7: valeurs de seuils pour les mélanges à CVS de 0,5 et 0,55 à pH de 8,5 et 12,4

L'effet d'une modification du pH à concentration donnée (comparaison entre les mélanges 1 et 2, 3 et 4) de la solution est plus marqué pour les seuils faibles (< 30 Pa) pour lesquels on peut voir émerger deux comportements (Figure 4-8 qui présente un grossissement de l'échelle des ordonnées de manière à pouvoir observer les variations) :

- les fillers LF1, LF2 et LF4 présentent une augmentation du seuil avec l'augmentation du pH;
- LF3 et dans une moindre mesure LF5, voient leur seuil qui diminue avec l'augmentation du pH.

Ce point sera discuté au §d.

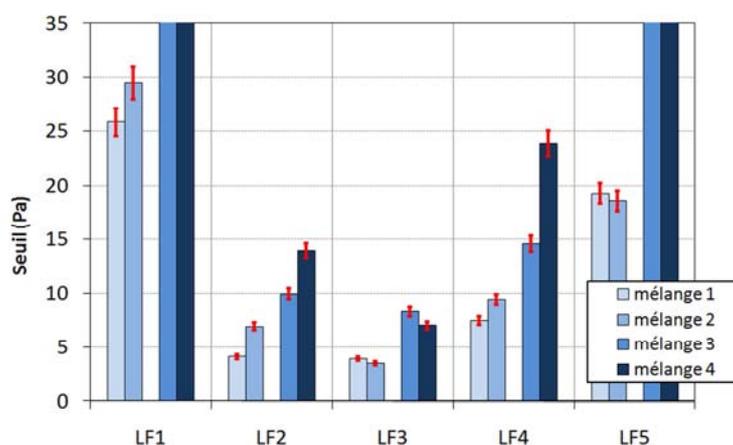


Figure 4-8: grossissement des valeurs de seuils pour les mélanges à CVS de 0,5 et 0,55, à pH de 8,5 et 12,4

c) Viscosités

Comme pour les mesures de seuils, l'augmentation de la CVS, à pH donné, entraîne une augmentation des viscosités à cause de l'effet d'encombrement des particules et ce quel que soit le gradient de vitesse (Figure 4-9, Figure 4-10).

En ce qui concerne l'effet du pH, à concentration volumique donnée, on peut voir que:

- les fillers LF1, LF2 et LF5 entraînent une augmentation des viscosités (exception du mélange LF1, CVS = 0,5 et pH = 8,5);
- LF3 entraîne une diminution des viscosités en fonction du pH;

- le comportement de LF4 dépend du gradient de vitesse, à 5 s^{-1} on observe une diminution des viscosités avec l'augmentation du pH (comme pour LF3), mais avec l'augmentation du gradient la tendance serait plus à une augmentation des viscosités.

Nous pouvons voir que les viscosités dépendent de la nature du filler, mais également du gradient de vitesse considéré et du pH.

Par contre il est possible de réaliser deux classements des fillers (quel que soit le pH et la concentration volumique en solide), sur la base des viscosités mesurées, en fonction du gradient de vitesse (Tableau 4-5).

Tableau 4-5: classement des fillers sans superplastifiant/viscosités

$1=le + fluide; 5=le - fluide$	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Viscosités 5 s^{-1}	4	3	1	3	2
Viscosités 100 s^{-1}	4	1	1	2	3

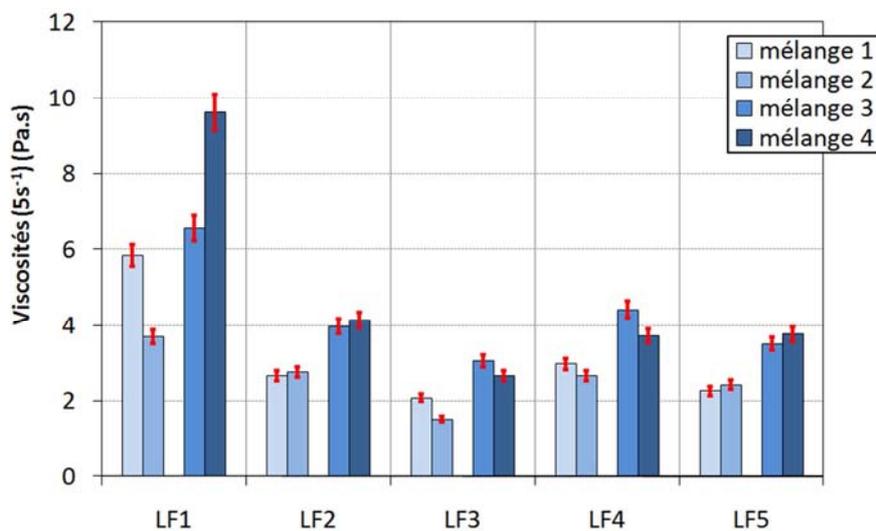


Figure 4-9: valeurs de viscosités aux gradients de vitesse de 5 s^{-1} pour les mélanges à CVS de 0,5 et 0,55, à pH de 8,5 et 12,4

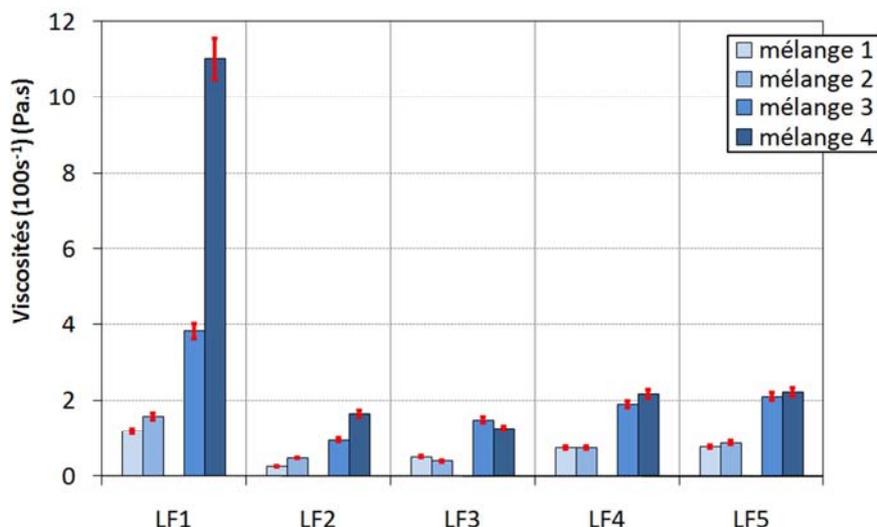


Figure 4-10: valeurs de viscosités aux gradients de vitesse de 100s^{-1} pour les mélanges à CVS de 0,5 et 0,55, à pH de 8,5 et 12,4

d) Analyse

Les résultats d'écoulement sur suspensions (seuils, viscosités apparentes aux gradients de vitesse de 5 s^{-1} et 100 s^{-1}) vont être confrontés aux propriétés d'écoulements des poudres sèches (Chapitre 3, §3.2.1 et §3.2.2) sur la base des classements observés au moyen du coefficient de concordance (Chapitre 3, §3.2.3). Ce coefficient permet de déterminer les corrélations entre les fillers non pas sur la base des propriétés mesurées mais sur des classements établis à partir de ces mesures (Tableau 4-6).

Avec un coefficient de concordance $W=0,643 > W_{\text{seuil}}=0,553$, il peut être établi que, malgré les variations de classement observées en fonction du pH ou du gradient de vitesse sur les mesures de viscosités, la mise en suspension des fillers calcaires sans superplastifiant ne modifie pas leurs comportements en écoulement à l'état de poudre. Il peut donc être établi ici un classement à l'écoulement qui regroupe les deux états, poudre et suspension (Tableau 4-6).

Tableau 4-6: classement des fillers écoulements secs/suspensions sans superplastifiant

<i>1=le + fluide; 5=le - fluide</i>	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Ecoulement sec (Chapitre 3, §3.2.3)	5	3	1	4	2
Seuils	5	2	1	3	4
Viscosités 5 s⁻¹	4	3	1	3	2
Viscosités 100 s⁻¹	4	1	1	2	3
Classement final	5	2	1	4	3

Ce classement sera par la suite confronté à ceux déterminés pour les autres mesures d'écoulement (suspensions avec superplastifiant et suspensions cimentaires) (cf. §4.2.2.2 et §4.4).

Les seuils mesurés sont corrélables avec les mesures d'angle de différence ($\tau = -0,80$, quel que soit le mélange 1 à 4), (Chapitre 3, §3.2.2.1). Ceci montre que le seuil, relié à une énergie de mise en mouvement de la suspension, peut être appréhendé à l'état de poudre sèche par un indicateur de risque d'écoulement.

De plus il faut noter une relation entre l'état de charge des particules et leur comportement en suspension face à un changement de pH de la solution. En effet, LF1, LF2 et LF4 qui sont chargés négativement (triboélectrification ou mesure de potentiel zêta sans superplastifiant, Chapitre 3) présentent une hausse de leur valeur de seuil avec une hausse du pH de solution et inversement pour les fillers LF3 et LF5 qui sont chargés positivement. S'il est reconnu que le pH influe sur le potentiel zêta des fillers calcaires [Cicerone, 1992], [Eriksson, 2008], il est intéressant de noter ici que cette relation influe également sur les propriétés d'écoulement en suspension des fillers. La charge des particules est donc un paramètre à prendre en compte dans la compréhension des propriétés d'écoulement des suspensions.

Lorsqu'on s'intéresse aux relations entre les viscosités des suspensions et les propriétés des fillers, elles diffèrent en fonction du gradient de vitesse. En effet, si des relations peuvent être trouvées pour les viscosités mesurées à 5 s^{-1} (Tableau 4-7), ce n'est plus le cas avec celles mesurées avec les gradients plus importants (100 s^{-1}) (Tableau 4-7).

La viscosité à 5 s^{-1} est corrélée avec :

- la surface spécifique Blaine;
- la distribution : d_{30} , d_{10} , $\% < 5 \mu\text{m}$;
- les charges de surface (triboélectrification et potentiel zêta);
- l'affinité avec l'eau (angle de contact sans superplastifiant).

Tableau 4-7: corrélations entre les mesures de viscosités (gradient 5 s^{-1}) et la distribution des fillers calcaires ($\text{Tau}_{\text{seuil}} = \pm 0,8$)

Propriété	V5s ⁻¹	V5s ⁻¹	V5s ⁻¹	V5s ⁻¹	V100s ⁻¹	V100s ⁻¹	V100s ⁻¹	V100s ⁻¹
Mélanges	1	2	3	4	1	2	3	4
Blaine	1,00	0,80	1,00	0,60	0,40	0,60	0,40	0,60
D30	-0,89	-0,89	-0,89	-0,67	-0,22	-0,45	-0,22	-0,45
D10	-0,80	-1,00	-0,80	-0,80	-0,20	-0,40	-0,20	-0,40
Passant <5µm	1,00	0,80	1,00	0,60	0,40	0,60	0,40	0,60
Triboélectrification	-0,80	-1,00	-0,80	-0,80	-0,20	-0,40	-0,20	-0,40
Potentiel zêta sans Sp	-0,80	-1,00	-0,80	-0,80	-0,20	-0,40	-0,20	-0,40
Angle de contact sans Sp	0,80	1,00	0,80	0,80	0,20	0,40	0,20	0,40

Corrélations significatives

4.2.2.2 SUSPENSIONS AVEC SUPERPLASTIFIANT

L'ajout du superplastifiant a été effectué sans modification du dosage en eau.

a) Étalements

L'ajout de superplastifiant permet d'obtenir des pâtes ayant un étalement mesurable excepté pour les deux suspensions de LF1 (pH = 8,5 et pH = 12,4) qui présentent encore une consistance trop ferme pour qu'elle soit mesurée au mini-cône (Tableau 4-8). Il peut également être noté que pour les autres fillers, deux catégories se démarquent :

- LF2 et LF5 qui ont des étalements compris entre 12 et 13,5 cm;
- LF3 et LF4 qui ont des étalements compris entre 17,8 et 20,5 cm.

Tableau 4-8: mesures d'étalement (en cm) sur pâtes de fillers adjuvantées

Composition	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Mélange 5	Trop ferme	12,3 ±0,5	17,8 ±0,5	20,0 ±0,5	12,0 ±0,5
Mélange 6	Impossible	12,8 ±0,5	20,5 ±0,5	19,8 ±0,5	13,5 ±0,5

b) Seuils

Les résultats sur les mélanges 5 et 6 sont présentés sous la forme de gain de fluidité en rapport avec les suspensions sans superplastifiant à même concentration volumique en solide (mélanges 3 et 4). Dans cette représentation (Figure 4-11), un gain de 0% correspond à un seuil inchangé alors qu'un gain de 100% correspond à un seuil nul (limite basse de détection du viscosimètre).

En fonction de la nature du filler, deux types de résultats sont observés :

- pour les fillers LF3 et LF4, l'ajout de superplastifiant permet d'annuler complètement le seuil de cisaillement des suspensions, et ce quel que soit le pH;
- pour les fillers LF1, LF2 et LF5, le même dosage en superplastifiant ne permet pas d'annuler le seuil.

On peut noter que, pour le filler LF2 et dans une moindre mesure pour le filler LF5, une augmentation du pH de la solution permet d'améliorer l'efficacité du superplastifiant. Cette efficacité est la plus faible et reste identique quel que soit le pH dans le cas du filler LF1.

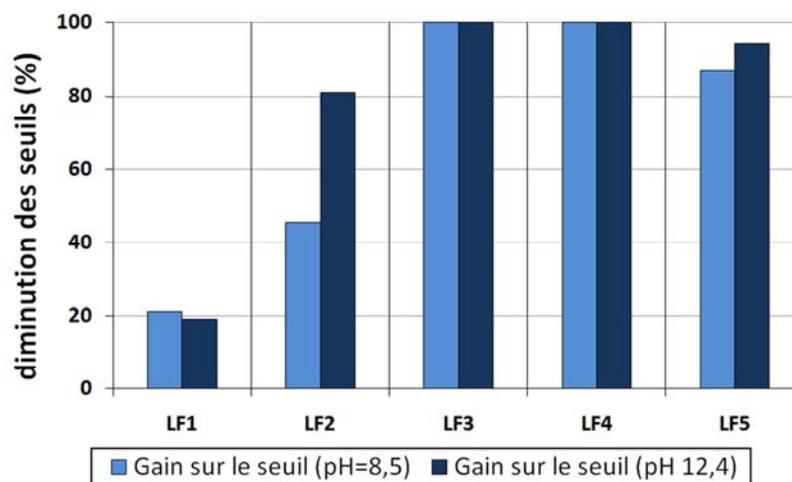


Figure 4-11: diminution des valeurs de seuil induite par l'utilisation du superplastifiant

Une classification des suspensions de filler peut être établie sur la base des mesures de seuil (du plus faible au plus élevé) quel que soit le pH de la solution (Tableau 4-9).

Tableau 4-9: classement des fillers avec superplastifiant/seuils

1=le + fluide; 5=le - fluide	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Seuils	4	3	1	1	2

c) Viscosités

La même représentation que pour les mesures de seuils est adoptée afin d'observer l'influence du superplastifiant sur les viscosités, à savoir une diminution de la viscosité entraînée par l'utilisation du superplastifiant en pourcent.

Les mêmes observations que pour les seuils peuvent être établies (Figure 4-12) :

- le gain de fluidité diffère en fonction de la nature du filler, proche de 100% pour les fillers LF3 et LF4, et moindre pour les fillers LF5, LF2 et surtout LF1;
- une augmentation du pH entraîne une plus forte diminution de la viscosité, quel que soit le gradient de vitesse pour LF1, LF2 et LF5; la variation du pH a moins d'influence sur la viscosité des suspensions de LF3 et LF4.

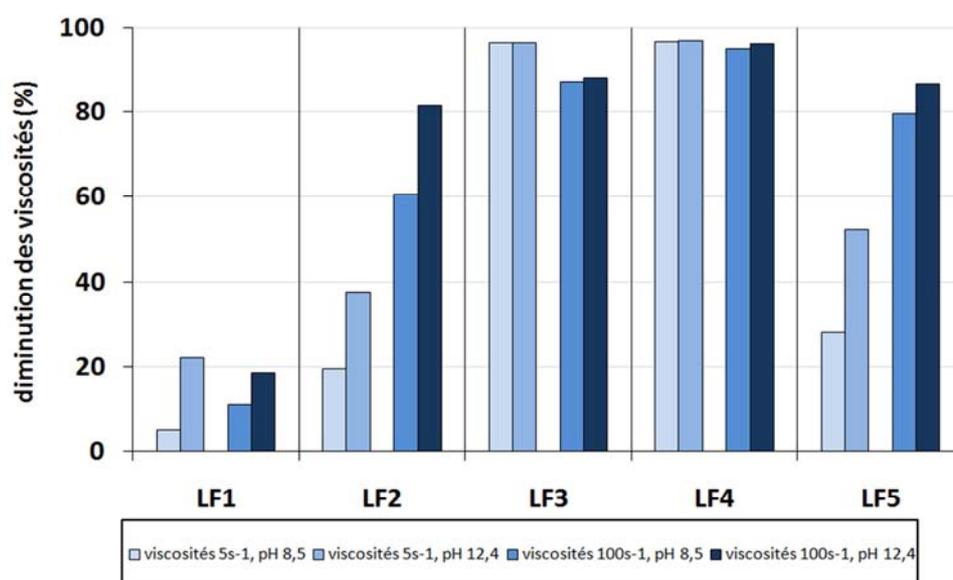


Figure 4-12: diminution des valeurs de viscosité induite par l'utilisation du superplastifiant

Deux classements peuvent être établis sur la base des mesures de viscosités en fonction du gradient de vitesse et ce indépendamment du pH de la solution (Tableau 4-10)

Tableau 4-10: classement des fillers avec superplastifiant/viscosités

<i>1=le + fluide; 5=le - fluide</i>	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Viscosités 5 s-1	4	3	1	2	2
Viscosités 100 s-1	4	3	2	1	3

d) Analyse

Nous venons de voir que l'efficacité du superplastifiant (à même dosage massique) est différente en fonction de la nature du filler. En effet, si pour certains fillers, les valeurs de seuils et de viscosités sont significativement abaissées (cas de LF3 et LF4), elles le sont dans une moindre mesure pour d'autres (LF1, LF2, LF5). De plus il faut noter qu'une augmentation du pH de 8,5 à 12,5 maintient ou améliore l'efficacité du superplastifiant selon la nature du filler. On retrouve ici les comportements induits par les différences d'affinité eau/solide que l'on pouvait pressentir à partir des mesures d'angles de contact eau/poudres sans et avec superplastifiant. A savoir que l'augmentation de l'affinité eau/poudre due à l'incorporation du superplastifiant pour les fillers LF1 et LF2 entraîne une efficacité amoindrie du pouvoir dispersant du superplastifiant.

Si l'on compare maintenant les classements obtenus pour les suspensions avec superplastifiant (seuils, viscosités aux deux gradients de vitesse) avec les classements sur poudres sèches et en suspensions sans superplastifiant, le coefficient de concordance $W=0,493 < W_{\text{seuil}}=0,553$ indique un bouleversement du comportement des fillers en présence de superplastifiant.

La recherche de corrélations des propriétés des poudres avec leur comportement en présence de superplastifiant montre qu'une surface spécifique BET (et non plus Blaine) plus importante entraîne des seuils et des viscosités plus importants (Tableau 4-11). Cette relation est à relier avec la plus grande demande en superplastifiant qui découle d'une surface plus grande à couvrir par les molécules. Si cette relation est moins marquée pour les gradients de 100 s^{-1} , cela peut être expliqué par le fait qu'à grande vitesse de cisaillement les molécules de superplastifiant fortement cisillées n'agissent plus de manière optimale mais s'alignent dans le sens de l'écoulement [Khayat, 1998(2)].

Bien que les comportements des fillers avec le superplastifiant ne soient plus en relation avec les écoulements des poudres sèches, les états de charges des particules influent toujours sur les propriétés d'écoulement (Tableau 4-11).

En effet si en présence de superplastifiant, les valeurs de potentiel zêta sont égalisées à une forte valeur négative de par la présence des molécules chimiques en surface des particules

de filler, l'état de charge initial influe sur l'association superplastifiant/particules et, par conséquent, sur les propriétés d'écoulement en suspension. Cela peut être observé pour les valeurs de seuils, pour lesquelles les corrélations calculées sont proches des valeurs limites (0,8 pour les 5 paramètres que sont les fillers), mais surtout pour les valeurs de viscosités à faible gradient de vitesse. Les poudres chargées négativement entraînent donc des suspensions avec des seuils et des viscosités plus importants.

Tableau 4-11: corrélations entre la surface spécifique BET et les propriétés d'écoulement des suspensions avec superplastifiant ($Tau_{seuil}=\pm 0,8$)

Propriétés Mélanges	Seuil		V5s-1		V100s-1	
	5	6	5	6	5	6
Surface BET	0,95	0,95	1,00	1,00	0,60	0,80
Triboélectrification	-0,74	-0,74	-0,80	-0,80	-0,40	-0,60
Potentiel zêta sans sp	-0,74	-0,74	-0,80	-0,80	-0,40	-0,60

Corrélations significatives

4.2.3 BILAN

Les résultats obtenus dans les §4.2.1 et 4.2.2 mettent en avant les relations qui peuvent exister entre les propriétés des fillers et les suspensions:

- sans superplastifiant, les classements sur la base des écoulements déterminés sur poudres sèches (coulabilité, déferlement) sont conservés, et sont fortement influencés par la finesse (Blaine et indicateurs granulométriques);
- avec superplastifiant, les propriétés d'écoulement des suspensions ne sont plus expliquées par les même propriétés; que sans superplastifiant, la surface spécifique BET devient alors dans ce cas un indicateur prépondérant;
- les propriétés de charges de surface et d'affinité eau/solide influent sur les propriétés d'écoulement.

Tableau 4-12: propriétés des fillers influençant les propriétés d'écoulement des suspensions

	Sans Sp			Avec Sp		
	Seuil	V5s ⁻¹	V100s ⁻¹	Seuil	V5s ⁻¹	V100s ⁻¹
Ecoulement sec	X	X	X			
D30		X	X			
D10		X	X			
%<5µm		X	X			
SS Blaine		X	X			
SS BET				X	X	
Tribo		X			X	
Potentiel zeta		X			X	
Angle de contact		X			X	

4.3 ECOULEMENT DES SUSPENSIONS CIMENTAIRES

La mise en évidence d'un effet du filler calcaire, en fonction de sa nature, sur l'écoulement des suspensions cimentaires nécessite une méthode expérimentale à la fois porteuse d'informations et peu coûteuse en termes de nombre d'essais à mener.

Pour ce faire, la technique des plans de mélanges s'avère particulièrement adaptée. Elle va permettre de prendre en compte la variation du dosage en filler ainsi que les variations implicites du dosage des autres constituants sur les paramètres d'écoulement. Dans le contexte de l'étude, pour éviter la multiplication des essais, la technique la plus pertinente consiste à mailler l'espace des expériences en se donnant un pas de variation sur le dosage des constituants. Il sera alors possible d'apprécier les variations de l'écoulement en fonction de la nature du filler, la nature des autres constituants (ciment, superplastifiant) étant fixée. Le principe de cette technique appelée réseaux uniformes de Doehlert est maintenant décrit.

4.3.1 PLAN DE MELANGE

Les réseaux uniformes Doehlert [Doehlert, 1970] présentent en effet certains avantages si l'on travaille sur un domaine exploratoire avec de nombreux paramètres. Ils permettent de mailler et d'explorer progressivement l'espace des expériences tout en limitant leur nombre.

Pour ce type de réseaux, le nombre d'expériences à réaliser est déterminé par la relation suivante (Eq. 4-1):

$$N = k^2 + k + 1 \quad \text{Eq. (4-1)}$$

Où : N est le nombre d'expérience et k le nombre de paramètres

Dans notre étude nous avons quatre constituants rentrant dans la composition des pâtes : le ciment, le filler, l'eau et le superplastifiant. Si l'on se réfère à la relation 4-1, il faudrait dans ce cas faire 21 expériences. Nous avons donc choisi de travailler non pas avec les dosages en constituant mais avec les ratios massiques entre les constituants.

$$\text{paramètre } 1 = P_1 = \frac{\text{filler}}{\text{ciment}} = \frac{F}{C}$$

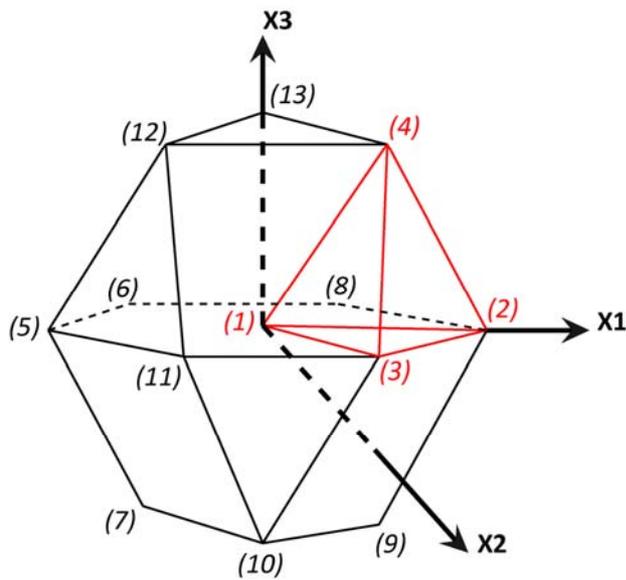
$$\text{paramètre } 2 = P_2 = \frac{\text{eau}}{\text{filler} + \text{ciment}} = \frac{E}{F + C}$$

$$\text{paramètre } 3 = P_3 = \frac{\text{superplastifiant}}{\text{filler} + \text{ciment}} = \frac{Sp}{F + C}$$

La définition de ces trois paramètres conduit à 13 expériences pour couvrir un domaine ou réseau en trois dimensions qui devient un cube-octaèdre ayant un point central et 12 bornes (figure du Tableau 4-13).

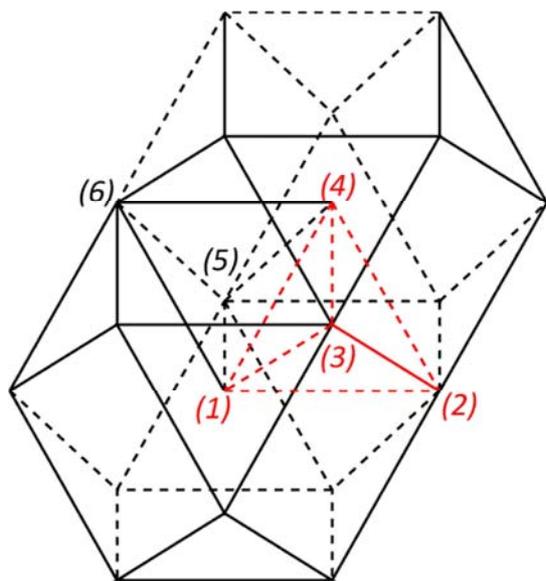
La soustraction successive entre les coordonnées des points appartenant au simplexe initial (points 1 à 4 dans le Tableau 4-13) permet de déduire les coordonnées des autres points du domaine (Tableau 4-13) [Doehlert, 1970]. Le réseau définissant l'ensemble des expériences à mener est ainsi construit.

Tableau 4-13: Réseaux uniformes de Doehlert à 3 dimensions



N°	X1	X2	X3
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	0,5	0,289	0,816
5 (1-2)	-1	0	0
6 (1-3)	-0,5	-0,866	0
7 (1-4)	-0,5	-0,289	-0,816
8 (2-3)	0,5	-0,866	0
9 (2-4)	0,5	-0,289	-0,816
10 (3-4)	0	0,577	-0,816
11 (3-2)	-0,5	0,866	0
12 (4-2)	-0,5	0,289	0,816
13 (4-3)	0	-0,577	0,816

De plus, les réseaux uniformes Doehlert présentent l'avantage de pouvoir être évolutifs de manière à explorer les zones limitrophes du domaine tout en réduisant le nombre d'expériences. Un point borne du premier domaine devient alors le nouveau point central d'un deuxième domaine (Figure 4-13).



Point 1 : point central de la première matrice

Points 2, 3, 4, 5, 6 : points périphériques.

Si le point 4 devient le point central de la deuxième matrice d'expériences, il ne sera alors pas nécessaire de réaliser les expériences 1, 2, 3, 4, 5 et 6 puisqu'elles sont communes aux deux domaines explorés.

Il est donc possible d'élargir la variation du dosage des constituants en faisant de moins en moins d'expériences.

Figure 4-13: évolution du domaine d'exploration

4.3.2 APPLICATION, RESULTATS ET ANALYSE

4.3.2.1 STRATEGIE ADOPTEE

Si l'on regarde le nombre de variables de départ (trois paramètres de formulation P_1 , P_2 , P_3 et cinq fillers différents) nous devrions réaliser 65 mélanges pour un premier domaine expérimental, 35 pour un suivant etc.

De manière à réduire le nombre d'expériences, dû à la multiplication des essais par le changement de la nature du filler, nous avons adopté une stratégie consistant à réaliser l'ensemble des essais pour un filler (LF1) et à confronter des mesures ponctuelles pour les autres fillers à un modèle de prévision qui aura pu être calculé et validé. Les réseaux Doehlert permettent une analyse des résultats à travers la création d'un modèle de régression multilinéaire déterminé avec le logiciel de calcul NemrodW [Nemrodw] permettant ainsi la prédiction de chacune des propriétés mesurées dans le domaine étudié. Le modèle empirique prend la forme polynômiale suivante (Eq. 4-2):

$$Y = a_0 + a_1P_1 + a_2P_2 + a_3P_3 + a_{12}P_1P_2 + a_{13}P_1P_3 + a_{23}P_2P_3 + a_{11}P_1^2 + a_{22}P_2^2 + a_{33}P_3^2 \quad \text{Eq. (4-2)}$$

Où Y est la propriété mesurée (étalement, seuil, viscosités) et P_1 , P_2 , P_3 les paramètres de formulation.

Le degré choisi du polynôme est de 2; il reste un compromis entre le nombre maximum d'expériences que l'on tolère et la prise en compte d'une non-linéarité dans l'évolution des réponses avec la variation des paramètres de composition.

Les coefficients du modèle sont déterminés à partir des expériences réalisées sur les mélanges incorporant LF1.

Ensuite les mesures effectuées sur quelques mélanges incorporant les autres fillers sont confrontées au modèle de manière à voir si la modification de la nature du filler entraîne des variations dites statistiquement différentes de celles observées sur le filler LF1 pris pour référence.

Puisque les coefficients du modèle postulé ne sont valides que dans un domaine expérimental donné, cette analyse statistique doit être réalisée pour chaque domaine

expérimental. Nous avons donc étudié séparément deux domaines définis comme un domaine fluide et un domaine ferme.

4.3.2.2 PLAN D'EXPERIENCE 1 : DOMAINE FLUIDE

Le domaine est déterminé à partir d'un mélange de départ (point 1) et d'un pas de variation sur chaque paramètre (Tableau 4-14). Le point de départ du plan expérimental a été choisi de manière à ce que la composition correspondante de pâte soit fluide et homogène. Les pas de variation ont été fixés de manière à parcourir un domaine cohérent avec les informations que nous voulions obtenir, c'est-à-dire observer la variation des propriétés rhéologiques en fonction des dosages relatifs des constituants.

Tableau 4-14: composition du point central et pas de variation

paramètre	Centre	pas
Paramètre 1 (F/C)	0,20	0,10
Paramètre 2 (E/(F+C))	0,30	0,05
Paramètre 3 (Sp/(F+C))	0,01	0,002

Les compositions de pâtes seront dénommées par le filler utilisé, la nature du ciment utilisé et le numéro du mélange correspondant au réseau Doehler.

Les pâtes de compositions correspondant au point central (Tableau 4-14) et réalisées pour chacun des cinq fillers, présentent des propriétés rhéologiques fluides sans sédimentation visuelle appréciée sur des échantillons de pâte conservés dans une éprouvette graduée.

Nous pouvons voir que les propriétés rhéologiques entre les différents mélanges sont similaires (Tableau 4-15).

Tableau 4-15: propriétés rhéologiques du point central pour les cinq fillers

	LF1- C1-1	LF2-C1-1	LF3-C1-1	LF4-C1-1	LF5-C1-1
Etallement (cm) ($\pm 0,5$)	15,0	15,0	15,0	16,3	15,3
Seuil (Pa) ($\pm 0,2$)	2,1	1,8	1,7	1,7	1,7
Viscosité 5 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	0,33	0,30	0,33	0,31	0,37
Viscosité 100 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	0,36	0,33	0,37	0,35	0,42

A partir des facteurs P_1 , P_2 , P_3 du point central et les pas de variation ΔP_1 , ΔP_2 , ΔP_3 il est possible de construire la matrice d'expérience (Tableau 4-16) avec l'Equation 4-3.

$$P_i = P_{0i} + X_i \cdot \Delta P_i \quad \text{Eq. (4-3)}$$

Où P_i sont les paramètres expérimentaux, P_{0i} la valeur de ces paramètres au centre, X_i les coordonnées définies de la matrice de Doehlert (Tableau 4-13) et ΔP_i le pas de variation.

Tableau 4-16: paramètres de formulation du domaine fluide

Mélange	P_1 (F/C)	P_2 (E/(F+C))	P_3 (Sp/(F+C))	CVS
1 (centre)	0,20	0,300	0,010	0,518
2	0,30	0,300	0,010	0,521
3	0,25	0,343	0,010	0,487
4	0,25	0,314	0,012	0,507
5	0,10	0,300	0,010	0,516
6	0,15	0,257	0,010	0,555
7	0,15	0,286	0,008	0,530
8	0,25	0,257	0,010	0,557
9	0,25	0,286	0,008	0,532
10	0,20	0,329	0,008	0,497
11	0,15	0,343	0,010	0,484
12	0,15	0,314	0,012	0,505
13	0,20	0,271	0,012	0,542

Les résultats obtenus pour le premier plan de mélange sont présentés dans le Tableau 4-17.

Les premiers mélanges réalisés en utilisant la formulation du plan de mélange centré sur le point 1 sont des mélanges très fluides dont certains (mélange LF1-C1-2, LF1-C1-3, LF1-C1-4, LF1-C1-12) sont visuellement sédimentants (un dépôt compact est détecté au fond de la cellule de mesure à la fin des essais au viscosimètre). Cette sédimentation est entraînée par une combinaison :

- d'un fort dosage en filler (le mélange 2 est sédimentant alors que les mélanges LF1-C1-1 et LF1-C1-5 avec les mêmes dosages en eau et en superplastifiant mais moins de fillers sont stables);

- d'un dosage en eau trop important pour le mélange LF1-C1-3;
- de dosages en eau et superplastifiant trop importants pour les mélanges LF1-C1-4 et LF1-C1-12.

Tableau 4-17: résultats rhéologiques obtenus pour le filler LF1

Mélanges	Étalement (cm) ($\pm 0,5$)	Seuil (Pa) ($\pm 0,2$)	Viscosité 5 s ⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	Viscosité 100 s ⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	Observations
LF1-C1-1	15,0	2,1	0,36	0,36	
LF1-C1-2	17,8	3,3	0,28	0,36	sédimentation
LF1-C1-3	18,3	1,9	0,17	0,17	sédimentation
LF1-C1-4	19,0	2,8	0,20	0,25	sédimentation
LF1-C1-5	17,0	3,3	0,41	0,43	
LF1-C1-6	15,2	3,3	0,45	0,50	
LF1-C1-7	14,5	4,3	0,67	0,56	
LF1-C1-8	14,0	2,3	0,67	0,64	
LF1-C1-9	15,8	3,4	0,53	0,47	
LF1-C1-10	17,0	2,4	0,79	0,44	
LF1-C1-11	16,8	1,4	0,19	0,19	
LF1-C1-12	18,0	2,3	0,28	0,29	sédimentation
LF1-C1-13	18,8	4,8	0,49	0,59	

En se servant des résultats expérimentaux obtenus pour le filler LF1, et ce pour chaque propriété mesurée (étalement, seuil, viscosités), nous avons déterminé au moyen du logiciel d'analyse NemrodW les coefficients du modèle (Eq. 4-2) permettant de prédire la valeur de chaque propriété. Pour cela la méthode des moindres carrés est utilisée. La méthode des moindres carrés se base sur la minimisation de la somme des carrés des résidus qui représentent les différences entre les valeurs expérimentales mesurées y et les valeurs calculées par le modèle \hat{y} .

La validité des modèles pour chaque grandeur d'écoulement a été vérifiée et confirmée à partir de la confrontation entre les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales mesurées. La validité est jugée à partir de l'analyse de l'estimation de la variance évaluée sur le modèle et l'estimation de la variance expérimentale.

L'hypothèse d'égalité des deux variances est testée et dans le cas où cette hypothèse est avérée, le modèle est jugé pertinent puisque son degré de précision est du même ordre de grandeur que (voire compris dans) la dispersion expérimentale.

La représentation des valeurs calculées \hat{y} en fonction des valeurs mesurées y peut être décrite pour chaque grandeur d'écoulement par une droite de régression de la forme :

$$\hat{y} = ay + b \quad \text{Eq. (4-4)}$$

Ayant vérifié l'indépendance et la normalité des résidus $\hat{y}-y$, on a pu montrer que cette droite de régression n'était pas statistiquement différente de $\hat{y}=y$ (bissectrice) et évaluer un intervalle de confiance à 95% sur la prédiction autour de la bissectrice.

Nous rappelons que le modèle défini a été bâti à partir de la matrice d'expériences (Tableau 4-16, Tableau 4-17) regroupant les mélanges qui incorporent le filler LF1. Il s'agit ensuite de confronter aux propriétés modèles, les propriétés d'écoulement mesurées sur les mêmes compositions de mélange qui incorporent les autres fillers que LF1. L'ensemble de ces résultats est présenté en Annexe A.4.1.

Les Figure 4-14, Figure 4-15 et Figure 4-16 permettent d'observer sur la base respectivement des seuils, des viscosités à 5 s^{-1} et des viscosités à 100 s^{-1} , les comportements des mélanges réalisés avec les fillers autres que le filler LF1 et permettent de mettre en évidence les différences entre eux et avec le modèle (LF1). Les fuseaux représentés sur ces figures correspondent d'une part à l'écart type expérimental déterminé à partir d'une répétition ($\times 3$) des mesures pour le mélange 25%LF1-C1-1, d'autre part à l'intervalle de confiance sur la précision du modèle calculé.

En ce qui concerne le seuil (Figure 4-14) nous voyons que, seuls, 3 mélanges sont statistiquement différents : mélanges LF2-C1-5, LF3-C1-8 et LF5-C1-8.

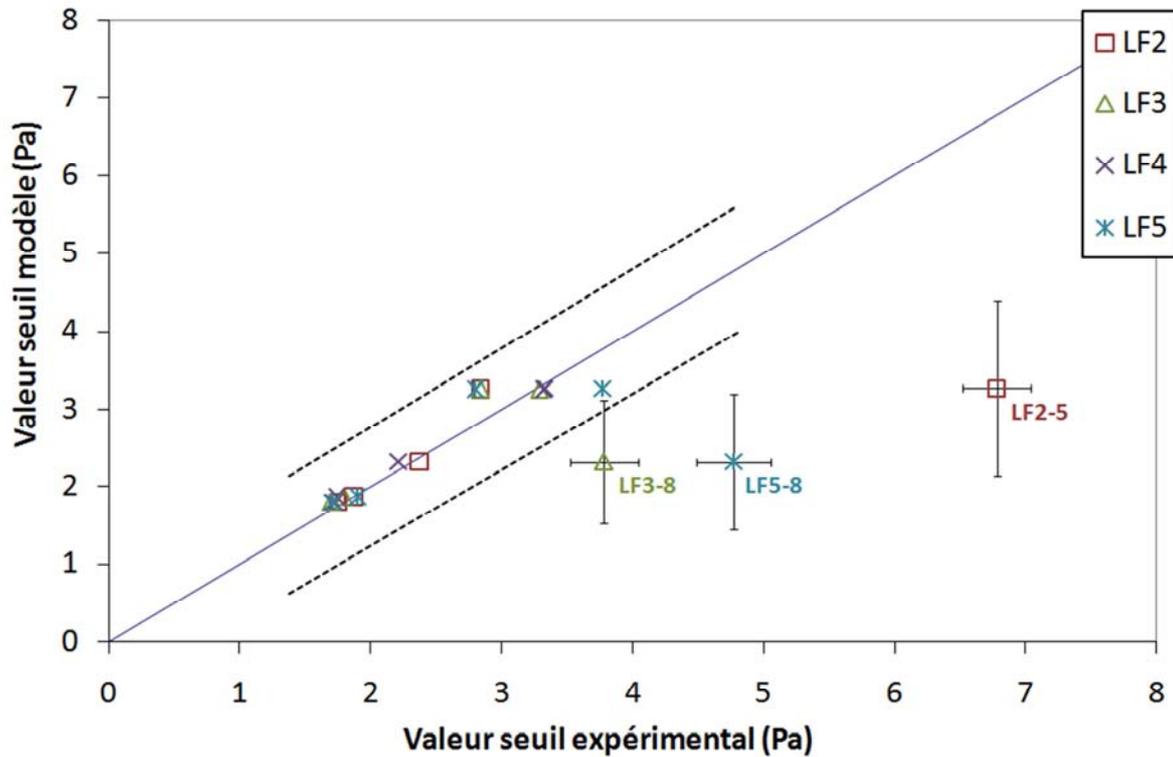


Figure 4-14: confrontation des autres fillers au modèle (mesures de seuil)

En ce qui concerne les viscosités, on peut voir en fonction du gradient de vitesse:

- à 5 s^{-1} (Figure 4-15), les mélanges C1-3 et C1-8 sont ceux pour lesquels on observe le plus de différences en fonction de la nature du filler avec respectivement quatre mélanges (pour les quatre fillers) et trois mélanges distincts du modèle, LF2-C1-8, LF3-C1-8 et LF4-C1-8;
- à 100 s^{-1} (Figure 4-16), on peut noter que ce sont encore les mélanges C1-3 et C1-8 qui diffèrent du modèle (LF4-C1-3, LF3-C1-8, LF5-C1-8 et dans une moindre mesure LF4-C1-8).

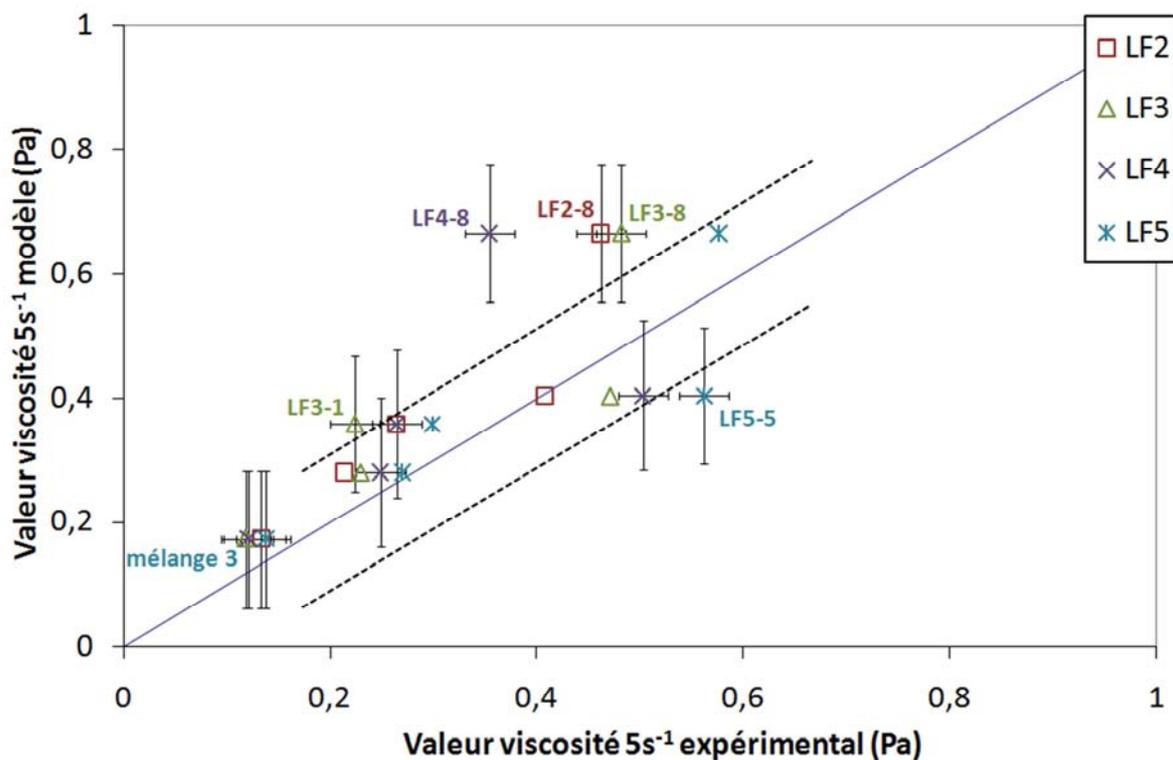


Figure 4-15: confrontation des autres fillers au modèle (mesures de viscosités à 5 s⁻¹)

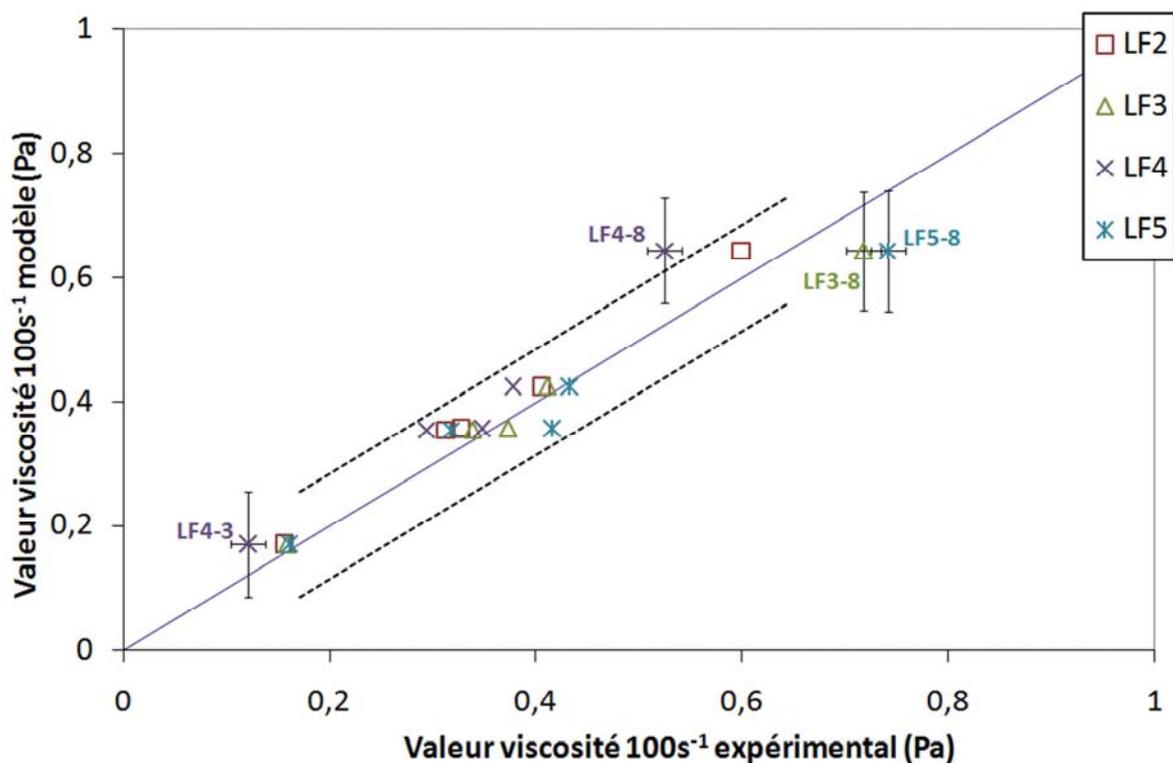


Figure 4-16: confrontation des autres fillers au modèle (mesures de viscosités à 100 s⁻¹)

4.3.2.3 PLAN D'EXPERIENCE 2 : DOMAINE FERME

Les mélanges du premier domaine expérimental sont très fluides avec quelques mélanges sédimentants. De plus un seul mélange (mélange 8) peut être considéré comme statistiquement différent suivant la nature des fillers utilisés. Il est donc nécessaire de voir s'il est possible d'exacerber ces différences en étudiant des mélanges plus fermes. Un nouveau domaine expérimental (Tableau 4-18) centré sur le mélange 8 est alors étudié. Dans la configuration d'évolution du domaine expérimental, les mélanges 1, 2, 6, 8, 9 et 13 sont déjà réalisés et seuls 7 nouveaux mélanges doivent être réalisés.

Tableau 4-18: paramètres de formulation du domaine ferme

Mélange	P ₁ (F/C)	P ₂ (E/(F+C))	P ₃ (Sp/(F+C))	CVS
8 (centre)*	0,25	0,257	0,010	0,557
14	0,35	0,257	0,010	0,559
2*	0,30	0,300	0,010	0,521
15	0,30	0,271	0,012	0,544
6*	0,15	0,257	0,010	0,555
16	0,20	0,213	0,010	0,600
17	0,20	0,242	0,008	0,571
18	0,30	0,213	0,010	0,602
19	0,30	0,242	0,008	0,573
9*	0,25	0,286	0,008	0,532
1*	0,20	0,300	0,010	0,518
13*	0,20	0,271	0,012	0,542
20	0,25	0,228	0,012	0,584

* mélanges du premier domaine expérimental

L'ensemble des résultats d'écoulement est présenté en Annexe A.4.1 pour les sept mélanges supplémentaires réalisés.

Ce nouveau domaine a été étudié de la même manière que le précédent à travers une analyse statistique basée sur un modèle calculé à partir des résultats obtenus avec le filler LF1. De cette étude, il en ressort que seul le mélange 16 qui est le plus ferme de ce domaine présente les plus grandes variations entre les différents fillers (Tableau 4-19).

Les valeurs de seuils mesurées sur le mélange 16 sont plus importantes que celles obtenues sur le mélange 8, avec néanmoins un classement similaire entre les fillers. En ce qui concerne les viscosités, bien qu'elles soient également plus importantes, le classement est perturbé par rapport au mélange 8. En effet ce sont les mélanges LF5-C1-16 et LF3-C1-16 qui sont les moins fluides. Si la perte de fluidité peut être attribuée à la diminution du ratio Eau/poudre qui passe de 0,286 à 0,242, la modification du classement montre qu'en fonction du dosage en filler, les interactions filler/ciment ne sont pas les mêmes.

Tableau 4-19: propriétés rhéologiques du mélange 16 pour l'ensemble des fillers

	LF1-C1-16	LF2-C1-16	LF3-C1-16	LF4-C1-16	LF5-C1-16
Etalement (cm) ($\pm 0,5$)	9,5	8,3	7,4	8,5	7,5
Seuil (Pa) ($\pm 0,2$)	22,0	15,8	32,8	7,4	47,3
Viscosité 5 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	4,66	4,46	5,73	3,65	6,54
Viscosité 100 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	2,65	2,45	3,02	2,41	2,99

4.3.2.4 ANALYSE

Nous avons sélectionné 3 mélanges réalisés avec les 5 fillers dans l'optique d'analyser leurs comportements en suspensions en relation avec leurs propriétés physico-chimiques.

Les mélanges 8 et 16 sont ceux qui, en fonction de la nature du filler, présentent le plus de différences dans l'écoulement, d'après les résultats précédents.

Le mélange 14 est également considéré pour confirmer l'importance des interactions filler/ciment car, en comparaison avec le mélange 8, il présente les mêmes ratios massiques eau/poudre et superplastifiant/poudre mais une teneur en filler plus importante (F/C = 0,35, Tableau 4-20).

Tableau 4-20: Rappel des formulations des mélanges 8, 14, 16

	F/C	E/P	Sp/P	CVS
8	0,25	0,257	0,01	0,557
14	0,35	0,257	0,01	0,559
16	0,20	0,213	0,01	0,600

Tout d'abord nous pouvons observer qu'il n'existe aucune relation entre les propriétés d'écoulement des suspensions cimentaires. En effet les coefficients de concordance calculés sur les seuils et les viscosités aux deux gradients sont systématiquement inférieurs aux coefficients seuils (Tableau 4-21).

Tableau 4-21: coefficient de concordance des suspensions cimentaires

Propriétés confrontées	Coefficient de concordance	Concordance seuil
seuils	W=0,200	$W_{\text{seuil}}=0,719$
Viscosité 5 s ⁻¹	W=0,072	$W_{\text{seuil}}=0,716$
Viscosité 100 s ⁻¹	W=0,184	$W_{\text{seuil}}=0,716$

Cela peut être expliqué par le fait que l'on voit apparaître des comportements contradictoires en fonction des paramètres de formulation (teneur en eau et dosage en filler, Tableau 4-20).

Si l'on compare les mélanges 8 et 14 (Tableau 4-22, Tableau 4-23), variant uniquement par le dosage en filler, il peut être observé que:

- l'augmentation du dosage en filler dans les suspensions entraîne toujours une augmentation de l'étalement; effet particulièrement marqué pour le filler LF5 qui entraîne le meilleur étalement à 35% de filler;
- l'utilisation d'un dosage plus important en filler permet de diminuer les viscosités des suspensions contenant les fillers LF1, LF3 et LF5 mais pas pour LF2 et LF4 au gradient de vitesse de 5 s⁻¹;
- au gradient de 100 s⁻¹ on observe une diminution de l'ensemble des viscosités;
- les seuils mesurés étant faibles, il apparaît délicat de dégager une évolution en fonction de la quantité de filler pour une nature donnée.

Tableau 4-22: propriétés rhéologiques du mélange 8 pour l'ensemble des fillers

	LF1-C1-8	LF2-C1-8	LF3-C1-8	LF4-C1-8	LF5-C1-8
Étalement (cm) (±0,5)	14	14,75	15,75	16	14,25
Seuil (Pa) (±0,2)	2,32	2,37	3,78	2,21	4,77
Viscosité 5 s⁻¹ (Pa.s) (±0,02)	0,666	0,462	0,481	0,354	0,576
Viscosité 100 s⁻¹ (Pa.s) (±0,02)	0,643	0,599	0,717	0,525	0,741

Tableau 4-23: propriétés rhéologiques du mélange 14 pour l'ensemble des fillers

	LF1-C1-14	LF2-C1-14	LF3-C1-14	LF4-C1-14	LF5-C1-14
Étalement (cm) ($\pm 0,5$)	15,4	17,5	16,5	18,5	18,5
Seuil (Pa) ($\pm 0,2$)	3,3	3,8	3,2	0,7	2,7
Viscosité 5 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	0,39	0,550	0,27	0,47	0,28
Viscosité 100 s⁻¹ (Pa.s) ($\pm 0,02$)	0,45	0,55	0,57	0,47	0,49

Comme le montre la littérature, en fonction de la nature du filler, des paramètres de formulation mais également de la propriété considérée (étalement, seuil, viscosité), un filler peut en fonction de son dosage entraîner une amélioration des propriétés d'écoulement de la suspension. Mais le comportement inverse est également observé.

A ce stade, il convient d'analyser s'il existe des relations entre les propriétés des fillers et l'écoulement mesuré en suspension cimentaire. Une analyse de l'existence de relations entre les propriétés d'écoulement aux différentes échelles (poudres, suspensions de filler, suspensions cimentaires) est également à faire.

4.4 ANALYSE

4.4.1 RELATION ENTRE PROPRIETE DU FILLER ET ECOULEMENT EN SUSPENSION CIMENTAIRE

On peut noter l'absence de corrélation entre les propriétés des fillers secs avec les propriétés d'écoulement des pâtes de ciment analysées que ce soit sur les résultats d'étalements, de seuils ou de viscosités (cf. Annexe A.4.2).

4.4.2 RELATION ENTRE LES ECOULEMENTS AUX DIFFERENTES ECHELLES

Les classements des suspensions cimentaires, sont établis sur la base des propriétés d'écoulement et sont présentés dans le Tableau 4-24, confrontés aux classements obtenus sur suspensions de filler avec et sans superplastifiant (cf. §4.2.2.1 et 4.2.2.2).

Tableau 4-24: classement des propriétés d'écoulement des suspensions cimentaires (1=le + fluide; 5=le - fluide)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Classement des seuils					
Seuil suspension sans sp	5	2	1	3	4
Seuil suspension avec sp	4	3	1	1	2
seuil C1-8	2	3	4	1	5
seuil C1-14	4	5	3	1	2
seuil C1-16	3	2	4	1	5
Classement des viscosités à 5 s⁻¹					
Viscosité suspension sans sp	5	4	1	3	2
Viscosité suspension avec sp	4	3	1	2	2
Viscosité C1-8	5	2	3	1	4
Viscosité C1-14	3	5	1	4	2
Viscosité C1-16	3	2	4	1	5
Classement des viscosités à 100 s⁻¹					
Viscosité suspension sans sp	4	1	1	2	3
Viscosité suspension avec sp	4	3	2	1	3
Viscosité C1-8	3	2	4	1	5
Viscosité C1-14	1	4	5	2	3
Viscosité C1-16	5	2	4	1	3

On constate que les classements de l'écoulement sont le plus souvent modifiés par un filler donné lorsqu'il est mis en suspension dans de l'eau, puis dans de l'eau + superplastifiant, puis dans de l'eau + superplastifiant en présence de ciment.

Le cas de LF3 mérite qu'on le commente quelque peu tant il est flagrant. Les suspensions dans l'eau ou dans l'eau + superplastifiant sont les plus fluides. En présence de ciment, les suspensions deviennent les moins fluides. L'état de charge du filler est ici mis en avant; LF3 est chargé positivement et peut mobiliser une grande part du superplastifiant qui n'est plus disponible pour le ciment chargé négativement en majorité. La dispersion du ciment, en tant que constituant majoritaire, n'est plus efficace ce qui entraîne des suspensions moins fluides.

Le calcul des coefficients de concordance de Kendall déterminés à partir du Tableau 4-24 confirme le bouleversement des classements. En effet, ces coefficients sont systématiquement inférieurs aux coefficients seuils (Tableau 4-25), ce qui montre une totale

indépendance de l'écoulement aux différentes échelles des suspensions, quelle que soit la nature du filler.

Tableau 4-25: coefficient de concordance des propriétés des suspensions

Propriétés confrontées	Coefficient de concordance	Concordance seuil
seuils	W=0,331	$W_{\text{seuil}}=0,449$
Viscosité 5 s⁻¹	W=0,261	$W_{\text{seuil}}=0,449$
Viscosité 100 s⁻¹	W=0,299	$W_{\text{seuil}}=0,449$

Par conséquent, les relations trouvées entre d'une part les propriétés de finesse, de charge de surface, d'écoulement de poudres sèches et d'autre part d'écoulement en suspension dans l'eau (cf. §4.2.2.1) ne sont pas suffisantes pour appréhender le comportement d'un filler dans un béton.

Il en va de même pour les relations définies entre la surface BET des fillers et l'écoulement en suspension dans l'eau + superplastifiant (cf. §4.2.2.2).

L'effet de dilution des fillers dans la masse de poudre totale en suspension y est certainement pour une grande part. Il semble alors peu judicieux de chercher à définir une ou plusieurs propriétés des fillers qui guideraient leur comportement en suspensions cimentaires mais plus judicieux de considérer les interactions entre les différents constituants puisque ce sont elles qui sont responsables du changement de comportement des suspensions au fur et à mesure qu'elles se complexifient.

De fait, il est nécessaire de rechercher une méthode permettant d'intégrer de manière indirecte les variations constatées dans les propriétés des fillers (morphologie, distribution, état de charge de surface, etc.), en vue de leur utilisation comme addition minérale dans les bétons autoplaçants. La recherche d'un paramètre fédérateur de certaines de ces propriétés peut être orientée à travers l'analyse de l'arrangement des grains de filler et de ciment en suspension dans l'eau et le superplastifiant.

4.5 MISE EN EVIDENCE DE LA NATURE DU FILLER: COMPACITE HUMIDE DES SUSPENSIONS CIMENTAIRES

Nous venons de voir que l'augmentation du nombre de constituants au contact du filler et donc l'augmentation des interactions, complique la compréhension de l'influence des propriétés des fillers sur les propriétés d'écoulement des suspensions, en particulier des suspensions cimentaires. Il est surtout très difficile, voire impossible de relier les propriétés des suspensions cimentaires directement aux propriétés des fillers.

S'il n'est donc pas possible de présager avec certitude de l'influence d'un filler sur son comportement en suspension à partir d'une caractérisation des propriétés physico-chimiques, il devient alors nécessaire de pouvoir les prendre en considération de manière indirecte. Pour ce faire, nous avons repris la méthode de Wong *et al* [Wong, 2008] (présentée au Chapitre 3, §3.5) visant la mesure de la compacité humide adaptée aux mélanges binaires contenant des adjuvants chimiques.

Différentes compositions de suspensions cimentaires ont été étudiées :

- 25% de filler en masse de ciment CEM I (C1) et 1% de superplastifiant (optima 220) en masse de poudre, ce qui correspond au mélange 8 (§4.3.2.2) qui présente les plus grandes variations des propriétés d'écoulement imputables à la nature du filler;
- 35% de filler en masse de ciment CEM I (C1) et 1% de superplastifiant (optima 220) en masse de poudre, ce qui correspond au mélange 14 ayant le plus fort dosage en filler déjà étudié (§4.3.2.3).

Afin de prendre en compte l'évolution des marchés, nous avons intégré à cette étape de l'étude le ciment composé au laitier de type CEM III (C3) (cf. Chapitre 2) avec 25% en masse de chacun des fillers.

4.5.1 RESULTATS ET ANALYSE

4.5.1.1 INCIDENCE DE LA NATURE ET DE LA QUANTITE DE FILLER SUR L'ARRANGEMENT

Les mesures de compacités humides ont été réalisées sur le ciment CEM I 52,5N seul (C1). Servant de référence, cette mesure va permettre de mettre en évidence l'effet filler, à savoir si l'utilisation de filler en addition du ciment permet d'améliorer la compacité quelle que soit

sa nature ou sa quantité. La Figure 4-17 permet de comparer les compacités maximales obtenues sur les différents mélanges incorporant 25% et 35% de filler en masse de C1. Le calcul de cette compacité à partir du ratio de vides déterminé expérimentalement (Annexe A.4.3) a été explicité au Chapitre 3, §3.5.1.

Il peut être observé que:

- l'ajout de filler, à 25% et 35% en masse de ciment, améliore toujours la compacité par rapport au ciment seul;
- l'augmentation du dosage en filler de 25% à 35% n'a pas le même effet en fonction du filler, pour LF1, LF2, LF5 elle entraîne une compacité plus élevée, alors que pour les deux autres fillers elle n'a pas d'effet significatif sur la compacité.

On peut donc voir à travers ces premiers essais faisant intervenir une augmentation du dosage en filler qu'un ajout de filler jusqu'à 35% en masse permet d'améliorer la compacité du ciment en suspension et ainsi de réduire le volume de vide dans la pâte ce qui correspond bien aux observations réalisées par plusieurs autres auteurs (Chapitre 1, §1.5.2.2) qui montrent l'effet bénéfique des fillers sur l'arrangement granulaire. On peut par contre noter que la meilleure compacité atteinte dépend également du dosage et de la nature du filler. En effet pour 25% le filler LF4 permet d'obtenir les meilleures compacités alors que pour un dosage de 35% le filler LF1 est celui qui assure le meilleur arrangement granulaire.

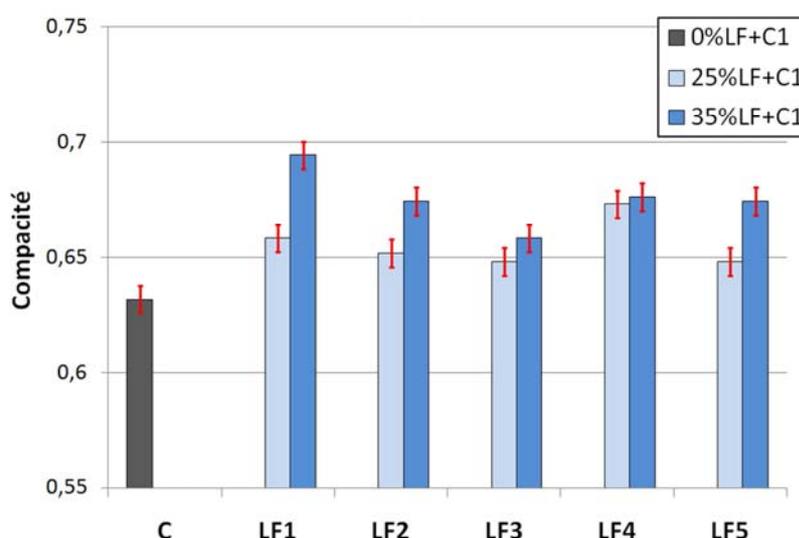


Figure 4-17: compacités maximales mesurées sur suspensions cimentaires (ciment C1)

4.5.1.2 INCIDENCE DE LA NATURE DU CIMENT SUR L'ARRANGEMENT GRANULAIRE

Nous venons de voir que l'utilisation du filler en addition du CEM I permet d'améliorer la compacité de la pâte. Les mêmes essais ont donc été effectués avec le CEM III qui est, en termes de granulométrie et de surface spécifique, relativement proche du CEM I (Chapitre 2, §2.3). Pour un dosage en filler de 25%, il peut être observé que:

- la nature du ciment n'a pas d'influence sur la compacité pour les fillers LF1, LF2, LF3 et LF5;
- l'association du ciment C3 avec le filler LF4 entraîne une diminution significative de la compacité; la forme irrégulière de ce filler (cf. Chapitre 3, §3.1.3) associée à la forme plus irrégulière du laitier par comparaison au clinker (le CEM III présente un facteur de forme de 0,73 et un rapport de forme de 0,71 contre respectivement 0,77 et 0,72 pour le CEM I) peut expliquer cette observation.

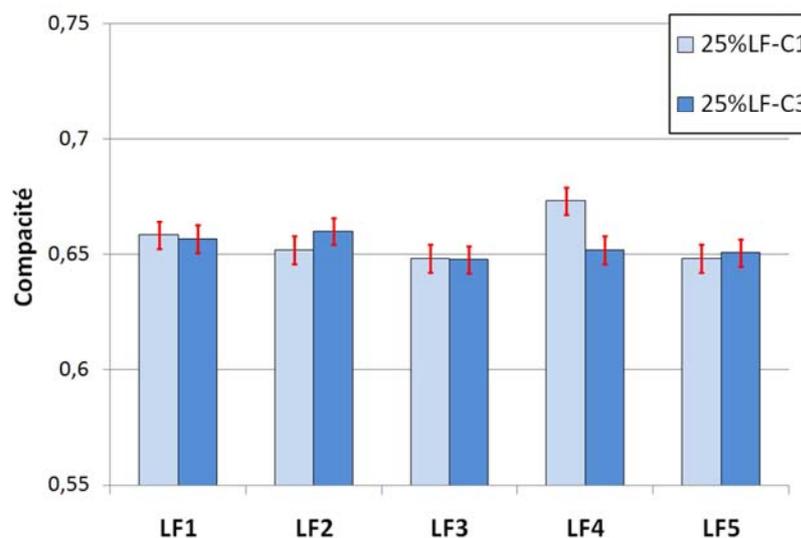


Figure 4-18: compacités maximales mesurées sur suspensions cimentaires (ciment C1-C3)

4.5.2 UTILISATION DE LA COMPACTITE COMME REFERENTIEL

Si la mesure de la compacité permet de mesurer la quantité d'eau nécessaire pour combler les vides entre les grains d'une suspension, en intégrant à la fois la nature des poudres et les adjuvants chimiques, elle ne conduit pas à des compositions pouvant être associées à un squelette granulaire dans l'optique de formuler des bétons autoplaçants. En effet nous avons ici l'image de grains au contact les uns des autres (Figure 4-19a).

Plusieurs auteurs [Brouwers, 2005], [Esping, 2007], [Wong, 2008] et [Hunger, 2009] montrent qu'il est nécessaire, pour permettre l'écoulement de la suspension, que les particules soient entourées d'une pellicule d'eau suffisante pour annuler les frottements intergranulaires et réduire les interactions dues aux charges (Figure 4-19b).

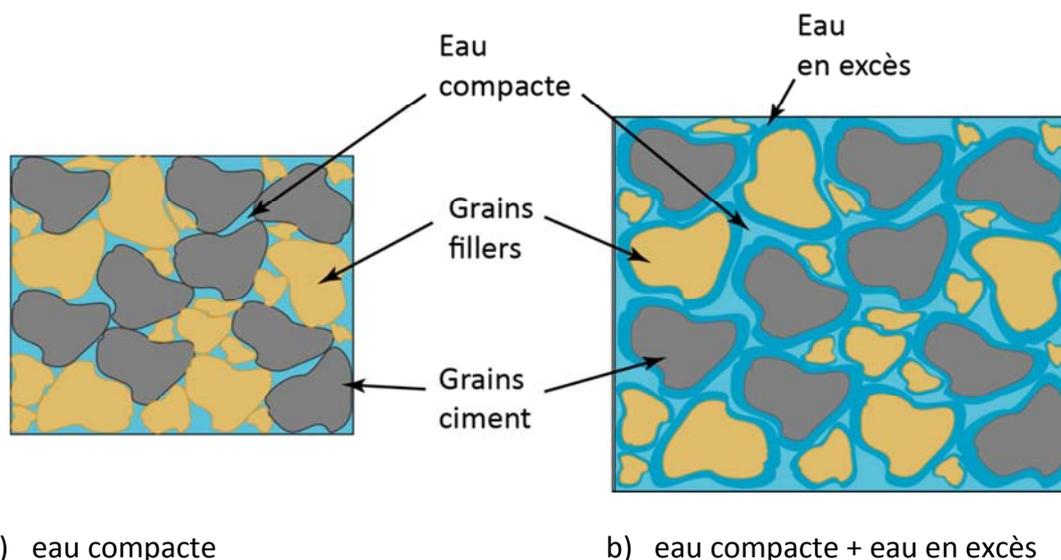


Figure 4-19: représentation des volumes d'eau (à taille de particules identique le volume de b) est plus important)

La question qui se pose ici est de savoir quelle définition donner à cette épaisseur d'eau en excès. Si elle peut être définie par un volume d'eau réparti sur une surface cumulée de poudre, c'est bien cette surface qui représente la plus grande variable.

Brouwers *et al* [Brouwers, 2005] considèrent la surface spécifique Blaine, Esping [Esping, 2007] la surface spécifique BET mais mesurée avec des molécules d'eau, Wong *et al* [Wong, 2005] combinent la surface Blaine pour le ciment avec une surface calculée à partir des distributions pour l'addition et enfin Hunger *et al* [Hunger, 2009] utilisent la surface spécifique calculée à partir de la distribution mais en prenant en compte la morphologie des particules.

Si l'ensemble de ces études conduisent effectivement à déterminer une épaisseur pouvant être reliée à l'écoulement des suspensions, elles comportent des biais qui limitent leur utilisation pour une large gamme de matériaux.

La considération de la surface spécifique Blaine est judicieuse aussi longtemps qu'aucun adjuvant chimique n'est utilisé. En effet nous avons montré dans le paragraphe 4.2.2.2

qu'aussitôt qu'un adjuvant chimique est utilisé, la Blaine ne permettait plus d'expliquer l'ensemble des comportements. Alors que la surface spécifique BET est le choix le plus judicieux dans l'application des suspensions avec adjuvant, la technique mise en place par Esping (BET_{H_2O}) présente les inconvénients de durée de l'essai (plusieurs jours) et l'impossibilité de l'appliquer à un matériau réactif comme le ciment.

Fort de ces observations, l'utilisation de la technique BET à l'azote pour déterminer la surface spécifique (cf. Chapitre 2, §2.2.3.5) nous paraît être pertinente pour approcher la surface des poudres. La surface totale est ensuite déterminée en prenant en compte le dosage massique de chacun des constituants.

4.5.2.1 CALCUL DE L'ÉPAISSEUR D'EAU EN EXCÈS D'UNE SUSPENSION

La quantité d'eau supplémentaire conduisant à la formulation de suspensions dont les propriétés d'écoulement sont maîtrisées en fonction des propriétés des constituants est déterminée en considérant que le volume d'eau totale de ces suspensions est la somme :

- du volume d'eau compacte (V_{EC}) correspondant au volume d'eau permettant de remplir les vides entre les particules solides à compacité maximale;
- du volume d'eau en excès (V_{EX}) qui permet la fluidification de la suspension (Figure 4-20).

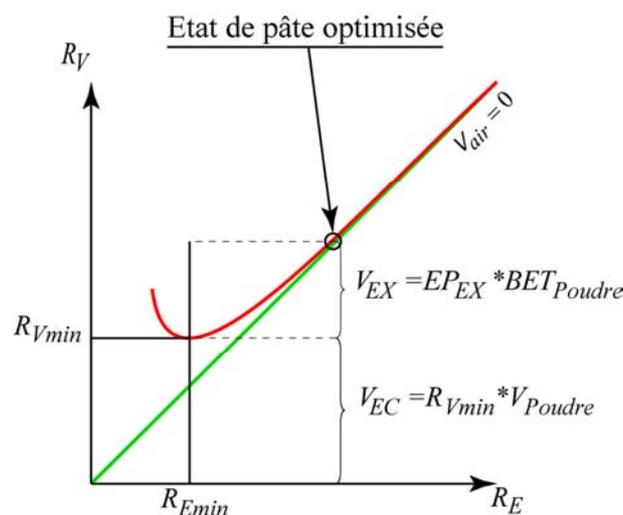


Figure 4-20: définition des volumes d'eau de la pâte sur la base de la compacité humide

Le volume d'eau compacte est clairement défini à partir des mesures des volumes de vides dans la structure de la suspension (Eq. 4-5):

$$V_{EC} = V_{poudre} * R_{Vmin} \quad \text{Eq. (4-5)}$$

Où R_{Vmin} est le ratio minimum des vides à la compacité maximale ($R_V = \frac{\text{Volume vide}}{\text{Volume solide}}$)

On peut alors en déduire le volume d'eau en excès (Eq. 4-6):

$$V_{EX} = V_{Eau\ totale} - V_{EC} \quad \text{Eq. (4-6)}$$

Où $V_{eau\ total}$ est le volume de liquide dans la suspension (eau+phase liquide du superplastifiant);

En écrivant que le volume d'eau en excès peut être exprimé en fonction d'une épaisseur d'eau en excès EP_{EX} et de la surface de poudre (Eq. 4-7), il est possible de déterminer l'épaisseur d'eau en excès qui enrobe les particules de poudre (Eq. 4-9):

$$V_{EX} = EP_{EX} * S_{Poudre} \quad \text{Eq. (4-7)}$$

Où S_{poudre} est la surface combinée des poudres (ciment+filler) (Eq. 4-8):

$$S_{Poudre} = M_{filler} * S_{S,BET,filler} + M_{ciment} * S_{S,BET,ciment} \quad (cm^2) \quad \text{Eq. (4-8)}$$

Donc:

$$EP_{EX} = \frac{V_{Eau\ totale} - (R_{Vmin} * V_{poudre})}{S_{Poudre}} \quad \text{Eq. (4-9)}$$

Il est important de noter ici que la nature du filler est prise en compte puisque une épaisseur donnée d'eau en excès traduit, en fonction de l'arrangement des grains commandé par leurs propriétés, un volume d'eau en excès qui diffère selon le filler utilisé. Ainsi pour les mêmes paramètres F/C et $Sp/(F+C)$, les compositions des suspensions diffèrent avec la nature du filler à épaisseur d'eau fixée. Cela est illustré dans le Tableau 4-26, qui montre que si des fillers entraînent une meilleure compacité (c'est-à-dire un ratio des vides R_{Vmin} faible, exemple de LF1 et LF4) et limitent ainsi le volume d'eau compacte (V_{EC}), une grande surface

spécifique BET (LF1) peut entraîner, à même épaisseur d'eau en excès (EP_{EX}), une quantité d'eau totale plus importante qu'un filler conférant une compacité maximale moins bonne mais avec une surface moindre (exemple de LF3 et LF5).

Tableau 4-26: illustration de l'influence de l'arrangement granulaire et de la surface spécifique sur la formulation des suspensions cimentaires

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Ciment (g)	1350	1350	1350	1350	1350
Filler (F/C=0,25) (g)	338	338	338	338	338
Sp (Sp/(C+F)=0,01) (g)	17	17	17	17	17
R_{Vmin}	0,519	0,534	0,543	0,485	0,543
$S_{S, BET \text{ filler}} (cm^2/g)$	26400	16500	10800	11000	15000
$EP_{EX} (\mu m)$	0,065	0,065	0,065	0,065	0,065
$V_{EC} (ml)$	290	299	304	271	304
$V_{EX} (ml)$	161	139	126	127	136
$V_{ET} (ml)$	451	437	430	398	439

Dans cette approche, on part donc d'un référentiel qui est l'eau compacte déterminée à partir de l'état de la suspension à la compacité maximale; l'eau en excès ainsi que l'épaisseur d'eau en excès peuvent alors être déterminées pour toute suspension à paramètres F/C et Sp/(C+F) fixés.

4.5.2.2 RELATION ENTRE L'ÉPAISSEUR D'EAU EN EXCES ET L'ÉCOULEMENT

Faisant suite aux travaux d'introduction de la méthode de mesure de la compacité maximale, Wong *et al* [Wong, 2008] ont travaillé à introduire le concept d'épaisseur d'eau en excès en relation avec les propriétés d'écoulement des suspensions cimentaires.

Si l'on reprend le graphique dans lequel ils présentent la viscosité apparente en fonction de l'épaisseur d'eau en excès (Figure 4-21), ils font apparaître une épaisseur critique au-delà de laquelle ils considèrent que les propriétés d'écoulement des différents mélanges sont homogènes. Ils fixent ainsi une épaisseur minimale de $0,05\mu m$ nécessaire pour avoir un écoulement identique quelles que soient les propriétés des poudres.

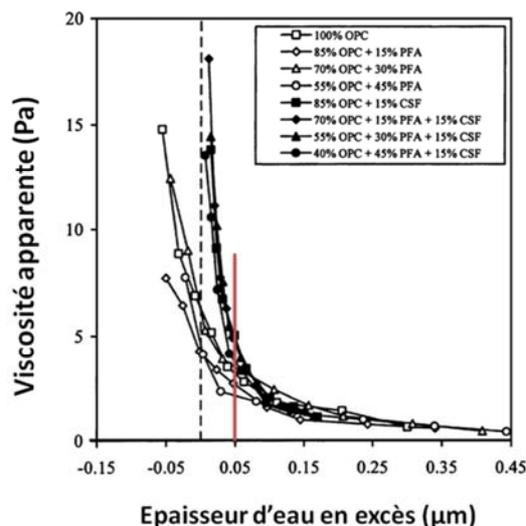


Figure 4-21: homogénéisation des viscosités en fonction de l'épaisseur d'eau en excès d'après Wong et al [Wong, 2008]

Nous allons maintenant adopter la même approche en ajustant selon le calcul présenté en 4.5.2.1 afin de voir si nous pouvons identifier une valeur de l'épaisseur d'eau pour laquelle les propriétés rhéologique des suspensions fluides et homogènes deviennent similaires.

4.5.2.3 APPLICATION ET ANALYSE

Les mesures des évolutions des propriétés d'écoulement des suspensions ont été réalisées sur les trois compositions étudiées du point de vue de la compacité maximale (cf. §4.5.1):

a) Choix du paramètre d'écoulement à considérer

L'étude réalisée par El Barrak *et al* [El Barrak, 2009] montre que dans le cadre des suspensions cimentaires, la propriété majoritairement influencée par un changement dans la quantité d'eau est la viscosité. En effet, les auteurs montrent que les seuils des suspensions sont contrôlés essentiellement par l'action du superplastifiant qui, en assurant la défloculation des particules, baisse les seuils. Dans notre cas, la quantité de superplastifiant fixée dans chacun des mélanges 8 et 14 étudiés initialement apparaît suffisante puisque les seuils correspondants sont faibles (Tableau 4-22, Tableau 4-23). D'ailleurs, la variation de l'eau en excès (ou de l'épaisseur d'eau en excès) entraîne de faibles variations du seuil (Figure 4-22).

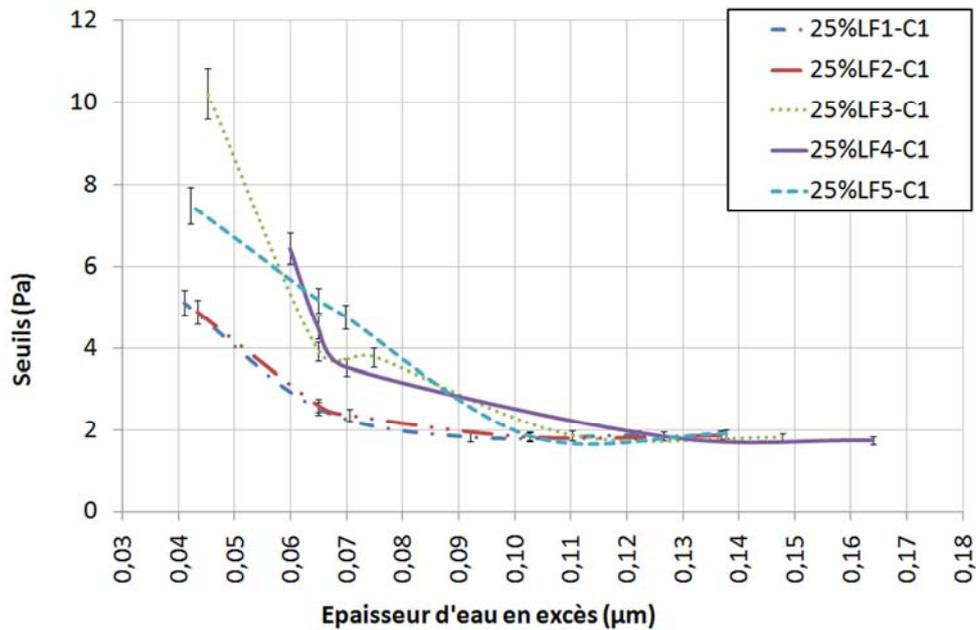


Figure 4-22: évolution des seuils en fonction de l'épaisseur d'eau en excès pour 25% de filler et C1

Par conséquent, c'est l'évolution des viscosités qui sera appréciée en fonction de l'épaisseur d'eau en excès.

Pour l'ensemble des analyses précédentes, deux gradients de vitesse ont été considérés à cause du changement de classement, en fonction de la nature du filler, avec la vitesse de cisaillement. L'intérêt portait alors sur les corrélations avec les propriétés des fillers et justifiait donc l'utilisation des résultats aux deux gradients de vitesse. Ici, nous allons nous intéresser à l'évolution des viscosités en fonction de la quantité d'eau, de ce fait l'étude va se focaliser sur les viscosités à faible gradient ($5s^{-1}$) qui sont plus porteuses d'information du fait de leur plus grandes variations à même épaisseur d'eau en excès en fonction de la nature du filler (Figure 4-23).

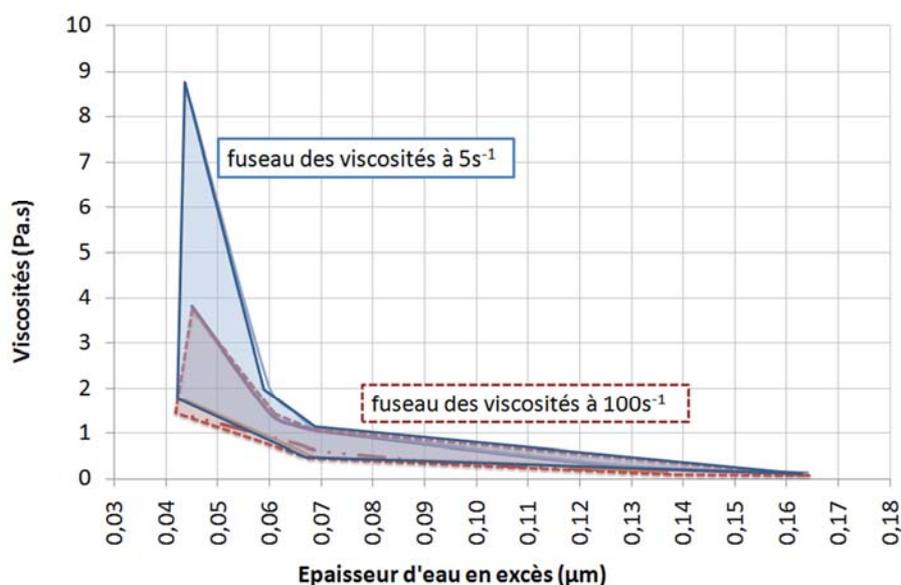


Figure 4-23: comparaison des fuseaux pour deux gradients de vitesse (mélanges avec 25% de filler et C1)

b) 25% filler + C1

Dans un premier temps les mélanges contenant 25% de filler avec le ciment CEM I et 1% de superplastifiant sont étudiés.

L'évolution des viscosités pour un gradient de 5 s^{-1} est présentée sur la Figure 4-24. Il peut clairement être observé une variation significative des viscosités en fonction de l'épaisseur d'eau

Une augmentation de l'épaisseur permet d'abaisser et d'homogénéiser les viscosités mesurées. Ainsi, la prise en compte de la nature du filler et implicitement de ses propriétés dans l'arrangement en suspension avec le ciment permet de contrôler et de rapprocher les propriétés d'écoulement des suspensions.

Il est à noter, comme on l'avait déjà remarqué sur la Figure 4-15, que le filler LF4 se démarque des autres tant que l'épaisseur d'eau n'atteint pas $0,12 \mu\text{m}$. Des essais d'observation de la stabilité des suspensions (sédimentation des particules) montrent, que pour une épaisseur d'eau supérieure à $0,08 \mu\text{m}$, l'ensemble des mélanges est sédimentant.

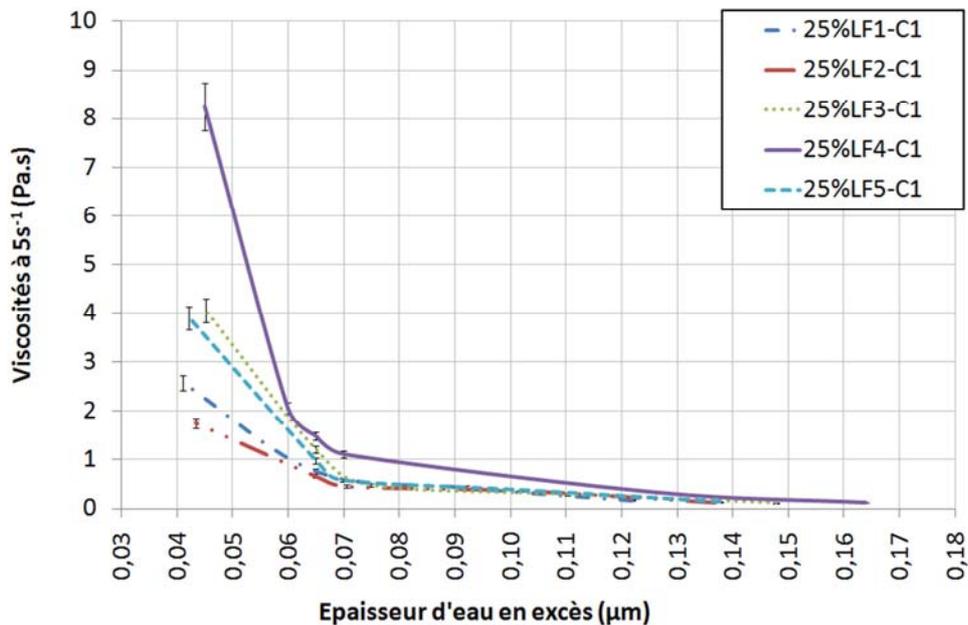


Figure 4-24: évolution des viscosités à $5s^{-1}$ en fonction de l'épaisseur d'eau en excès pour 25% de filler et C1

c) 35% filler + C1

Les mêmes mesures de l'évolution des viscosités en fonction de l'épaisseur d'eau en excès ont été réalisées sur des suspensions contenant 35% de filler en masse de ciment CEM I et 1% de superplastifiant (Figure 4-25). Sur la même figure, les évolutions précédentes (25%filler+C1) sont également représentées. Nous pouvons voir que dans la gamme des épaisseurs considérées, l'augmentation du dosage en filler de 25% à 35% ne modifie pas l'évolution des propriétés d'écoulement des suspensions qui s'insèrent parfaitement dans le fuseau représenté.

A ce stade, on peut considérer que pour un ciment donné, l'approche permet d'intégrer la quantité de filler dans l'uniformisation des propriétés d'écoulement. Qu'en est-il lorsqu'on modifie la nature du ciment?

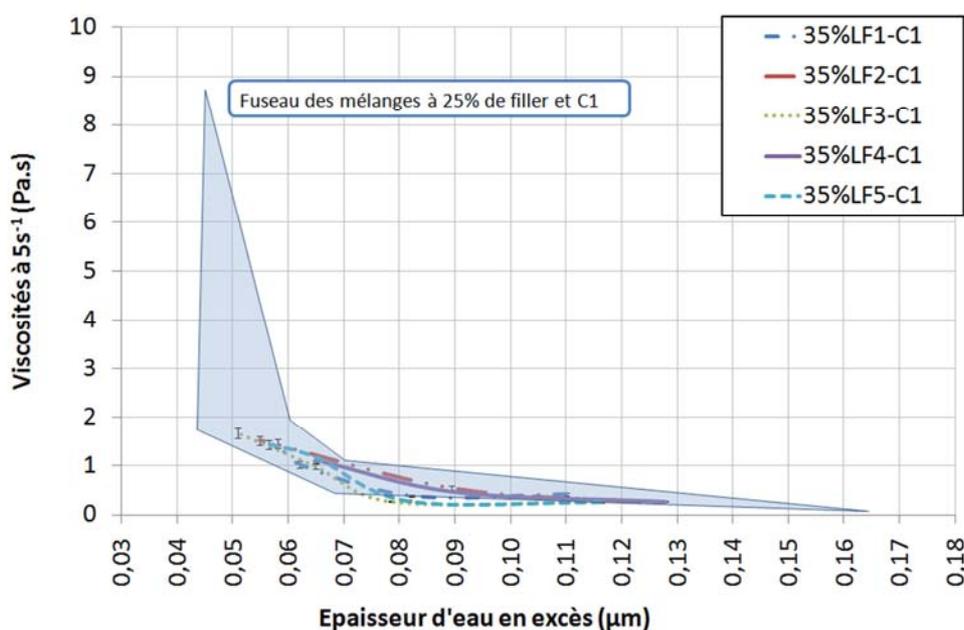


Figure 4-25: évolution des viscosités à $5s^{-1}$ en fonction de l'épaisseur d'eau en excès pour 35% de filler et C1

d) 25% filler + C3

Les derniers mélanges considérés sont composés par 25% de filler en addition du ciment CEM III avec toujours 1% de superplastifiant.

Nous pouvons voir ici que si la nature du ciment n'avait pas un effet marqué sur la compacité maximale des mélanges cimentaires (cf. §4.5.1.2), elle influe fortement sur les propriétés d'écoulement des suspensions en fonction de l'épaisseur d'eau en excès. En effet, même si les mélanges réalisés avec le CEM III suivent une évolution similaire à ceux contenant le CEM I, les viscosités sont toujours inférieures quel que soit le filler (Figure 4-26).

Le laitier favorise donc l'écoulement pour des épaisseurs d'eau en excès données. L'approche permet ici de mettre en évidence une différence de comportement à l'écoulement des mélanges, induite par la présence d'un composé supplémentaire, ce qui confirme les conclusions de Wong *et al* [Wong, 2008].

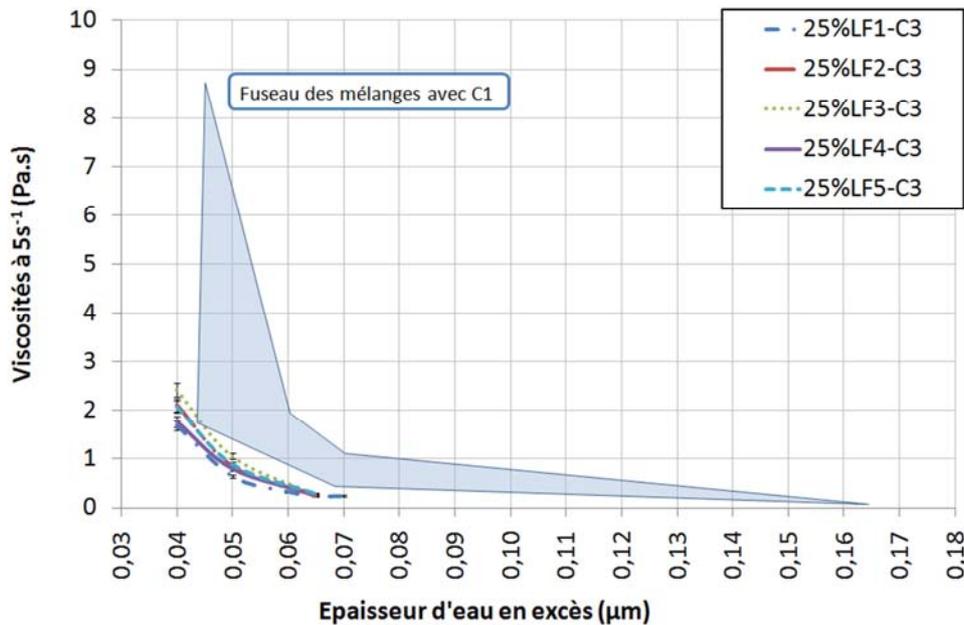


Figure 4-26: évolution des viscosités à $5s^{-1}$ en fonction de l'épaisseur d'eau en excès pour 25% de filler et C3

4.6 BILAN

Lors de la mise en suspension d'un filler dans l'eau (cf. §4.2.2.1), l'écoulement pouvait être relié aux propriétés mesurées à l'état sec telles que les écoulements de la poudre (indice de Carr, ffc), elles-mêmes reliées à l'arrangement granulaire sec (surface spécifique Blaine). Il était alors facile d'établir un classement, une poudre dite plus fine sur la base de la distribution (passant à 5 µm, d_{10}) et de la surface spécifique Blaine entraînait une difficulté d'écoulement due à la cohésion de la poudre composée essentiellement de particules fines <125µm.

L'utilisation d'un superplastifiant, indispensable pour la formulation d'un BAP, modifie ces observations. En effet l'efficacité du superplastifiant va être dépendante des propriétés de composition et de charges des fillers. La surface réelle des particules de poudre mesurée par la technique BET est mieux approchée pour décrire, avec les charges de surface, l'interaction poudre/adjuvant.

Si maintenant on insère les fillers dans un squelette granulaire de ciment, les classements des écoulements observés sur suspensions de fillers seul ou avec superplastifiant ne sont pas

conservés. En effet, un filler comme le filler LF1 (utilisé à 35% en masse de ciment) va pouvoir s'insérer dans le squelette granulaire du ciment et ainsi réduire le seuil et les viscosités de la suspension en deçà des valeurs mesurées avec un autre filler qui pourtant avait un meilleur écoulement sans ciment. C'est donc ici qu'intervient positivement l'effet filler qui est plus marqué si le filler est fin. Mais cet effet va dépendre du dosage en filler utilisé.

L'écoulement des matrices cimentaires est aussi influencé par les paramètres de formulation (dosage en filler, teneur en eau, présence de superplastifiant) ainsi que par les propriétés physico-chimiques des constituants. Face à ce grand nombre de variables conduisant à des comportements contradictoires, il était nécessaire de déterminer une méthode de prise en compte indirecte de ces phénomènes qui soit simple et complète.

Ainsi, les propriétés des suspensions ont été étudiées à travers la relation entre l'écoulement et l'épaisseur d'une pellicule d'eau entourant les particules. Cette couche d'eau en excès peut être calculée pour toute suspension à ratios massiques connus filler/ciment, superplastifiant/(ciment+filler) partant de la connaissance de la compacité maximale de la suspension. Il est montré qu'indépendamment de la nature et du dosage en filler, il est possible d'harmoniser les viscosités en augmentant l'épaisseur de la couche d'eau en excès. Il faut par contre faire attention à la nature du ciment qui, si elle n'influe pas sur la compacité des mélanges dans le contexte expérimental, entraîne des variations dans les propriétés d'écoulement.

Dans le chapitre suivant, nous allons donc voir comment l'homogénéisation de l'écoulement des pâtes de ciment + filler peut être exploitée pour que, en association avec un squelette granulaire, un BAP puisse être formulé.

CHAPITRE 5. NATURE DU FILLER ET FAISABILITE AUTOPLAÇANTE

Ce chapitre traite de l'incorporation des fillers calcaires dans le béton afin de tester la faisabilité autoplaçante. L'approche de conception du béton repose sur l'association entre un squelette granulaire (gravillon+sable) humide et une pâte dont l'arrangement granulaire est caractérisé selon la méthode décrite au chapitre précédent et qui a l'avantage d'intégrer directement les propriétés des constituants (filler, ciment, eau, superplastifiant) et leurs interactions implicites.

Le chapitre est décomposé comme suit:

- *présentation du principe de formulation et test de la faisabilité de l'approche;*
- *analyse des résultats pour ajuster les critères à retenir sur chacune des deux phases (pâte et granulats);*
- *validation de l'approche de formulation afin de montrer la faisabilité autoplaçante quels que soient la nature et le dosage du filler et du ciment notamment.*

5.1 OBJECTIFS

Comme nous l'avons vu dans les études de cas au Chapitre 1, l'incorporation d'un filler dont les propriétés et les interactions avec les autres constituants ne sont pas parfaitement connues et maîtrisées peut conduire à l'apparition de désordres importants (bullage, reprise de fluidité, perte de stabilité). A partir de l'analyse bibliographique et des essais réalisés sur les fillers aux différentes échelles (poudres, suspensions), nous avons mis en évidence l'importance de certaines propriétés que sont la finesse (d_{10} , passant à $5\mu\text{m}$), la surface spécifique (BET) et les charges de surfaces qui dépendent logiquement de la nature de la roche (composition minéralogique, présence d'impuretés) et du mode de production du filler (finesse de broyage). Nous avons montré qu'il est difficile d'utiliser uniquement ces propriétés comme indicateurs permettant d'anticiper les propriétés d'écoulement des suspensions cimentaires. Ainsi, nous avons mis en place à partir de la littérature un essai de mesure de la compacité humide d'une suspension qui sert de référentiel pour ajuster le volume d'eau en excès de la suspension et ainsi contrôler ses propriétés d'écoulement. Ce volume d'eau peut être traduit en une épaisseur d'eau en excès entourant chaque particule solide en utilisant leurs surfaces spécifiques BET. Il est ainsi possible de prendre en compte les propriétés des filler en vue de la formulation de suspensions cimentaires. Il s'agit maintenant d'utiliser cette méthode à l'échelle du béton, pour essayer de répondre à la question posée au départ. Est-il possible d'incorporer n'importe quel filler dans une formulation de béton pour atteindre les propriétés autoplaçantes?

L'étude à l'échelle des bétons va se composer de trois parties qui sont:

- la présentation de la manière de concevoir et de caractériser le BAP en tant qu'association de phases et les résultats obtenus aux états frais et durci (cf. §5.2);
- l'analyse des compositions obtenues et la proposition de critères de formulations (cf. §5.3 et 5.4);
- la validation de ces critères avec de nouveaux matériaux (cf. §5.5).

5.2 ASSOCIATION DES PHASES : MISE EN EVIDENCE DES PARAMETRES PERTINENTS POUR LA FORMULATION DES BETONS AUTOPLAÇANTS

5.2.1 PRINCIPE

Les résultats et les analyses faites au Chapitre 4 ont orienté la caractérisation des suspensions cimentaires à l'échelle de la pâte vers la maîtrise de leur écoulement à travers la prise en compte de l'arrangement granulaire du ciment et du filler en suspension. Nous allons donc utiliser cette méthode et adopter une approche diphasique qui consiste à associer une pâte à l'écoulement maîtrisé avec un squelette granulaire dont certaines propriétés doivent être connues pour permettre l'association.

On peut donc poser classiquement qu'un volume de béton est la somme d'un volume de pâte, de granulats humides et de vides (Eq. 5-1).

$$V_{\text{béton}} = V_{\text{pâte}} + V_{\text{squelette granulaire}} + V_{\text{vides}} \quad \text{Eq. (5-1)}$$

Où le volume de pâte est composé de ciment, de filler, de superplastifiant et d'eau. Le volume du squelette granulaire est composé de granulats associés à une quantité d'eau à même de satisfaire leur demande en eau. La Figure 5-1 recense les précisions à apporter sur chacune des phases pour viser la composition BAP.

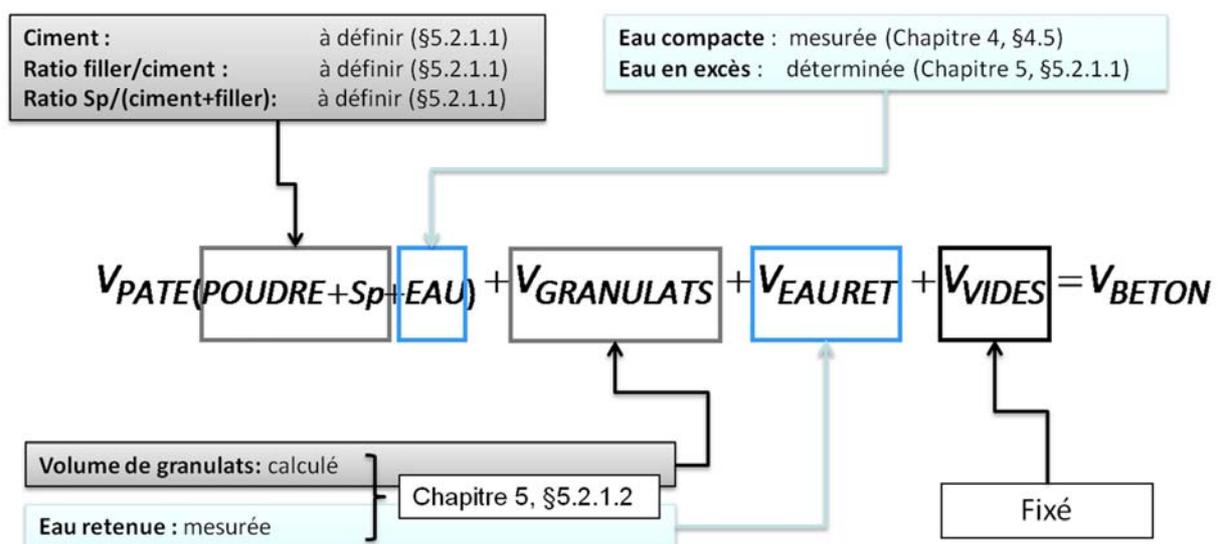


Figure 5-1 : diagramme de formulation des BAP

5.2.2 DEFINITION DE LA COMPOSITION DE LA PATE

L'optimisation de la pâte de ciment en vue de la formulation d'un béton est essentielle sachant que les propriétés d'écoulement du béton sont largement dictées par les propriétés de celle-ci [Legrand, 1971], [Helmuth, 1980], [Tattersall, 1983], [Skarendahl, 2000], [Pedersen, 2003].

Nous avons vu dans le Chapitre 4 que les viscosités des pâtes cimentaires devenaient similaires avec l'augmentation de l'épaisseur d'eau en excès et cela indépendamment de la nature du filler. De plus, les fuseaux de viscosités étaient identiques quel que soit le dosage en filler (25% et 35% en masse de ciment) lorsque les suspensions incorporent le ciment CEM I. L'utilisation d'un ciment différent (CEM III) a conduit à un fuseau de plus faibles viscosités que celui observé avec le CEM I pour les mêmes compositions.

Ainsi, l'idée la plus séduisante découlant de ces observations est de définir à ce stade, pour un ciment donné, des pâtes avec une épaisseur d'eau en excès EP_{EX} fixée quel que soit le filler et son dosage dans le mélange. La valeur fixée EP_{EX} pour chaque ciment résulte d'un compromis entre l'homogénéisation des viscosités et l'absence de sédimentation dans les pâtes :

- pour le CEM I, $EP_{EX}=0,065\mu\text{m}$;
- pour le CEM III, $EP_{EX}=0,050\mu\text{m}$.

Il est alors possible, en fixant un dosage en ciment par m^3 de béton, de formuler les pâtes de ciment à rapport Filler/Ciment (F/C) et Superplastifiant/(Ciment+Filler) (SP/(C+F)) définis en utilisant l'équation 5-2 déjà introduite au Chapitre 4.

$$V_{Eau\ totale} = V_{EC} + V_{EX} = (R_{Vmin} * V_{poudre}) + (EP_{EX} * S_{S, BET, poudre}) \quad \text{Eq. (5- 2)}$$

Le volume d'eau compacte V_{EC} résulte de la connaissance du ratio de vide déterminé à la compacité maximale de la suspension, et le volume d'eau en excès est défini à partir de l'épaisseur EP_{EX} fixée et de la surface de poudre (ciment+filler) obtenue à partir des surfaces spécifiques BET de chaque nature de poudre. Les Tableau 5-1 à 5-3 présentent les compositions de pâtes obtenues avec un dosage en ciment de 350 kg/m^3 de béton.

Nous pouvons voir que les volumes d'eau totaux sont composés inégalement par l'eau compacte et l'eau en excès (respectivement environ 2/3 pour 1/3). Ils sont à la fois influencés par la compacité de la pâte et la surface spécifique du filler. De ce fait, le filler LF1 qui a une grande surface spécifique BET (26400 cm²/g) et qui devrait pour cela engendrer une demande en eau beaucoup plus importante surtout à fort dosage (composition avec 35% de filler, Tableau 5-2), ne demande en réalité pas plus d'eau qu'un filler à faible surface spécifique comme LF3 (10800 cm²/g). Cela peut être expliqué par la plus grande compacité engendrée par le filler LF1.

Rappelons que le volume d'eau totale prend en compte l'eau du superplastifiant.

Tableau 5-1: composition des pâtes de ciment à 25% de filler + C1 (m³ de béton)

25%LF+C1		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Ciment (kg/m ³)		350	350	350	350	350
Filler (F/C=0,25) (kg/m ³)		87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
Superplastifiant (Sp/(C+F)=0,01) (kg/m ³)		4,38	4,38	4,38	4,38	4,38
Eau (L/m ³)	V _{EC}	75	78	79	71	79
	V _{EX}	42	36	33	33	35
	V _{ET}	117	114	112	104	114
Volume de pâte (L/m ³)		263	260	257	249	260

Tableau 5-2: composition des pâtes de ciment à 35% de filler + C1 (m³ de béton)

35%LF+C1		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
Ciment (kg/m ³)		350	350	350	350	350
Filler (F/C=0,35) (kg/m ³)		122,5	122,5	122,5	122,5	122,5
Superplastifiant (Sp/(C+F)=0,01) (kg/m ³)		4,73	4,73	4,73	4,73	4,73
V _{Eau total} (L/m ³)	V _{EC}	69	76	82	76	76
	V _{EX}	48	40	35	35	39
	V _{ET}	117	116	117	111	115
Volume de pâte (L/m ³)		276	275	276	270	273

Tableau 5-3: composition des pâtes de ciment à 25% de filler + C3 (m^3 de béton)

25%LF+C3	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5	
Ciment (kg/m^3)	350	350	350	350	350	
Filler (F/C=0,25) (kg/m^3)	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5	
Superplastifiant (Sp/(C+F)=0,01) (kg/m^3)	4,38	4,38	4,38	4,38	4,38	
V_{Eau total} (L/m^3)	V _{EC}	78	77	81	79	80
	V _{EX}	34	30	27	28	29
	V _{ET}	112	107	108	107	109
Volume de pâte (L/m^3)	261	256	258	256	258	

5.2.3 DEMANDE EN EAU DES GRANULATS

La connaissance de la demande en eau du squelette granulaire est importante lorsque celui-ci est associé à la pâte définie au paragraphe précédent. Cette quantité d'eau sera alors logiquement incorporée afin de ne pas modifier les propriétés d'écoulement de la pâte. Rappelons que la composition du squelette peut être définie en identifiant le rapport Gravillon/Sable qui permet d'atteindre la plus grande compacité (cf. Chapitre 2, §2.5).

L'eau retenue par les granulats a deux composantes :

- l'eau absorbée en raison de la porosité ouverte des grains, qui dépend de la nature de la roche;
- l'eau qui mouille la surface des grains en formant une pellicule d'eau adsorbée et qui dépend de la distribution granulométrique.

Une méthode de mesure de l'eau retenue utilisée récemment de manière convaincante [El Barrak, 2005], [Coutand, 2007] et inspirée des travaux de Barrioulet [Barrioulet, 1977] est maintenant décrite.

Cette mesure va être réalisée sur les deux squelettes granulaires présentés dans le Chapitre 2, §2.5.

5.2.3.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE MESURE DE L'EAU RETENUE

L'essai est réalisé par une filtration sous pression de l'eau contenue dans le squelette. On prépare un volume représentatif connu de granulats (homogénéisé à sec) et correspondant

à la composition que l'on souhaite utiliser pour le béton. Cet échantillon est alors immergé pendant 24h dans un excès d'eau de volume connu de manière à laisser l'eau pénétrer dans la porosité ouverte des grains. Durant cette période il est important de limiter l'évaporation afin de ne pas modifier les volumes considérés.

Ensuite cet échantillon est placé dans un entonnoir filtrant relié à une pompe à vide (Figure 5-2). Dès la mise en marche de la filtration sous pression on mesure, dans le temps, l'eau filtrée grâce à une burette graduée et on en déduit l'eau retenue dans le squelette.

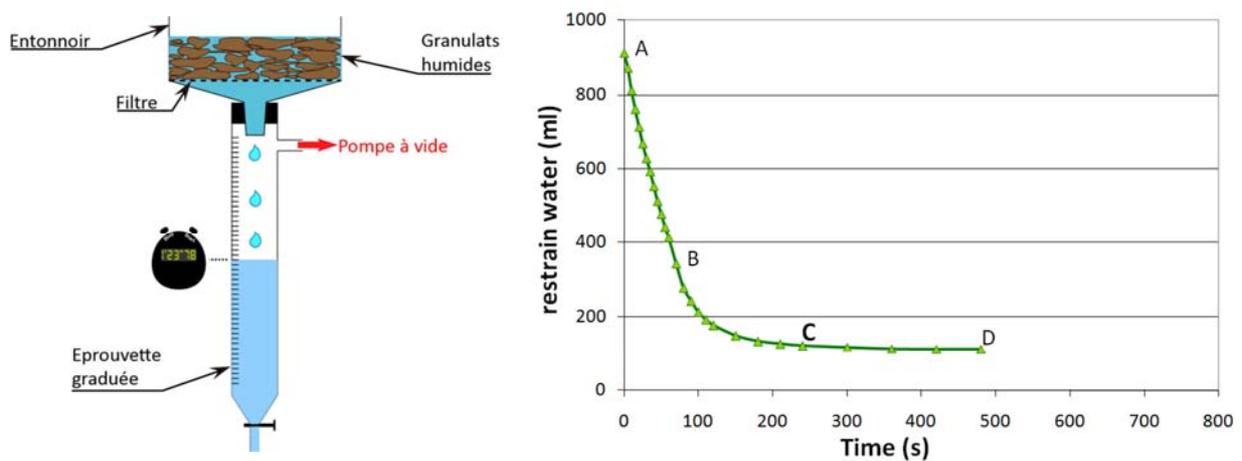
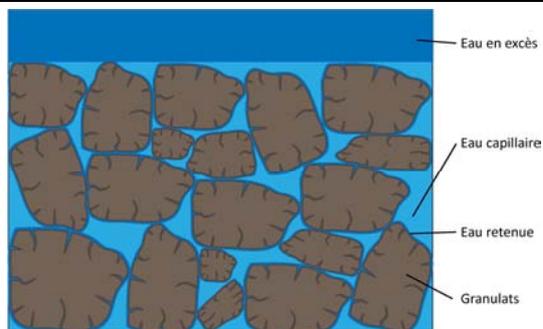
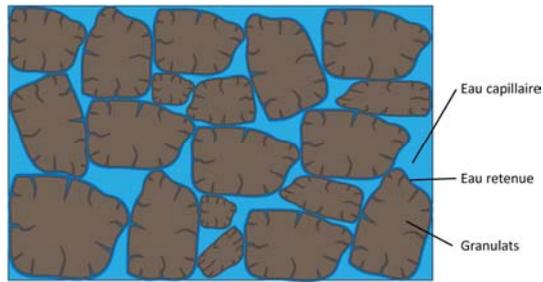


Figure 5-2: mesure de l'eau retenue par les granulats

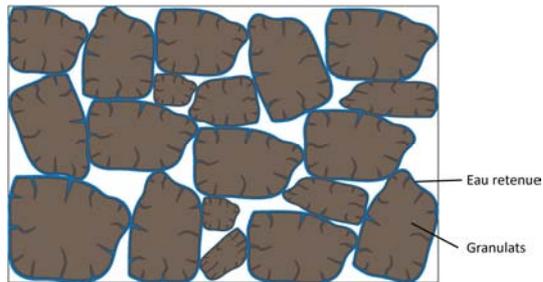
Si l'on trace la courbe de l'eau retenue en fonction du temps, on peut voir qu'elle se décompose en trois parties clairement définies par Barrioulet (Figure 5-2 et Figure 5-3).



A-B : partie linéaire correspondant à la filtration de l'eau en excès



B-C : Correspond à la destruction progressive des ménisques capillaires entre les grains



C-D : Filtration de l'eau contenue dans les pores des granulats

Figure 5-3: différents volumes d'eau en fonction du temps de filtration

Comme précisé en introduction de la méthode, les granulats utilisés pour la réalisation du béton doivent avoir non seulement leur porosité comblée d'eau mais également une pellicule d'eau adsorbée en surface. Nous avons fixé le volume d'eau retenue à un point C' situé à l'intersection des tangentes à AB et CD (Figure 5-4).

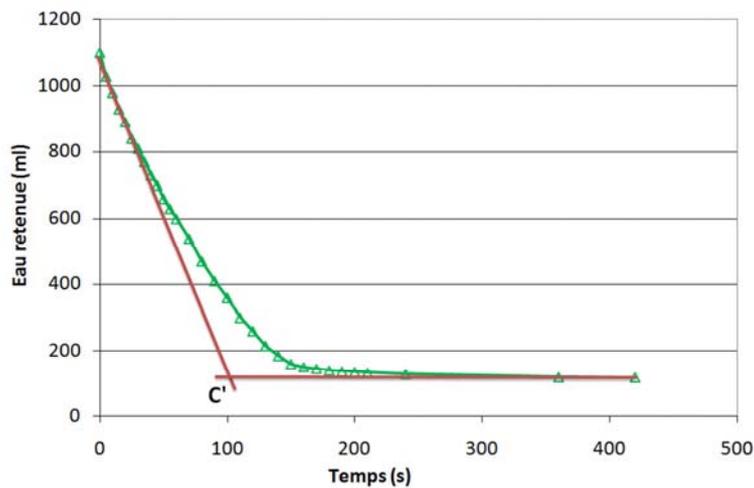


Figure 5-4: détermination du point C' correspondant à l'eau retenue

5.2.3.2 RESULTATS

L'expression du résultat est ensuite ramenée par calcul à un pourcentage d'eau retenue par volume de granulat. Dans notre cas, pour le squelette principal étudié (0-8mm, G/S=1, cf.

Chapitre 2, §2.5), nous avons obtenu une valeur de l'eau retenue de 16,2% en volume de granulats. Cette mesure est entachée d'une dispersion relativement importante. L'intervalle de confiance calculé à 95% sur la base de 5 mesures nous donne un écart à la moyenne de 0,85% (16,2% ±0,85%).

Connaissant maintenant la quantité d'eau qu'il est nécessaire d'ajouter pour mouiller les granulats, le calcul du volume de granulats peut être réalisé par (Eq. 5-3):

$$V_G + V_{ER} = 1 - (V_P + V_V) \quad \text{Eq. (5-3)}$$

Avec :

- V_G , le volume de granulat;
- V_{ER} , le volume d'eau retenue;
- V_P , le volume de pâte défini au §5.2.2;
- V_V , le volume de vide que l'on fixe dans le béton.
-

Nous pouvons voir d'après le calcul que la demande en eau des granulats est pratiquement pour moitié dans la demande en eau totale du béton (comparaison entre V_{ER} Tableau 5-4 et V_{ET} de la pâte Tableau 5-1 à 5-3).

Ce volume d'eau nécessaire pour formuler un BAP est cinq fois supérieur au volume défini par la norme NF EN 1097-6, relative à la demande en eau des granulats (Tableau 5-4).

Tableau 5-4: quantité de granulat et volumes d'eau retenue théoriques

		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
25%LF+C1	Granulat (kg/m³)	1616	1622	1628	1646	1622
	Eau Retenue (L/m³)	99	100	100	101	100
	Eau (Norme) (L/m³)	20	20	20	21	20
35%LF+C1	Granulat (kg/m³)	1585	1588	1585	1599	1591
	Eau Retenue (L/m³)	97	98	97	98	98
	Eau (Norme) (L/m³)	20	20	20	20	20
25%LF+C3	Granulat (kg/m³)	1618	1630	1626	1630	1624
	Eau Retenue (L/m³)	100	100	100	100	100
	Eau (Norme) (L/m³)	20	20	20	20	20

Les formulations théoriques complètes sont présentées en Annexes A.5.1.

5.2.4 REALISATION ET CARACTERISATION DES BETONS: PRESENTATION DES ESSAIS

L'approche présentée précédemment, et qui permet de déterminer, a priori, chaque volume constitutif d'un béton (pâte, granulats humides, vides) en connaissant les propriétés des différents matériaux sélectionnés, est construite sur la base de procédures d'essais qui émane de la littérature. Ce paragraphe présente la mise en œuvre de l'approche en développant la séquence de malaxage et le protocole de caractérisation aux états frais et durci du béton.

5.2.4.1 SEQUENCE DE MALAXAGE

La séquence de malaxage vise la dispersion des matériaux afin d'obtenir la plus grande homogénéité possible (Tableau 5-5).

Les étapes 2 et 3 sont nécessaires pour satisfaire la demande en eau des granulats secs; elles permettent d'éviter des phénomènes succion/relargage d'eau qui nuisent à l'homogénéisation du béton en créant des défauts localisés autour des granulats qui se retrouvent alors couverts d'une pellicule d'eau plutôt que de pâte.

On note que le superplastifiant a été incorporé de la même manière que lors de la confection des pâtes cimentaires (Chapitre 4, §4.3) afin d'améliorer son efficacité (étape 4 et 5).

Dans le principe d'association pâte/granulat, les épaisseurs d'eau en excès (unique pour chaque ciment, cf. §5.2.2) ont été choisies de manière à conduire à une homogénéisation des propriétés rhéologiques des suspensions. Mais, dans cette approche la valeur de viscosité des pâtes résultantes n'a pas été analysée comme étant optimisée pour la formulation d'un béton autoplaçant. De plus nous avons vu que la mesure de l'eau retenue des granulats est entachée d'une incertitude non négligeable. Donc, dans les étapes 4 et 6 de la séquence de malaxage, la quantité d'eau complémentaire à l'eau retenue par les granulats qui, théoriquement, correspond à l'eau de la pâte (eau compacte Chapitre 4, §4.5.1 + eau en excès Chapitre 4, §4.5.2), peut être ajustée afin d'obtenir un béton aux propriétés autoplaçantes (visualisation au cours du malaxage validée par un essai d'étalement). L'ajustement, existant ou non, doit permettre d'affiner la relation entre

viscosité et épaisseur d'eau en excès et de déduire des critères plus précis sur l'écoulement et donc sur la composition de la pâte.

Tableau 5-5: séquence de malaxage des bétons

Action	Temps de malaxage
1/ Les granulats étant composés de plusieurs coupures, nous avons dans un premier temps dû les homogénéiser directement dans le malaxeur.	1min
2/ Ajout du volume d'eau correspondant au volume d'eau retenue (16,2% du volume de granulats).	+1min
3/ Un temps de repos est nécessaire afin de permettre une bonne imprégnation des granulats.	+1min
4/ Ajout des fines (ciment+filler) et de 95% du complément d'eau correspondant à l'eau de la pâte. Cette eau contient également 1/3 du superplastifiant.	+1min
5/ Ajout des 2/3 de superplastifiant restant.	+1min
6/ Finalement le volume d'eau est ajusté de manière à obtenir un béton aux propriétés autoplaçantes. Entre chaque ajustement, le béton est malaxé de nouveau.	Paliers de 30s

5.2.4.2 ESSAIS A L'ETAT FRAIS

Les essais de caractérisation à l'état frais vont être présentés en accord avec la propriété qu'ils permettent de caractériser. Ensuite la séquence de réalisation de ces essais sera présentée.

a) Capacité de remplissage

La capacité de remplissage est à la fois caractérisée par un degré de remplissage (étalement, seuil) et par une vitesse de remplissage (t_{50} , temps au V-funnel et viscosité).

Etalement [NF EN 12350-8]

Le premier essai, aussi le plus simple et le plus largement pratiqué, consiste à mesurer l'étalement au cône d'Abrams.

On place en une seule fois un échantillon de béton dans un cône d'Abrams maintenu sur une plaque en acier horizontale et humidifiée (Figure 5-5). Ensuite on lève d'un geste régulier et vertical le cône et on laisse s'écouler le béton.

Le premier résultat de cet essai est exprimé par la moyenne de deux mesures du diamètre de la galette de béton obtenue. Il nous renseigne sur la déformabilité du béton.

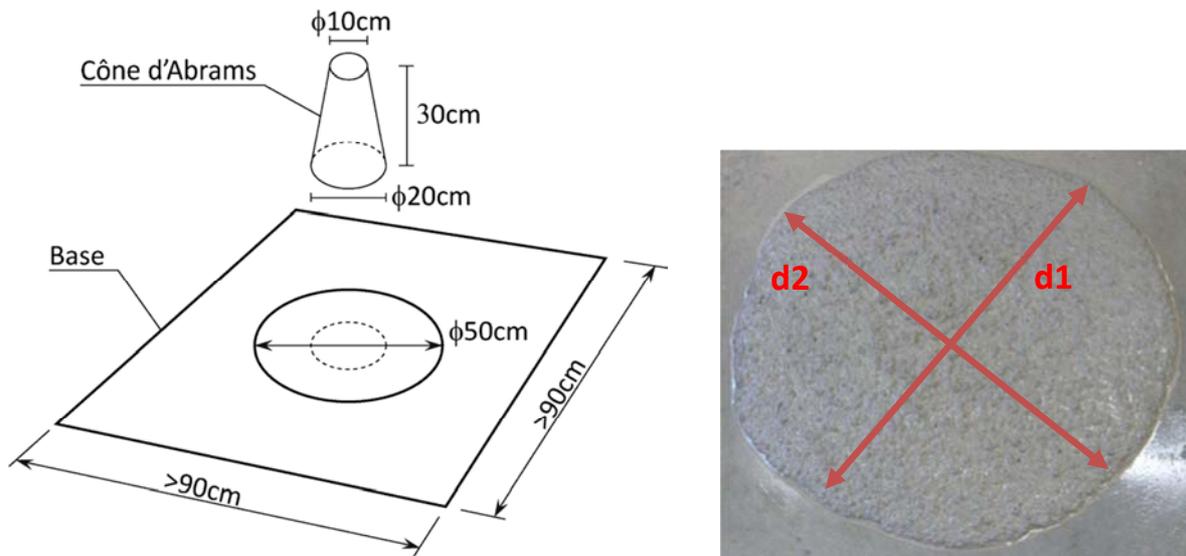


Figure 5-5: Essai d'étalement

La norme NF EN 206-9 prévoit une répartition des BAP en trois classes (Tableau 5-6).

Tableau 5-6: Classes d'étalement

Classe	Etalement en mm
SF1	550 à 650
SF2	660 à 750
SF3	760 à 850

Cet essai est complété par la mesure du temps mis par l'étalement pour atteindre un diamètre de 50cm, et qui nous renseigne sur la vitesse de mobilité du béton. Deux classes sont définies (Tableau 5-7).

Tableau 5-7: classes de viscosité apparente - t_{50}

Classe	T_{50} en s
VS1	< 2,0
VS2	≥ 2,0

V-funnel [NF EN 12350-9]

L'essai d'écoulement au V-funnel (Figure 5-6) mesure le temps d'écoulement d'un échantillon de béton à travers un entonnoir de dimension spécifiée. Des classes de viscosité des BAP sont définies (Tableau 5-8).

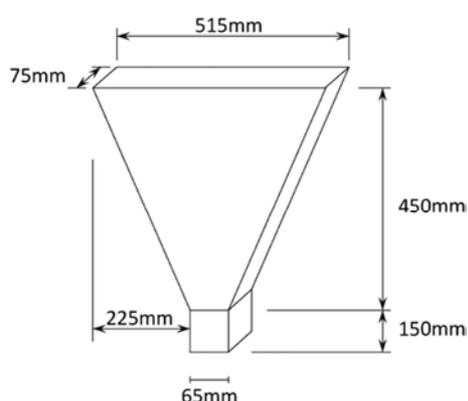


Figure 5-6: V-funnel

Tableau 5-8: classes de viscosité apparente - V-funnel

Classe	Temps en s
SF1	< 9,0
SF2	9,0 à 25,0

Essais rhéologiques

En plus de ces essais d'ouvrabilité, une mesure des propriétés rhéologiques a été réalisée en utilisant un rhéomètre à béton RHEOCAD. La mesure est faite au moyen d'un mobile hélicoïdal (Figure 5-7a) qui permet un maintien de la stabilité de la suspension au cours des mesures.

Comme pour les essais sur pâtes, la procédure de cisaillement est découpée en trois parties (Figure 5-7b) :

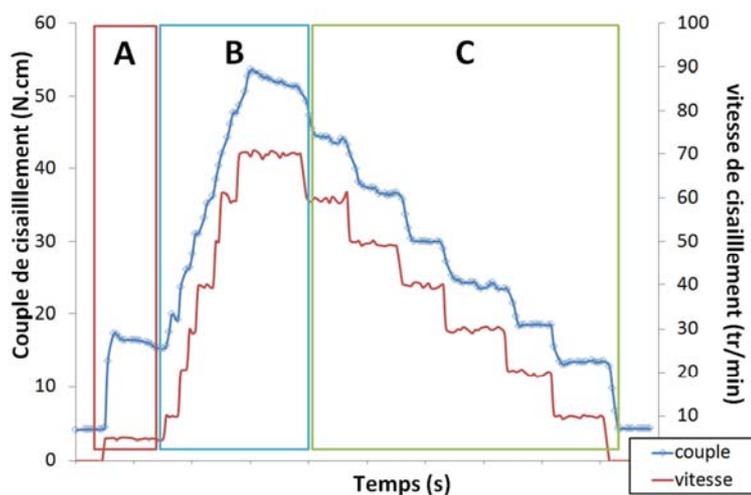
A – En maintenant une vitesse de cisaillement lente à 5 tours/minute, l'enregistrement du couple de cisaillement permet la mesure du couple de cisaillement maximal avant écoulement. Ce couple peut être assimilé à un seuil de cisaillement du béton.

B – Ensuite la vitesse de cisaillement est augmentée rapidement et maintenue à 70 tr/min durant environ 100 s afin de déstructurer le béton et lui faire oublier l'historique de cisaillement précédent.

C – Enfin pour différents paliers de vitesse de cisaillement (60 tr/min, 50 tr/min, 40 tr/min, 30 tr/min, 20 tr/min, 10 tr/min), il est possible de déterminer le couple moyen de cisaillement après avoir atteint un écoulement constant. Ces couples moyens de cisaillement peuvent être assimilés à des mesures de viscosités du béton.



a) Géométrie de cisaillement



b) Historique de cisaillement

Figure 5-7: mesures des propriétés rhéologiques sur bétons

b) Capacité de passage

Les BAP étant généralement destinés à être utilisés dans des conditions particulièrement difficiles de confinement (coffrage et armatures), il est important de qualifier leur capacité de passage qui renseigne sur leur habilité à passer au travers des armatures. Deux essais permettent de qualifier la capacité de passage du béton.

Essai à l'anneau [NF EN 12350-12]

L'essai d'étalement à l'anneau (J-ring) est un essai d'étalement au cône d'Abrams où l'écoulement du béton est perturbé par une série d'armatures placées autour du cône (Figure 5-8). Le résultat de cet essai est exprimé par la différence entre la mesure du diamètre d'étalement obtenu sans et avec l'anneau. S'il existe deux types d'anneaux avec plus ou moins d'aciers suivant la classe, l'écart maximal entre les deux étalements est toujours fixé à 10 cm (Tableau 5-9).

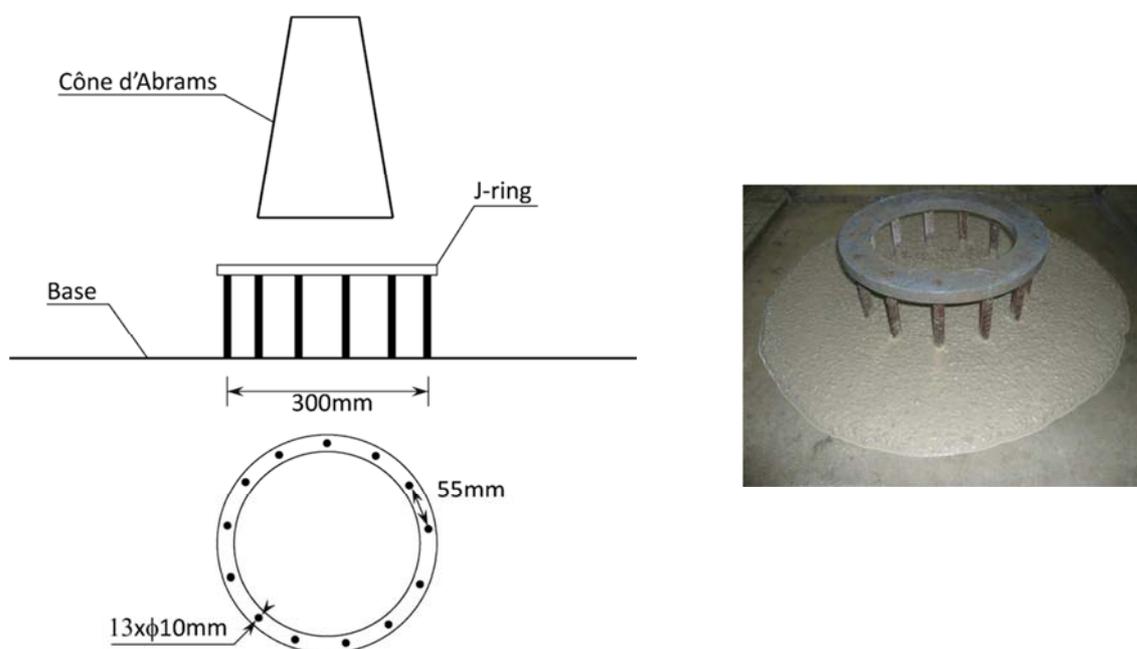


Figure 5-8: essai d'étalement à l'anneau (J-ring)

Tableau 5-9: classes d'aptitude à l'écoulement - étalement à l'anneau

Classe	Palier d'étalement à l'anneau en mm
PJ1	≤ 100 avec 12 armatures
PJ2	≤ 100 avec 16 armatures

Remarque

L'anneau utilisé par la norme EN 206-9 est de diamètre 300 mm et est composé par des armatures diamètre 10 mm. L'anneau que nous avons utilisé reprend ces dimensions mais avec 13 aciers, ce qui donne un espacement entre les aciers de 55 mm.

Boite en L [NF EN 12350-10]

Dans cet essai, un échantillon de béton est coulé en une seule fois dans la partie verticale de la boîte. On ouvre ensuite la trappe située en partie inférieure et on observe l'écoulement à travers une série d'armatures séparant la partie verticale et la partie horizontale de la boîte. Le résultat est représenté par le ratio $H2/H1$ (Figure 5-9). De la même manière que pour l'essai à l'anneau, il existe deux classes en fonction du nombre d'armature (2 ou 3) avec un ratio minimal fixé à 0,80 (Tableau 5-10).

L'ensemble des essais a été réalisé dans les conditions de la classe PL2 (3 aciers).

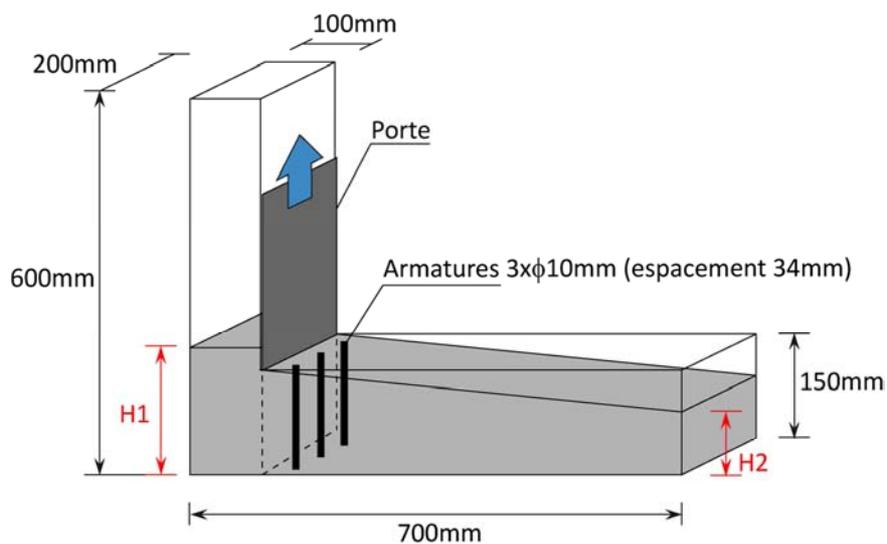


Figure 5-9: Essai à la boîte en L

Tableau 5-10: classes d'aptitude à l'écoulement - boîte en L

Classe	Taux de remplissage $H2/H1$
PL1	$\geq 0,80$ avec 2 armatures
PL2	$\geq 0,80$ avec 3 armatures

c) Maintien de la stabilité

Si les capacités de remplissage et de passage sont primordiales pour l'aspect autoplaçant du béton, il faut en revanche que ce béton soit suffisamment homogène et stable pour que les propriétés du béton durci soient conformes aux attentes. Il faut donc que la ségrégation et/ou le ressuage soient faibles aussi bien en phase dynamique que statique. Un essai et deux observations permettent d'apprécier la stabilité.

Essai de stabilité au tamis [NF EN 12350-11]

La stabilité au tamis est un essai quantitatif développé pour mesurer la ségrégation du béton en phase statique (Figure 5-10). Il permet de mesurer la masse de laitance passant au tamis de 5mm, rapportée à la masse de béton versée sur le tamis. Deux classes sont définies (Tableau 5-11).

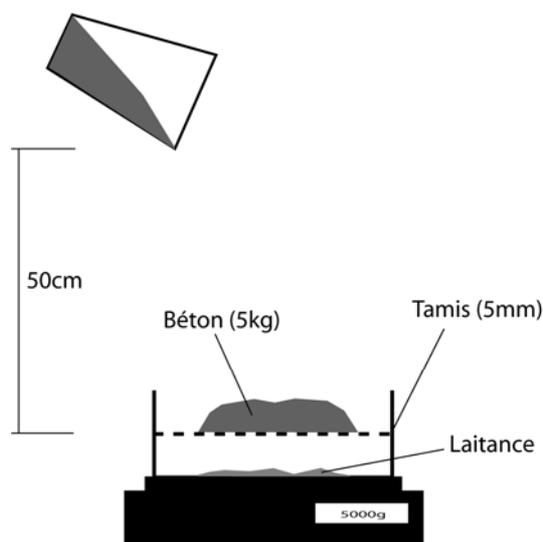


Figure 5-10 : essai de stabilité au tamis

Tableau 5-11: classes de résistance à la ségrégation - essai de stabilité au tamis

Classe	Pourcentage de laitance
SR1	≤ 20
SR2	≤ 15

Observation de la ségrégation

Lors de l'essai d'étalement, deux indicateurs visuels peuvent alerter sur l'homogénéité du béton. Soit l'apparition d'un dôme de granulats au centre de la galette qui indique que la pâte n'a pas les propriétés suffisantes pour entraîner les plus gros grains. Soit, l'apparition de laitance en périphérie de la galette qui montre une séparation des phases du béton (Figure 5-11).



Figure 5-11: laitance en périphérie de la galette d'étalement

La ségrégation peut également être détectée au moyen des essais rhéologiques. En effet, pour les petites vitesses de cisaillement, l'enregistrement du couple permet de détecter des frottements excessifs, signes de dépôts des granulats en fond de récipient de mesure. Ce phénomène a pour effet de faire augmenter le couple (Figure 5-12).

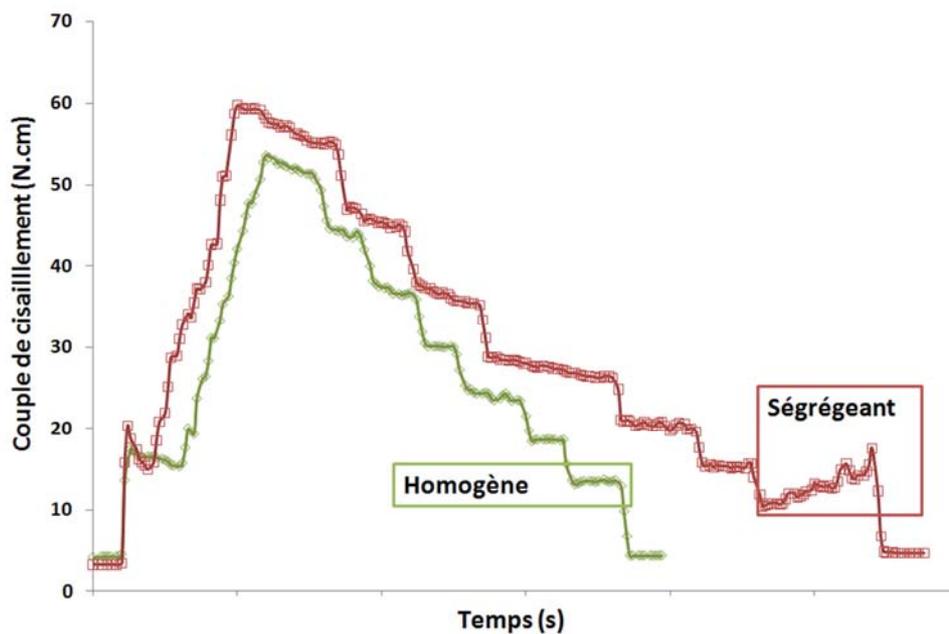


Figure 5-12: détection de la ségrégation au moyen de l'essai de cisaillement

d) Autres essais

Finalement, en complément des essais d'écoulement, des mesures classiques de teneur en air [NF EN 12350-7] et de masses volumiques [NF EN 12350-6] sont également réalisées.

e) Séquence d'essai

Ne pouvant pas réaliser l'ensemble des essais de manière simultanée, une chronologie d'essai a été établie et respectée pour l'ensemble des bétons testés (Tableau 5-12).

Tableau 5-12: séquençage des essais à l'état frais

essai	délai
1/ Immédiatement après le malaxage un essai d'étalement est effectué	t+0
2/ Un échantillon de béton est conservé à l'abri de l'évaporation pour l'essai de stabilité au tamis qui sera réalisé au bout de 15min de repos.	t+2min
3/ Un essai d'étalement au J-ring est réalisé	t+3min
4/ Ensuite en parallèle un opérateur réalise les mesures rhéologiques pendant qu'un autre opérateur réalise l'essai d'écoulement au V-funnel.	t+5min
5/ Suite à l'essai J-ring, l'ensemble du béton est remalaxé (30 secondes) de manière à ré-homogénéiser le béton avant de lancer l'essai de passage à la boîte en L.	t+8min
6/ Enfin on réalise une mesure de masse volumique et de teneur en air.	t+10min
7/ Finalement après 15min de repos l'essai de stabilité au tamis est réalisé	t+17min
8/ Des éprouvettes pour la réalisation des essais à l'état durci sont coulées et conservées dans une salle à hygrométrie et température contrôlées.	t+19min

5.2.4.3 ESSAIS A L'ETAT DURCI

Des échantillons (éprouvettes cylindrique, 11 cm de diamètre et 22 cm de hauteur) ont été conservés dans les conditions prescrites par la norme [NF EN 197] de manière à contrôler la validité à l'état durci des formulations proposées.

Les éprouvettes ont été coulées dans des moules étanches en carton pour éviter tout échange d'humidité avec l'extérieur puis placées dans une salle de conservation régulée en température (20°C) et en humidité (RH=100%) pendant 24h. Après cette période, elles ont été démoulées et conservées dans la même salle jusqu'aux échéances d'essai.

Pour l'ensemble des essais réalisés à l'état durci, les résultats sont les moyennes obtenues sur trois mesures par formulation et par échéance. Les écarts-types sont calculés sur la base des résultats expérimentaux.

a) Résistances mécaniques en compression

Les résistances ont été mesurées à 1, 7, 28 et 90 jours après la date de coulage selon la norme [NF EN 196-1].

b) Modules d'élasticité

Les modules élastiques sont mesurés en suivant les recommandations ASTM CPC8 [ASTM CPC8] à l'échéance de 28 jours. Pour cela une éprouvette 11*22 cm est placée dans une cage (Figure 5-13) permettant de mesurer les déformations longitudinales au cours de cycles de chargement/déchargement.

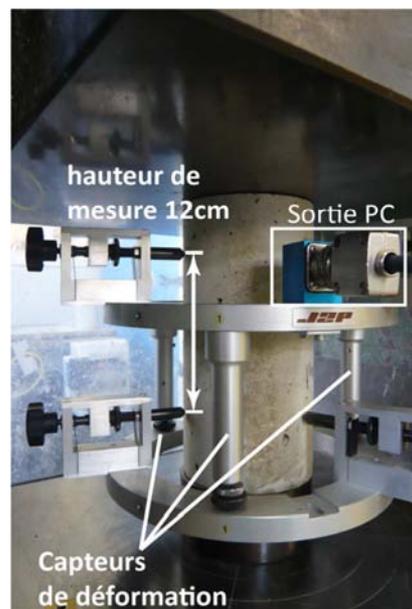


Figure 5-13: appareillage de mesure du module élastique en compression

c) Indicateurs de durabilité

La durabilité d'un béton est en grande partie dépendante de la quantité et de la vitesse de pénétration des agents agressifs. Ne focalisant pas la thèse sur les essais de durabilité, seuls deux indicateurs qui sont la porosité accessible à l'eau et l'absorption capillaire par immersion seront mesurés, à l'échéance de 28 jours, en suivant les protocoles établis dans

les comptes rendus des journées techniques sur la durabilité des bétons [AFPC AFREM, 1997].

Porosité accessible à l'eau

La porosité accessible à l'eau (indication du volume poreux) est mesurée en saturant sous vide trois échantillons (1/2 disque de dimension 11*5 cm). Après cela, la porosité est calculée (Eq. 5-4) par le rapport de la masse d'eau contenue dans la porosité sur le volume apparent de l'échantillon qui est déterminé par une pesée hydrostatique.

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} * 100 \quad \text{en \%} \quad \text{Eq. (5-4)}$$

Avec:

M_{air} : masse de l'échantillon imbibé, pesé dans l'air;

M_{sec} : masse de l'échantillon sec (étuve à 105°C);

M_{eau} : masse de l'échantillon imbibé, pesé dans l'eau.

Absorption capillaire

L'absorption capillaire (indication de la répartition de la taille des pores) est mesurée sur une période de 24h en plaçant trois échantillons (diamètre 11 cm, hauteur 5 cm) extraits d'une éprouvette. Les disques de béton préalablement séchés dans une étuve à 80°C sont placés dans 0,5 cm d'eau. Les pesées sont réalisées aux échéances de 1, 2, 4, 8, 24h. Par échéance de mesure, le coefficient d'absorption est donné par la formule suivante (Eq. 5-5):

$$Ca = \frac{M_x - M_0}{A} \quad \text{en kg / m}^2 \quad \text{Eq. (5-5)}$$

Avec:

M_x : masse de l'échantillon à l'échéance X;

M_0 : masse initiale de l'éprouvette;

A: section de l'éprouvette.

5.2.5 RESULTATS

5.2.5.1 COMPOSITIONS REELLES DE BAP

Comme précisé au préalable, les formules de BAP théoriques peuvent être ajustées au cours du malaxage pour atteindre l'autoplaçance en modifiant uniquement les volumes d'eau ajoutés (Tableau 5-13, Annexes A.5.2). Ces ajustements ont été réalisés sur un critère visuel et validé par un essai d'étalement.

Nous pouvons voir que:

- le filler LF4 a nécessité des ajustements (augmentation des volumes d'eau) quelle que soit la composition,
- les compositions avec le ciment CEM III ont été ajustées et ce quel que soit le filler.

L'analyse de ces ajustements va être réalisée dans le §5.5 en relation avec les propriétés des BAP (Chapitre 5.4.2) de manière à affiner la méthode de formulation.

Tableau 5-13: variation du volume d'eau par rapport aux formules théoriques (l/m³ de béton)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
25%LF+C1	-2,0	+1,2	+1,0	+4,8	-2,1
35%LF+C1	-1,0	-2,0	-1,8	+7,6	0,0
25%LF+C3	-5,1	+3,0	+6,0	+6,0	+3,0

5.2.5.2 CARACTERISATION

a) Etat frais

L'autoplaçance est vérifiée avec les essais d'écoulement décrits au §5.4.2.

25%LF+C1 (Tableau 5-14)

Si l'ensemble des bétons sont autoplaçants, on peut néanmoins noter que le béton 25%LF4+C1 est à la limite en ce qui concerne la capacité de passage à la boîte en L qui a été mesurée dans les conditions les plus défavorables (3 aciers). En ce qui concerne l'essai au J-ring réalisé dans les conditions les moins défavorables (13 aciers), on n'observe pas de différence d'étalement avec l'essai classique, et donc une bonne capacité de passage.

Il peut également être noté que ces bétons, fluides et formulés sans agent de viscosité, ont une très bonne stabilité. En effet les mesures de stabilité au tamis sont bien inférieures aux seuils de 15% imposés par la norme [NF EN 206-9] avec une valeur maximale de 3,1% pour le béton 25%LF2+C1. Qui plus est, on n'observe pas de ségrégation au cours de la mesure rhéologique à faible cisaillement (Figure 5-14).

Tableau 5-14: propriétés d'écoulement des bétons avec 25% de filler et du C1

			25%LF1+C	25%LF2+C	25%LF3+C	25%LF4+C	25%LF5+C
			1	1	1	1	1
Etalement	(±4,2cm)	cm	72	69	70	65	69
t50	(±1s)	s	1,2	1,8	2,5	3,1	2,5
Jring		cm	5	0	1	0	3
Passage Lbox	(±0,11)		0,96	0,86	0,84	0,76	0,88
t V-funnel	(±1s)	s	3,7	4,1	4,4	5,0	5,0
Stabilité tamis	(±3,7%)	%	2,3	3,1	2,5	1,7	2,1
masse volumique		kg/m ³	2287	2274	2276	2274	2266
teneur en air		%	2,5	2,8	4,0	3,6	4,3
Couple seuil	(±5%)	N.cm	17,4	29,8	29,5	36	28,5
Couple moyen (10tr/min)	(±4%)	N.cm	13,5	15,7	18,0	20,7	19,0

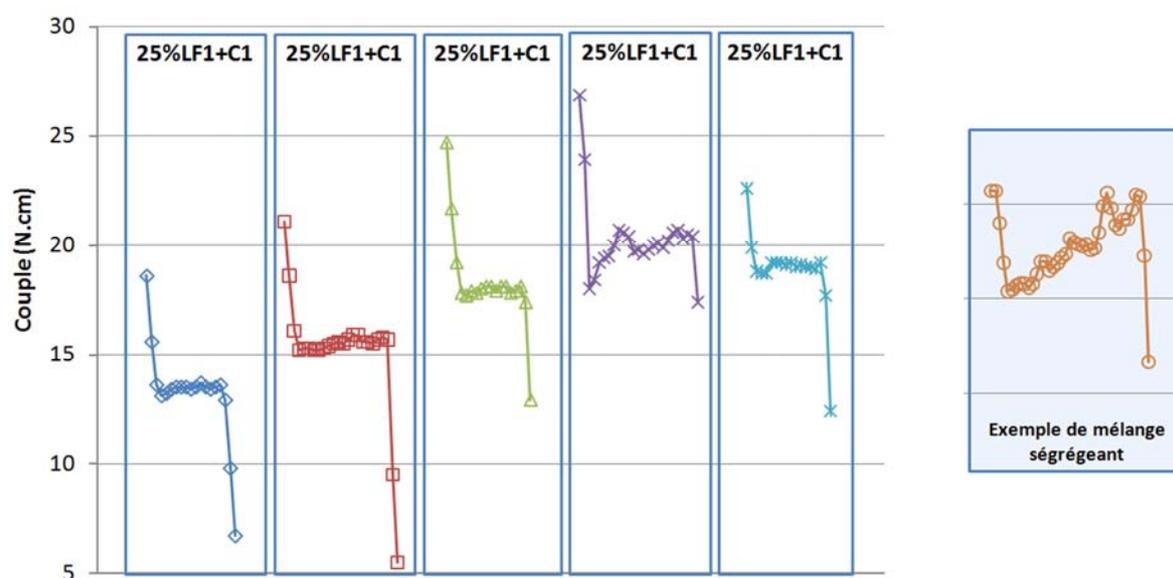


Figure 5-14: évolution du couple dans le temps pour une vitesse de cisaillement de 10tr/min

35%C1+C1 (Tableau 5-15)

Les bétons formulés avec 35% de filler satisfont également aux critères de l'autoplaçance avec des étalements compris entre 65cm et 75cm associés à une capacité de passage à la boîte en L supérieure à 0,8 et une stabilité au tamis < 5% quel que soit le filler.

Tableau 5-15: propriétés d'écoulement des bétons avec 35% de filler et du C1

			35%LF1+	35%LF2+	35%LF3+	35%LF4+	35%LF5+
			C1	C1	C1	C1	C1
Étalement	(±4,2cm)	cm	65	70	75	70	69
t50	(±1s)	s	1,5	1,4	1,7	1,8	2,3
Jring		cm	1,5	0,5	2,5	1	2
Passage Lbox	(±0,11)		0,83	0,84	0,98	0,89	0,86
t V-funnel	(±1s)	s	4,2	4,0	4,3	4,0	4,0
Stabilité tamis	(±3,7%)	%	4,7	2,7	2,9	2,7	2,6
masse volumique		kg/m³	2299	2280	2277	2291	2269
teneur en air		%	2,5	3,0	3,6	2,8	4,1
Couple seuil	(±5%)	N.cm	22,9	27,7	23,8	26,1	27,5
Couple moyen (10tr/min)	(±4%)	N.cm	21,2	22,3	19,0	20,8	20,9

25%LF+C3 (Tableau 5-16)

Exception faite du béton 25%LF2+C3 qui est à la limite de la capacité de passage de la classe PL2, nous obtenons des bétons fluides et homogènes.

Tableau 5-16: propriétés d'écoulement des bétons avec 25% de filler et du C3

			25%LF1+	25%LF2+	25%LF3+	25%LF4+	25%LF5+
			C3	C3	C3	C3	C3
Étalement	(±4,2cm)	cm	73	68	73	75	74
t50	(±1s)	s	1,59	2,44	1,68	1,32	1,75
Jring		cm	1	1	1	-1	1
Passage Lbox	(±0,11)		0,91	0,79	0,95	0,97	0,93
t V-funnel	(±1s)	s	4,5	5,3	4,4	4,7	4,1
Stabilité tamis	(±3,7%)	%	4,3	1,8	4,4	4,1	6,3
masse volumique		kg/m³	2287	2270	2281	2296	2281
teneur en air		%	2,45	3,70	2,90	2,15	2,70
Couple seuil	(±5%)	N.cm	21,7	32,9	18,3	16,5	17,8
Couple moyen (10tr/min)	(±4%)	N.cm	16,2	23,8	14,2	12,8	13,3

b) Etat durci

Il est également nécessaire de vérifier les propriétés à l'état durci des bétons réalisés. Pour cela, 4 propriétés ont été analysées:

- les résistances en compression et les modules élastiques;
- deux indicateurs de durabilité qui sont: la porosité accessible à l'eau et la remontée capillaire.

Nous pouvons noter ici, que si ces bétons ont été ajustés de manière à avoir un caractère autoplaçant, ces formulations ne sont pas optimisées. Les résultats à l'état durci correspondent donc à des bétons nécessitant encore des ajustements, notamment en ce qui concerne la quantité d'eau.

Propriétés mécaniques

Les valeurs de résistances à la compression et des modules élastiques sont regroupées dans le Tableau 5-17. Les faibles variations observées sur les résistances, pour une composition donnée, indiquent que la nature du filler n'influe que par les variations d'eau provoquées par la prise en compte des propriétés des fillers et leurs interactions avec les autres constituants de la pâte ainsi que par les variations d'eau d'ajustement par rapport aux formulations initiales.

A noter également que, malgré les variations d'eau, les résistances restent correctes à 1 jour pour les bétons incorporant le CEM III.

Conformément à la norme EN 206-1 il est possible de définir la classe des bétons en fonction des résistances expérimentales mesurées à 28 jours. Dans le cas des bétons de masse volumique normale et pour trois mesure de résistance, il faut que :

$$f_{cm} \geq f_{ck} + 1MPa \quad \text{Eq. (5- 6)}$$

$$f_{ci} \geq f_{ck} - 4MPa \quad \text{Eq. (5- 7)}$$

Avec f_{cm} est la résistance moyenne, f_{ci} la résistance minimale mesurée et f_{ck} est la classe de résistance.

Nous pouvons donc voir que tous les bétons sont au minimum de la classe 35/45MPa.

Tableau 5-17: propriétés mécaniques des bétons

			LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
25%LF+C1	R _c 1j (MPa)	±0,9	8	8	10	12	11
	R _c 7j (MPa)	±1,4	36	30	29	33	34
	R _c 28j (MPa)	±1,9	42	37	43	40	42
	R _c 90j (MPa)	±2,1	43	42	44	49	47
	Module 28j (GPa)	±2,0	37	34	36	35	35
35%LF+C1	R _c 1j (MPa)	±0,9	13	10	9	9	10
	R _c 7j (MPa)	±1,4	33	31	34	35	38
	R _c 28j (MPa)	±1,9	42	45	44	47	39
	R _c 90j (MPa)	±2,1	48	47	53	53	47
	Module 28j (GPa)	±1,7	38	36	37	38	35
25%LF+C3	R _c 1j (MPa)	±0,9	6	5	5	7	7
	R _c 7j (MPa)	±1,4	27	25	23	24	25
	R _c 28j (MPa)	±1,9	44	45	39	42	40
	R _c 90j (MPa)	±2,1	46	45	52	53	44
	Module 28j (GPa)	±1,3	35	37	35	37	35

Indicateurs de durabilité

Les indicateurs de durabilité sont présentés en relation avec les résultats trouvés par Assié [Assié, 2004] qui a travaillé sur plusieurs classes de bétons autoplaçants. Nous comparons nos résultats à ceux de la classe 40 MPa formulés avec : 350 kg/m³ de ciment, 140 kg/m³ de filler calcaire et 210 L/m³ d'eau (Eau efficace).

La porosité des bétons peut être reliée à la résistance mécanique en compression. Confrontant les résultats obtenus sur les BAP avec 25% de filler avec ceux de la littérature (Assie S. [Assie, 2004]), il est possible de voir que les formulations proposées ont des résultats comparables (Figure 5-15). On peut par contre noter que les bétons avec 35% de filler présentent une porosité plus élevée à même résistance.

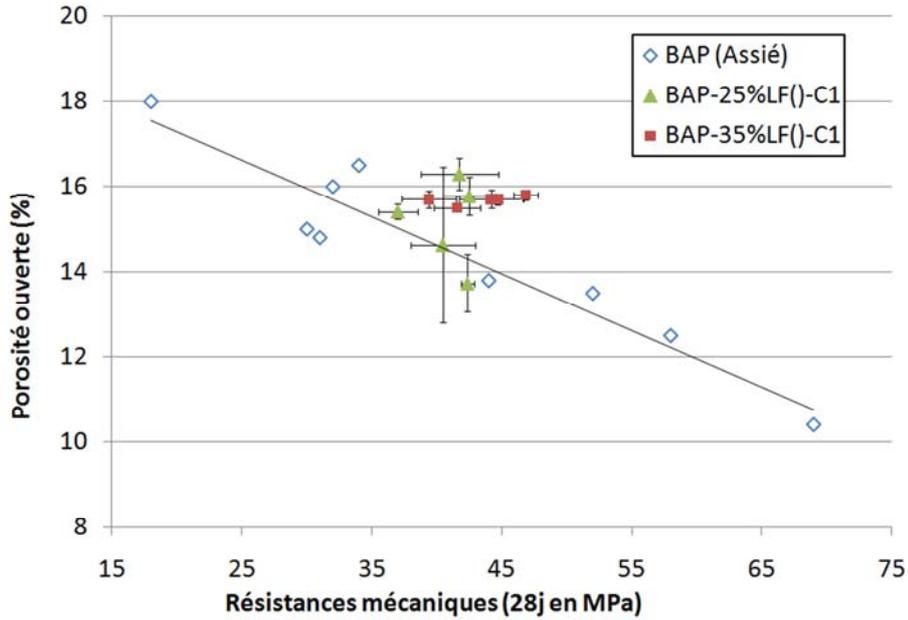


Figure 5-15: porosité ouverte des bétons en fonction de la résistance pour les BAP 25% et 35% de filler + CEM I

Par contre nous pouvons voir que la relation déterminée précédemment avec le ciment CEM I, reliant la porosité et la résistance mécanique n'est plus valable dans le cas du CEM III (Figure 5-16). En effet, à mêmes résistances, les compositions utilisant du CEM III ont des porosités plus importantes que pour le CEM I.

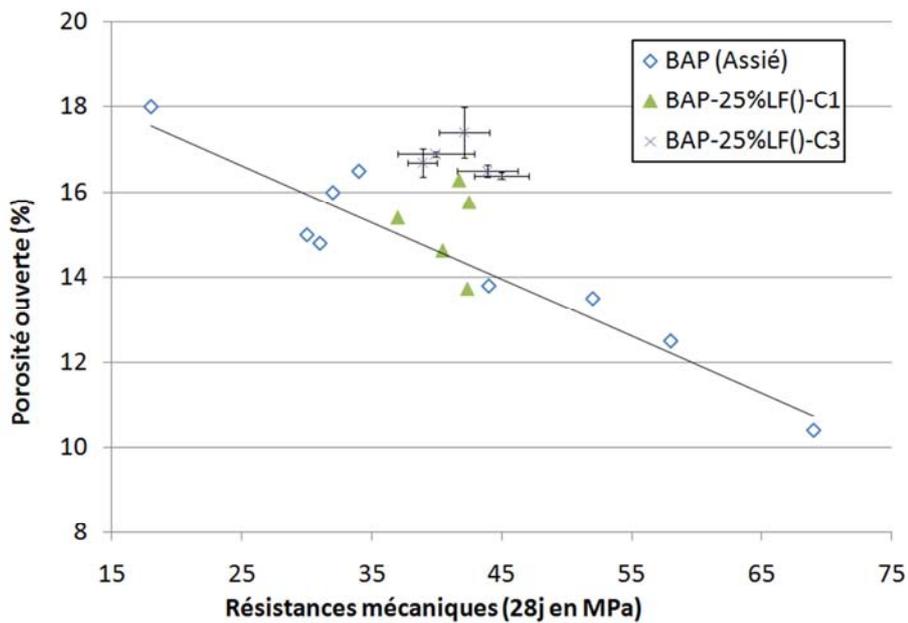


Figure 5-16: porosité ouverte des bétons en fonction de la résistance pour les BAP 25% filler + CEM III

En ce qui concerne les coefficients d'absorption, il peut être observé qu'il n'y a pas de différences significatives entre les différents bétons 25%LF+C1 et les résultats de Assié (Figure 5-17). Nous pouvons par contre noter une diminution de l'absorption capillaire à 24h avec l'ajout de filler à hauteur de 35% (bétons avec LF1, LF2, LF3 et LF5), (Figure 5-18), ce qui peut être expliqué par une diminution du réseau poreux par la plus grande compacité apportée par ces quatre fillers (Chapitre 4, §4.5.1.1).

En ce qui concerne les CEM III (Figure 5-19) nous pouvons voir une diminution de l'absorption capillaire par rapport aux bétons CEM I avec 25% de filler. Dans ce dernier cas, malgré un volume poreux plus élevé (Figure 5-16), la répartition porométrique est différente par rapport aux bétons incorporant le CEM I et traduit plutôt un raffinement du réseau poreux.

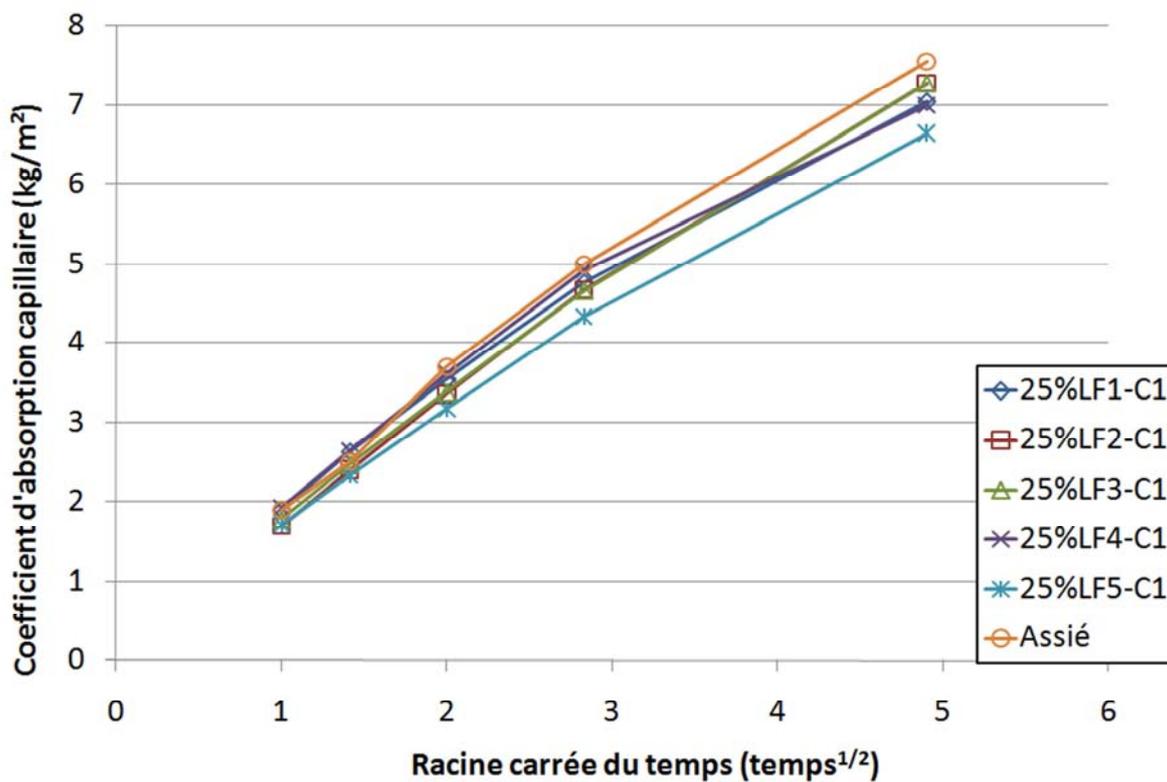


Figure 5-17: absorption capillaire en fonction de la racine carrée du temps (BAP 25% filler +CEM I)

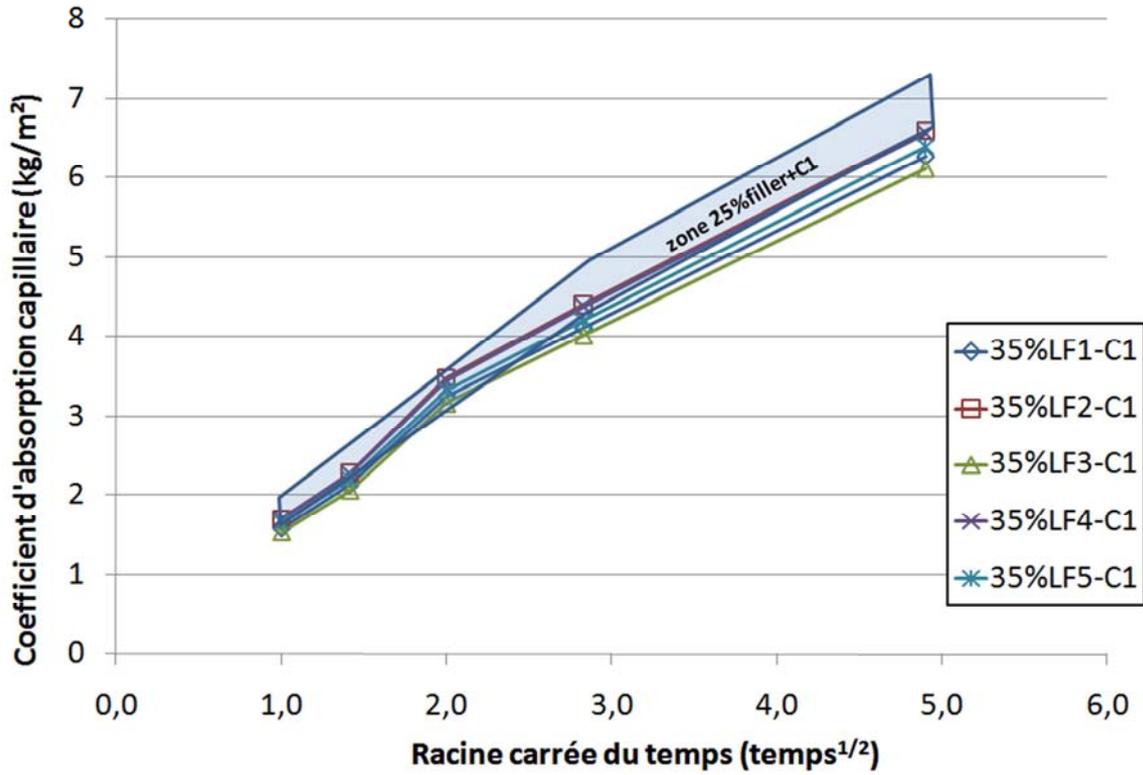


Figure 5-18: absorption capillaire en fonction de la racine carrée du temps (BAP 35% filler +CEM I)

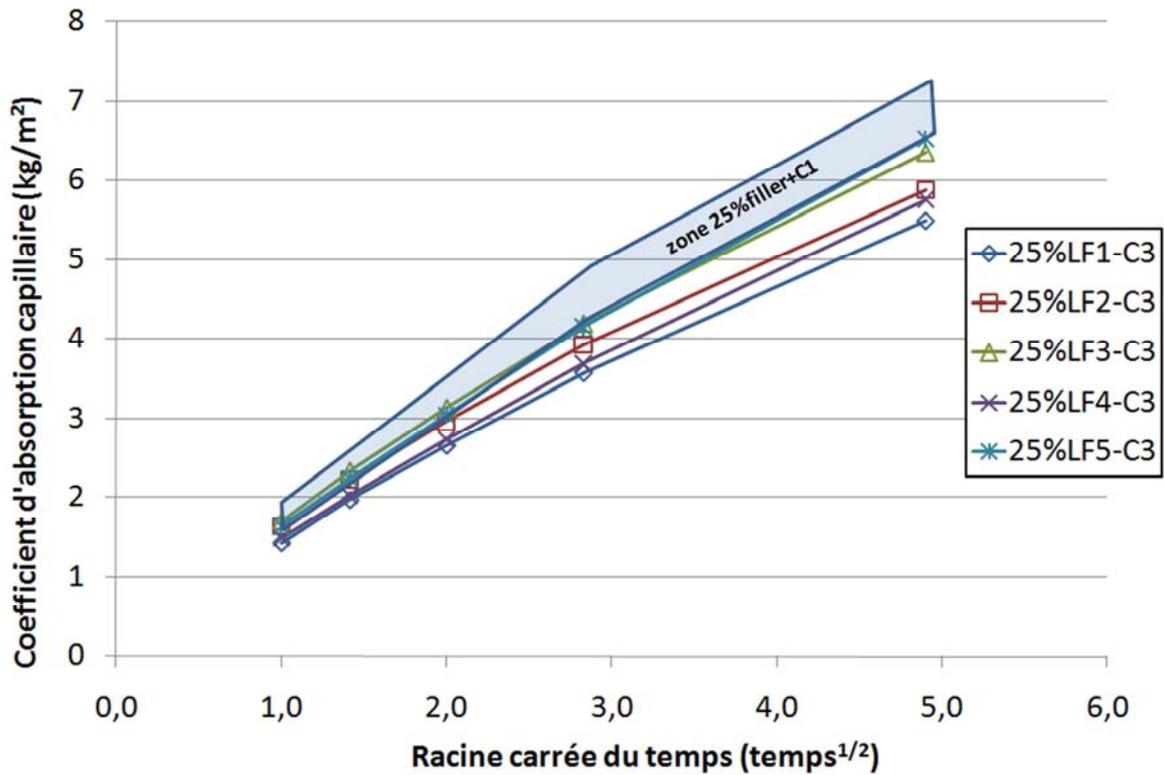


Figure 5-19: absorption capillaire en fonction de la racine carrée du temps (BAP 25% filler +CEM III)

5.3 ANALYSE

Les études de la littérature [Wong, 2008], [Hunger, 2009] montrent qu'une pellicule d'eau d'épaisseur constante entourant les particules (ciment, addition) permet de formuler des pâtes de ciment ayant des propriétés d'écoulement similaires. D'autre part, il a été montré [El Barrak, 2005] qu'en prenant en compte la demande en eau des granulats par l'intermédiaire de la mesure de l'eau retenue, il est possible de formuler un BAP en associant une pâte optimisée sur la base des propriétés rhéologiques (seuil, viscosités) avec ce squelette granulaire.

Partant de ces constatations, nous avons formulé des bétons dont les volumes d'eau ont pu être ajustés pour atteindre des propriétés autoplaçantes. De manière à analyser ces résultats et affiner l'approche de formulation mise en place, deux hypothèses peuvent être envisagées :

- soit l'on considère qu'une épaisseur d'eau en excès unique permet d'obtenir des pâtes de ciment aux propriétés telles qu'une fois associées à un squelette granulaire humide, elles permettent l'obtention d'un BAP. Dans ce cas de figure, il faut regarder si l'incertitude sur la mesure de l'eau retenue permet à elle seule d'expliquer les variations dans les dosages en eau entre les bétons réellement coulés et les formulations théoriques.
- Soit l'on considère que l'épaisseur d'eau en excès de la pâte n'est non pas un critère de formulation mais un outil et dans ce cas on associe une pâte ayant des propriétés rhéologiques optimales à préciser avec un squelette granulaire ayant sa demande en eau satisfaite.

Ces deux approches étant viables du point de vue des résultats obtenus, nous allons analyser plus en détail les résultats aussi bien à l'échelle de la pâte qu'à l'échelle du béton afin de mettre en avant l'hypothèse la plus judicieuse. Il faut noter que le choix a été fait de définir la mesure du volume des vides dans une pâte (R_{Vmin}) et par conséquent le volume d'eau compacte associé (V_{EC}) comme une mesure suffisamment précise et répétable pour être utilisée comme un paramètre fixe (cf. Chapitre 4).

5.3.1 HYPOTHESE 1 : EPAISSEUR D'EAU EN EXCES CONSTANTE

Nous avons formulé les bétons en considérant deux épaisseurs d'eau en excès dans la pâte; 0,065 μm avec le ciment CEM I et 0,05 μm avec le ciment CEM III. Après ajustement du volume d'eau dans les compositions, il est possible de calculer les volumes d'eau retenue réels ($V_{ER \text{ réel}}$) à partir de l'équation 5-7.

$$V_{ER \text{ réel}} = V_{E \text{ totale}} - (V_{EC} + V_{EX}) \quad \text{Eq. (5- 8)}$$

Ce volume $V_{ER \text{ réel}}$ est ensuite rapporté aux volumes de granulats de chaque composition pour être comparé (Figure 5-20) aux volumes d'eau retenue mesurés expérimentalement pour cette composition granulaire.

On peut noter que la variation de volume d'eau qui peut être entraînée par l'incertitude sur la mesure de l'eau retenue ($\pm 0,85\%$) correspond à une plage de $\pm 5 \text{ L/m}^3$ d'eau.

En suivant cette hypothèse nous voyons que seules trois formulations sur 15 (35%LF4+C1, 25%LF3+C3 et 25%LF4+C3) ne correspondent pas à l'incertitude de mesure sur le volume d'eau retenue. Néanmoins les résultats des essais d'écoulement réalisés sur ces bétons montrent qu'il s'agit de bétons fluides qui accepteraient une réduction de la quantité d'eau tout en restant classés comme autoplaçant; certains de ces bétons vont être analysés de nouveau à partir de l'hypothèse 2 de formulation (cf. §5.3.2).

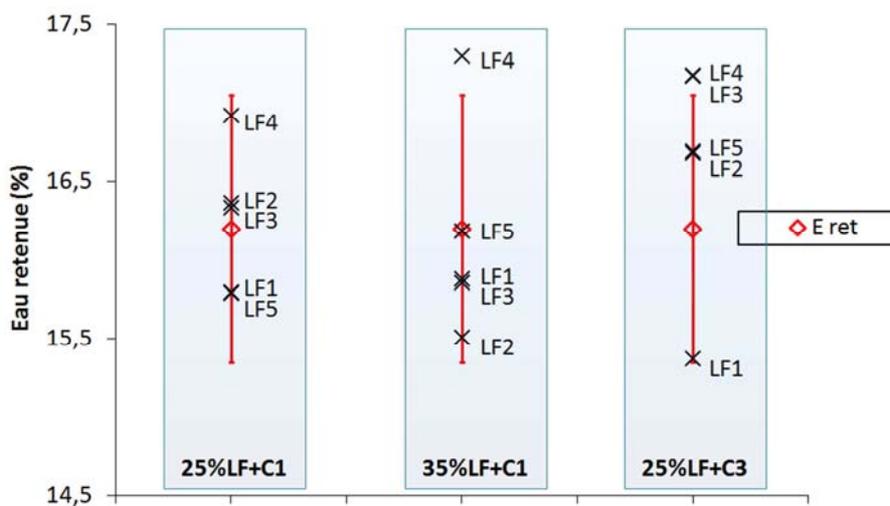


Figure 5-20: analyse des volumes d'eau retenue des compositions réelles de BAP

Si cette première approche permettrait, en fonction de la nature du ciment, de déterminer une épaisseur d'eau en excès unique quel que soit le filler, en pratique, nous l'avons vu, elle entraîne la nécessité de faire des ajustements lors du coulage des bétons.

Nous allons maintenant voir la pertinence de la deuxième méthode d'analyse des résultats qui considère l'eau retenue comme un paramètre fixe et l'épaisseur d'eau en excès comme une variable permettant d'ajuster les propriétés d'écoulement de la pâte.

5.3.2 HYPOTHESE 2 : VOLUME D'EAU RETENUE PAR LES GRANULATS CONSTANT

Par calcul inverse et en se fixant une eau retenue par les granulats de 16,2%, nous pouvons calculer l'épaisseur d'eau en excès réelle qui enrobe les particules de poudre suite à l'ajustement du volume d'eau à l'échelle des bétons. Nous avons d'abord effectué ces calculs sur les 15 bétons réalisés à partir des formulations théoriques réajustées (Tableau 5-18) de manière à les situer sur les courbes viscosité/épaisseur d'eau en excès afin d'évaluer les plages d'épaisseur d'eau qu'il est possible de considérer (ces bétons sont représentés par des étoiles sur les Figures 5-21 à 5-23).

Tableau 5-18: réajustement du volume d'eau pour les bétons

	25%LF1_C1	25%LF2_C1	25%LF3_C1	25%LF4_C1	25%LF5_C1
Quantité d'eau ajustée (L/m³)	-2,0	+1,2	+1,0	+4,8	-2,1
V_{EX réel} (L/m³)	39	37	34	37	33
Epaisseur d'eau en excès réelle (µm)	0,061	0,067	0,067	0,074	0,060
	35%LF1_C1	35%LF2_C1	35%LF3_C1	35%LF4_C1	35%LF5_C1
Quantité d'eau ajustée (L/m³)	-1,0	-2,0	-1,8	+7,6	0,0
V_{EX réel} (L/m³)	46	36	33	29	39
Epaisseur d'eau en excès réelle (µm)	0,062	0,058	0,061	0,077	0,065
	25%LF1_C3	25%LF2_C3	25%LF3_C3	25%LF4_C3	25%LF5_C3
Quantité d'eau ajustée (L/m³)	-5,1	+3,0	+6,0	+6,0	+3,0
V_{EX réel} (L/m³)	29	33	33	33	32
Epaisseur d'eau en excès réelle (µm)	0,043	0,055	0,061	0,061	0,055

- $V_{EX \text{ réel}}$ qui correspond au volume d'eau en excès réellement présent dans le béton dû à l'ajustement du volume d'eau, tout en considérant que la part destinée au mouillage des granulats correspond bien à 16,2% en volume;
- Epaisseur d'eau en excès réelle qui correspond au calcul en considérant $V_{EX \text{ réel}}$ et les surfaces spécifiques BET des poudres.

Pour chaque combinaison ciment/filler (25% filler+C1, 35% filler+C1, 25% filler+C3), une série supplémentaire de bétons a été réalisée afin de mieux cerner la plage de viscosité représentative à l'échelle de la pâte. La formulation de ces bétons a été établie à partir de l'observation des 15 bétons précédents afin de se placer à des extrêmes traduisant soit un excès de fluidité avec risque de ségrégation (faible viscosité associée à une plus forte épaisseur d'eau) soit un manque de mobilité (forte viscosité associée à une plus faible épaisseur d'eau).

Les compositions supplémentaires et leur caractérisation à l'état frais sont regroupées en annexes A.5.3 et A.5.4; elles sont représentées par des triangles sur les Figures 5-21 à 5-23.

5.3.2.1 25%LF+C1

Les cinq bétons réajustés et qui sont tous autoplaçants sont dans une gamme d'épaisseur d'eau comprise entre 0,060 μm pour 25%LF5+C1 et 0,074 μm pour 25%LF4+C1 et dans une gamme de viscosité entre 0,6 Pa.s pour le béton 25%LF2+C1 et 1,6 Pa.s pour 25%LF5+C1.

Pour observer l'influence de la variation de la quantité d'eau sur les propriétés de ces bétons, deux exemples peuvent être détaillés à partir des bétons supplémentaires (triangles sur la Figure 5-21).

1/ Dans le cas de l'utilisation du filler LF3, le mélange réajusté se situe à une épaisseur de 0,067 μm ce qui correspond à une viscosité de 1 Pa.s. Une augmentation de l'épaisseur d'eau en excès jusqu'à 0,074 μm conduit à une viscosité de la pâte plus faible (0,5 Pa.s). Si cette formulation permet toujours d'obtenir un béton autoplaçant (Annexe A.5.3) on commence à

observer des signes de ségrégation au cours de l'essai au rhéomètre (bien que la stabilité au tamis de 10% reste inférieure aux recommandations).

De l'autre côté une diminution de l'épaisseur d'eau en excès à une valeur de $0,061 \mu\text{m}$, associée à une viscosité de $1,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, conduit à un béton autoplaçant qui présente une diminution de la capacité de passage qui se situe alors à la limite ($0,8$ pour 3 aciers). La variation d'eau entre les mélanges à $0,061 \mu\text{m}$ et $0,074 \mu\text{m}$ est de 6 L/m^3 de béton.

2/ De la même manière l'analyse des deux bétons formulés avec le filler LF2 montrent les limites des gammes d'épaisseurs qu'il est possible de considérer. En effet, le béton $25\% \text{LF2} + \text{C1}$ avec $EP_{\text{EX}} = 0,052 \mu\text{m}$ a une capacité de passage à la boîte en L trop faible ($0,7$ avec 3 aciers). La variation du volume d'eau entre le béton réajusté ($EP_{\text{EX}} = 0,067 \mu\text{m}$) et le béton avec une épaisseur d'eau de $0,052 \mu\text{m}$ est de 6 L/m^3 .

Les bétons supplémentaires montrent des limites dans les variations du couple viscosité/ EP_{EX} qu'il est possible d'atteindre sans perdre le critère autoplaçant dans la classe des essais réalisés (étalement compris entre 65 cm et 75 cm , $H1/H2 > 0,8$ pour 3 aciers à la boîte en L, stabilité au tamis inférieure à 15%). Dans les deux exemples, les variations de viscosité de la pâte correspondent à une variation du volume d'eau de 6 L/m^3 de béton. Il est alors possible de considérer que cette plage de variation est applicable aux autres fillers.

D'après ces observations, il semble alors plus judicieux d'introduire un critère rhéologique dans la formulation des suspensions cimentaires en relation avec l'épaisseur d'eau en excès. L'analyse des bétons réalisés montre la pertinence d'une viscosité de la pâte de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ qui correspondrait, pour l'ensemble des fillers, à une épaisseur d'eau en excès dans la pâte suffisante pour assurer la fluidité et la stabilité des bétons.

Il s'agit maintenant de voir la pertinence de ce paramètre rhéologique avec les autres formulations de bétons

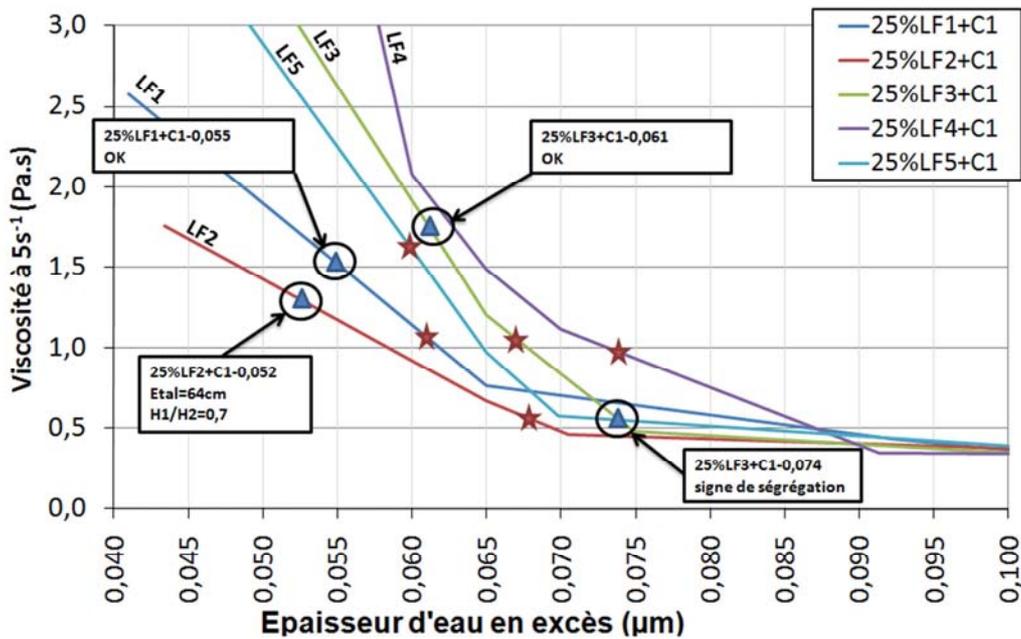


Figure 5-21: épaisseurs d'eau réelles pour les bétons avec 25% de filler+C1

5.3.2.2 35%LF+C1

De la même manière que pour les bétons avec 25% de filler, nous avons une série de bétons réajustés avec des propriétés autoplaçantes (étoiles sur la Figure 5-22).

Les deux extrêmes, 35%LF2+C1 pour la plus forte viscosité et 35%LF4+C1 pour la plus faible, présentent des comportements tout à fait similaires (cf. Tableau 5-15, p195). Lorsqu'on "ramène" 35%LF2+C1 à la même épaisseur d'eau que 35%LF4+C1 (triangle sur la Figure 5-22, augmentation de 6L d'eau par m³ de béton), le béton résultant gagne en fluidité et présente encore une stabilité satisfaisante (cf. Annexe A.5.4).

L'ensemble de cette analyse permet de considérer encore que la valeur de 1Pa.s de viscosité de la pâte reste cohérente.

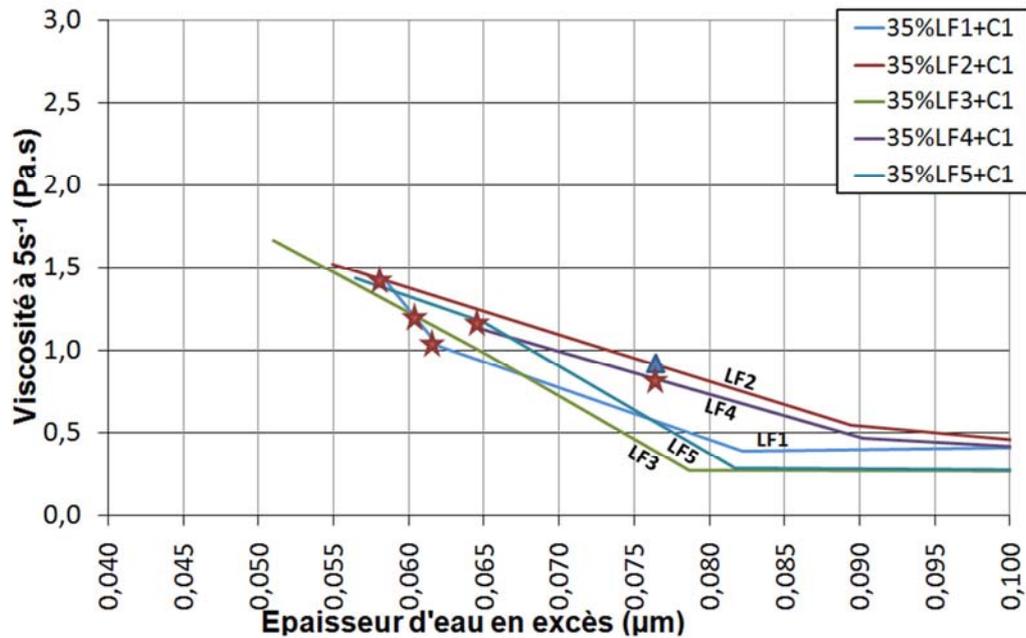


Figure 5-22: épaisseurs d'eau réelles pour les bétons avec 35% de filler+C1

5.3.2.3 25%LF+C3

Les bétons contenant 25% de filler avec le ciment CEM III se situent dans une gamme d'épaisseur d'eau en excès inférieure de celle du CEM I, même si de la même manière que pour les bétons incorporant le CEM I, les viscosités déterminées sur les pâtes se situent entre 0,5Pa.s pour les fillers LF3 et LF4 et 1,4Pa.s pour le filler LF1.

Dans les extrêmes (25%LF1+C3 et 25%LF3+C3, 25%LF4+C3), les comportements sont similaires (Tableau 5-16, p196).

Une composition supplémentaire incorporant le filler LF3 a été réalisée avec une pâte formulée pour qu'elle ait une viscosité de 1Pa.s afin de vérifier si cette valeur reste pertinente dans ce groupe de bétons (triangle sur la Figure 5-23). Dans ce cas encore, le béton obtenu, exhibe des propriétés similaires au béton 25%LF3+C3 initial malgré une variation d'eau de 5 L/m³ de béton.

On peut conclure, pour cette combinaison ciment/filler, à l'utilisation de 1 Pa.s comme critère de formulation des pâtes quelle que soit la nature du filler.

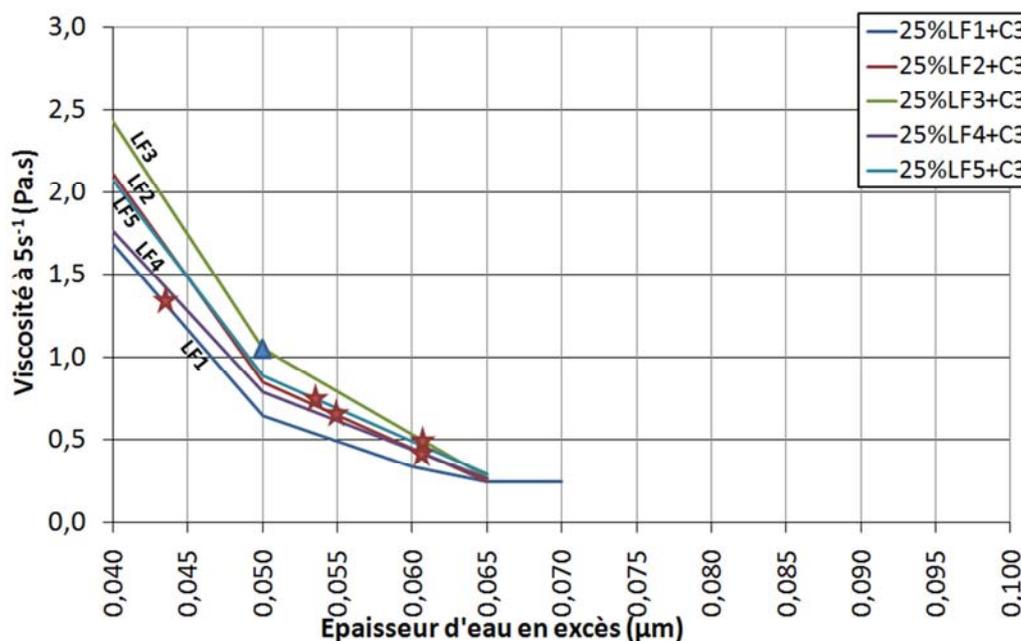


Figure 5-23 : épaisseurs d'eau réelles pour les bétons avec 25% de filler+C3

5.3.3 BILAN DES DEUX APPROCHES

Si les deux hypothèses d'analyse permettent de conclure à la validité de l'approche de formulation proposée, la deuxième approche, considérant l'eau retenue par les granulates comme fixe et l'épaisseur d'eau en excès dans la pâte comme variable, est plus appropriée étant donné que c'est l'ajustement des propriétés de la pâte qui dicte le comportement du béton [Pedersen, 2003].

Ainsi, l'utilisation d'une épaisseur unique d'eau en excès n'est pas un critère de formulation assez précis car il demande des réajustements systématiques des formulations à l'échelle du béton. Après analyse il semble donc judicieux d'intégrer un critère rhéologique dans la méthode de formulation.

Si l'on analyse l'ensemble des bétons aux propriétés autoplçantes réalisés, nous pouvons voir que la valeur de la viscosité de 1 Pa.s pour un gradient 5 s⁻¹ convient pour l'ensemble des combinaisons étudiées.

Prenant en compte ce paramètre, nous proposons donc une méthode de formulation.

5.4 APPROCHE PROPOSEE DE FORMULATION

D'après les résultats obtenus (§5.2) et l'analyse faite (§5.3), nous proposons une approche de formulation des bétons autoplaçants qui permet de prendre en compte les propriétés de l'ensemble des matériaux.

Un diagramme récapitulatif de la méthode est présenté page 214 dans la Figure 5-27.

5.4.1 FORMULATION DE LA PATE DE CIMENT

Dans l'approche proposée, les dosages des différents constituants de la pâte (ciment, filler et superplastifiant) sont choisis par le formulateur pour répondre à des critères de résistance, de classe d'exposition, ou sur la base d'une formule préexistante.

Pour formuler la pâte de ciment à condition que le dosage en superplastifiant permette d'abaisser le seuil à de faibles valeurs ($< 10\text{Pa}$, cf. §5.4.1.1), il sera alors uniquement nécessaire de déterminer le volume d'eau à ajouter. Ce volume d'eau étant composé par :

- le volume d'eau compact (V_{EC}) qui sert à remplir les vides entre les particules solides;
- le volume d'eau en excès (V_{EX}) qui permet d'ajuster l'écoulement de la pâte.

La détermination du volume d'eau compacte est réalisée à partir d'une méthode déjà éprouvée dans la littérature et doit être réalisée en intégrant l'ensemble des constituants de la pâte. Elle a le double avantage de donner une image réelle de l'état de la pâte (quantité d'eau, de solide et d'air) et d'être répétable et parfaitement indépendante de l'opérateur.

Cette méthode permet de prendre en compte l'arrangement granulaire des particules fines (ciment+filler), qui est influencé par la morphologie, la distribution, et les interactions électrostatiques impliquant l'ensemble des constituants de la pâte.

A ce volume d'eau compacte, il est nécessaire de rajouter une quantité d'eau permettant l'écoulement de la pâte. Si la première approche avait été de choisir une épaisseur unique quel que soit le filler et sa quantité, l'analyse des formulations de bétons autoplaçants réalisés montre qu'il est plus judicieux de travailler à épaisseur variable. Cette épaisseur peut alors être déterminée en relation avec des mesures de viscosités. Nous suggérons, sur la

base de nos résultats, de travailler avec une viscosité de 1Pa.s pour un gradient de vitesse de 5 s^{-1} .

Dans la pratique il est nécessaire de transcrire les données rhéologiques en données issues d'essais plus simples.

5.4.1.1 TRADUCTION DES SEUILS : ÉTALEMENTS

Un dosage en superplastifiant de 1% en masse de poudre doit suffire à abaisser le seuil à des valeurs inférieures ou égales à 10 Pa lorsque l'épaisseur d'eau en excès se situe dans les gammes indiquées. Ce dosage résulte des recommandations du producteur et des ordres de grandeur relevés dans la littérature.

La littérature montre également [Saak, 2004], [Schwartzentruber, 2006] que les seuils de cisaillement des pâtes sont correctement corrélés aux étalements mesurés au mini-cône (cf. Chapitre 4, Figure 4-2).

En effet, dans l'approche proposée, les seuils sont considérés comme suffisamment faibles grâce au dosage en superplastifiant de 1% et sont corrélés avec les valeurs d'étalement (Figure 5-24). Compte tenu des observations faites sur l'ensemble des mélanges de pâtes étudiés au Chapitre 4 (visualisation de la sédimentation notamment) et des gammes d'épaisseur d'eau en excès conduisant à des bétons autoplaçants les seuils de cisaillement correspondants sont généralement inférieurs à 6 Pa, des étalements compris entre 14 cm et 18 cm conviennent. Cela rejoint les résultats obtenus par El Barrak [El Barrak, 2005] qui préconisait un étalement supérieur à 14cm pour des pâtes contenant en plus un agent de viscosité.

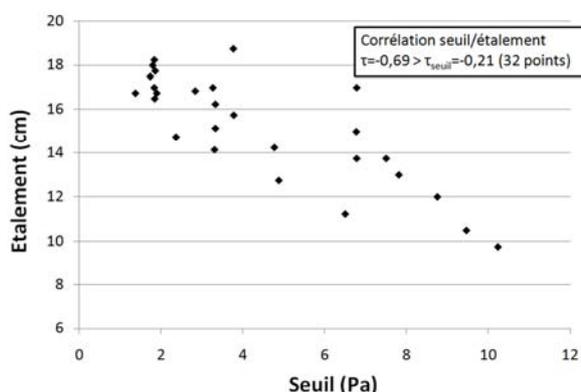


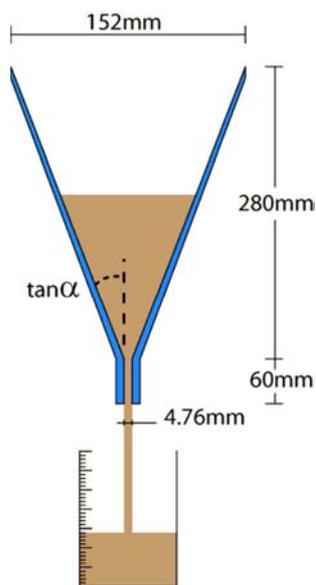
Figure 5-24: corrélation entre les seuils de cisaillement et les étalements mesurés sur suspensions cimentaires

5.4.1.2 TRADUCTION DES VISCOSITES : CONE DE MARSH

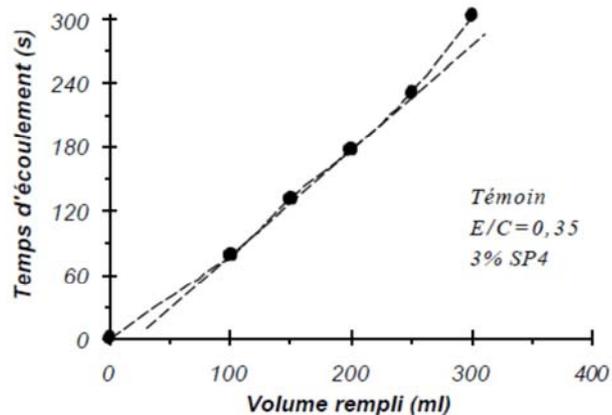
Dans le cas des viscosités, la mesure de l'écoulement au cône de Marsh (Figure 5-25a) peut être utilisée.

Il est en effet montré dans la littérature que la viscosité d'une suspension peut être approchée par des mesures de temps d'écoulement au cône de Marsh [Khayat, 1998], [Cyr, 1999].

Cyr qui a recherché l'exploitation optimisée des résultats de l'écoulement au cône de Marsh montre que l'écoulement n'est pas linéaire sur l'ensemble du volume de pâte considéré et fixe alors un temps représentatif à 150 ml pour un échantillon de 500 ml (Figure 5-25b). Nous avons utilisé la même approche en fixant un temps représentatif à 300 ml pour un échantillon de départ de 1L.



a) appareillage



b) variation du temps d'écoulement en fonction du volume rempli. Mise en évidence de la perte de linéarité [Cyr, 1999].

Figure 5-25: écoulement au cône de Marsh

Nous pouvons voir la relation entre les écoulements au cône de Marsh et les viscosités mesurées sur pâte de ciment dans la Figure 5-26. Nous pouvons voir que cet essai, comme présenté dans la bibliographie, est un bon indicateur des propriétés rhéologiques (viscosités) des suspensions. La corrélation mesurée (τ de Kendall) est significative aussi bien pour les viscosités à faible gradient (5 s^{-1}) que, dans une moindre mesure, à fort gradient (100 s^{-1}).

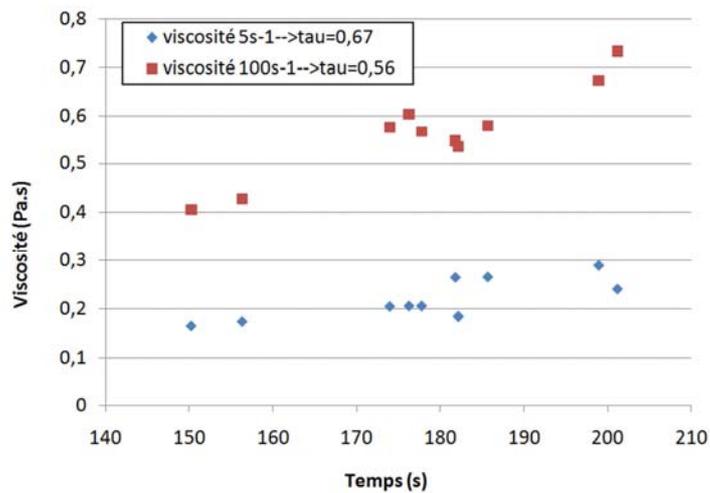


Figure 5-26: relation entre les viscosités et les écoulements au cône de Marsh ($\tau_{seuil}=0,47$ pour 10 mesures)

Ces mesures préliminaires montrent la possibilité d'adaptation d'un essai simple pour approcher la viscosité en vue de la transposition de la méthode de formulation dans un cadre industriel. Cette étude réalisée initialement pour des viscosités faibles doit être étendue dans la gamme des 1 Pa.s pour le gradient de 5 s^{-1} afin de déterminer avec précision la traduction des viscosités en temps d'écoulement. La caractérisation des pâtes correspondantes permettra également d'analyser la relation entre l'écoulement aux deux échelles, pâte et béton.

5.4.2 EAU RETENUE PAR LES GRANULATS

L'eau nécessaire pour mouiller parfaitement les granulats en comblant la porosité ouverte et en couvrant leur surface d'une mince pellicule d'eau peut être déterminée au moyen de la mesure de l'eau retenue. Cette mesure permet effectivement de prendre en compte à la fois la nature des granulats mais aussi leur distribution.

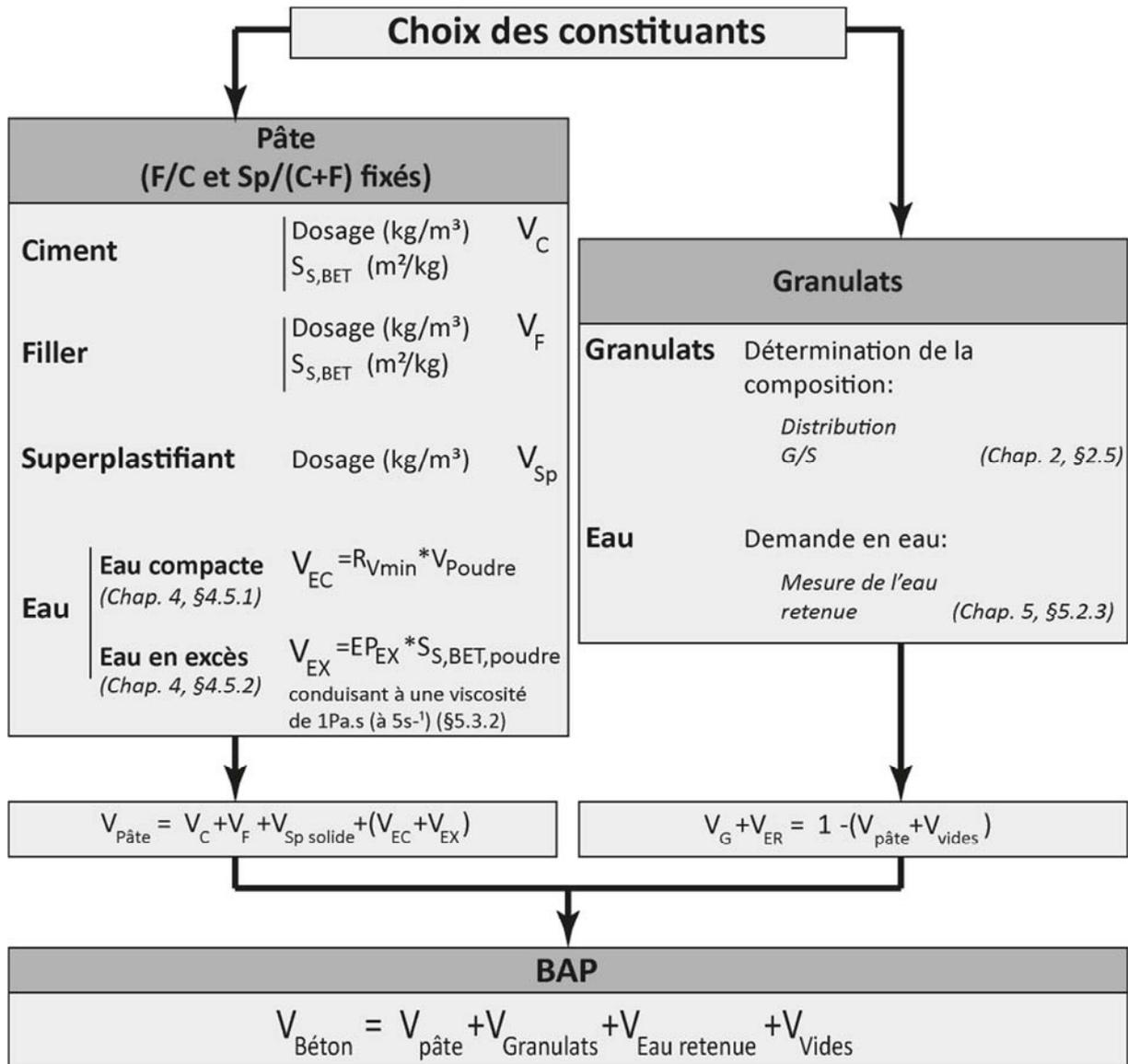


Figure 5-27: approche de formulation des BAP

5.5 VALIDATION : INFLUENCE DU DOSAGE ET DE LA NATURE DES CONSTITUANTS

Afin de valider les conclusions du paragraphe précédent, nous avons réalisé une série d'essais en faisant varier les paramètres de composition (dosage et nature des constituants).

Dans un premier temps nous allons regarder l'influence d'une augmentation du dosage en filler à 50% (LF1, LF3, LF4) en masse de ciment, associée à une réduction de la quantité de ciment à 290 kg/m³ de ciment CEM I.

On observera ensuite la modification de la nature des constituants de la pâte (ciment, filler, superplastifiant). Basé sur une formule contenant 25% de filler et 350 kg/m³ de ciment, cet

essai de validation sera réalisé en utilisant le filler LF12 ($S_{SBET} = 13500 \text{ cm}^2/\text{g}$) (Chapitre 2, §2.1.1.2) associé au ciment CEM II 52,5N de Lafarge (usine de la Couronne) (Chapitre 2, §2.3). Un superplastifiant de dénomination commerciale Glenium 537 (Chapitre 2, §2.4) est utilisé avec un dosage de 1% en masse de poudre. Ce béton est noté 25%LF12+C2.

Finalement, l'influence du squelette granulaire va être observée par une modification de la taille maximale des gravillons et de la distribution (granulats 0-20 mm, G/S = 1,25). Cette étude sera réalisée avec une pâte déjà réalisée avec 350 kg/m³ de ciment CEM I, 35% de filler LF1 et 1% de superplastifiant optima 220. Ce béton est noté 35%LF1+C1+20mm.

5.5.1 COMPOSITION DES BETONS DE VALIDATION

Les formulations des bétons sont réalisées à partir du diagramme de la Figure 5-27 et sont présentées dans le Tableau 5-19.

Tableau 5-19: composition des bétons de validation

		50%LF1 +C1	50%LF3 +C1	50%LF4 +C1	25%LF12 +C2	35%LF1 +C1+20mm
Ciment	Kg/m ³	290	290	290	350	350
Filler	Kg/m ³	145,5	145,5	145,5	87,5	122,5
Superplastifiant	Kg/m ³	4,35	4,35	4,35	4,38	4,73
R_{vmin}		0,453	0,520	0,464	0,509	0,440
EP_{EX} pour 1Pa.s à 5s⁻¹	μm	0,055	0,057	0,065	0,085	0,06
V_{pâte}	L/m ³	254	252	248	258	272
E_R	%	16,2	16,2	16,2	16,2	12,0
V_{ER}	L/m ³	101	101	101	100	75
Granulats	Kg/m ³	1635	1638	1647	1626	1650

5.5.2 CARACTERISATION A L'ETAT FRAIS

Le Tableau 5-21 présente les caractéristiques à l'état frais des bétons de validation. Nous pouvons voir ici que la méthode de formulation permet de prendre en compte les variations dans les dosages en filler et ce malgré une diminution du dosage en ciment. On peut quand même noter que les bétons 50%LF3+C1 et 50%LF4+C1 sont à la limite du point de vue de la capacité de passage à la boîte en L sachant que nous travaillons dans les conditions les plus contraignantes pour cet essai (3 aciers). D'autre part on peut noter la grande stabilité de ces bétons (stabilité au tamis mesurée < 3%), sauf pour le béton avec les granulats de

dimensions supérieures qui s'approche de la limite des 15%. Néanmoins, aucune ségrégation n'a été observée visuellement sur ce béton (Figure 5-28)

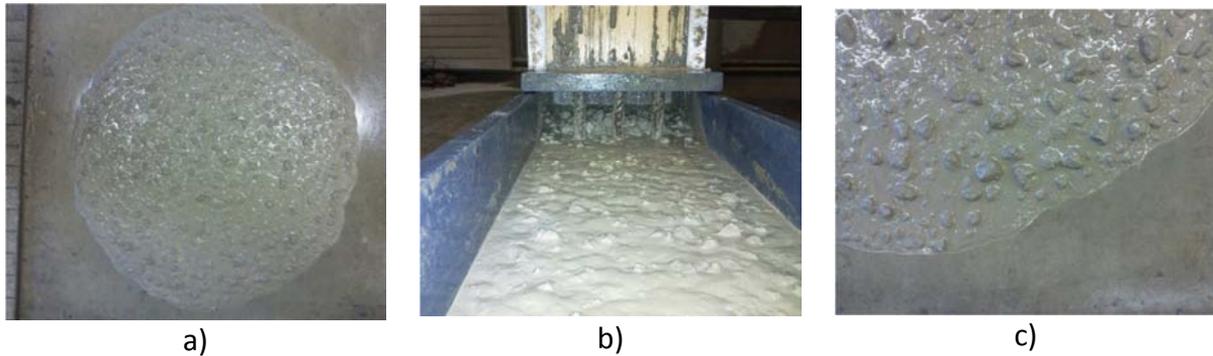


Figure 5-28: observation du béton incorporant les granulats à $D_{max} = 20\text{mm}$: étalement, boîte en L et observation de la stabilité

Tableau 5-20: propriétés d'écoulement des bétons avec 50% de filler et du C1

			50%LF1 +C1	50%LF3 +C1	50%LF4 +C1	25%LF1 2 +C2	35%LF1 +C1+20 mm
Etalement	($\pm 4,2\text{cm}$)	cm	73	69	67	70	68
t50	($\pm 1\text{s}$)	s	1,28	2,96	3,19	1,00	1,82
Jring		cm	5	-1	1	1	-1
Passage Lbox	($\pm 0,11$)		0,83	0,77	0,75	0,91	0,83
t V-funnel	($\pm 1\text{s}$)	s	4,32	10,59	6,75	4,29	5,97
Stabilité tamis	($\pm 3,7\%$)	%	2,89	2,59	0,69	3,5	14,6
masse volumique		kg/m³	2290	2266	2285	2309	2374
teneur en air		%	2,9	4,1	3,5	2,4	1,4
Couple seuil	($\pm 5\%$)	N.cm	30,4	42,9	40,8	24	NM
Couple moyen (10tr/min)	($\pm 4\%$)	N.cm	20,9	19,8	20,3	16,9	NM

NM= non mesuré

5.5.3 RESISTANCES MECANIQUES

Nous avons ensuite vérifié les résistances mécaniques de ces bétons, avec en particulier un regard sur les formulations avec 50% de filler et seulement 290 kg/m^3 de ciment (Tableau 5-21). Nous pouvons voir que si les résistances mécaniques à 28 jours pour ces trois bétons sont logiquement inférieures à celles de tous les autres bétons testés du fait de la plus faible quantité de ciment, ils présentent de bonnes résistances à court terme (1 jour).

Tableau 5-21: résistances mécaniques des bétons de validation

		50%LF1+	50%LF3+	50%LF4+	25%LF12	35%LF1+
		C1	C1	C1	+C2	C1NX
1 jour	MPa	9,8	8,0	9,8	12,6	15,3
7 jours	MPa	23,2	23,7	23,5	28,2	31,5
28 jours	MPa	31,8	27,1	35,6	33,8	38,9

5.6 BILAN

En vue de l'incorporation de fillers calcaires en tant qu'additions minérales dans les bétons autoplaçants, une méthodologie de formulation permettant la prise en compte de leurs propriétés physico-chimiques ainsi que des interactions avec les autres constituants a été mise en place et validée.

Il a été montré que la pâte de ciment doit être approchée en tant qu'entité entière, et non comme une addition de constituants indépendants. Pour ce faire, après une caractérisation de la surface spécifique BET des poudres et un choix défini des dosages des constituants, la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une pâte à l'écoulement optimisé est déterminée.

L'optimisation de la pâte est réalisée sur la base de deux étapes.

1/ L'arrangement granulaire de la suspension doit d'abord être qualifié selon la méthode de Wong *et al* [Wong, 2008]; cette méthode a l'avantage d'intégrer directement, à partir de proportions fixées filler/ciment, superplastifiant/(ciment+filler), les propriétés de morphologie et de distribution dimensionnelle des poudres, les interactions implicites entre le filler et le ciment ainsi que les interactions entre les poudres et le superplastifiant.

La méthode permet la mesure du volume minimal des vides au sein de la pâte, ce volume étant assimilé à une quantité d'eau minimale nécessaire pour remplir les vides entre les particules solides (V_{EC}).

2/ Les propriétés rhéologiques de la pâte doivent permettre l'écoulement autoplaçant à l'échelle du béton (fluidité et stabilité). A partir de la valeur V_{EC} définie, la suspension est fluidifiée en considérant un volume d'eau ajouté (volume d'eau en excès V_{EX}). Le concept d'épaisseur d'eau en excès, déduit de V_{EX} et des surfaces spécifiques BET des poudres, est

introduit de manière à viser des viscosités similaires (à gradient de 5 s^{-1}) quels que soient les paramètres de composition de la pâte. Des valeurs d'épaisseur EP_{EX} ont alors été identifiées pour correspondre à une viscosité de 1 PA.s identifiée comme garante des propriétés de fluidité et de stabilité des pâtes.

Le seuil de cisaillement doit également être vérifié pour être inférieur à 6 Pa (valeur d'étalement au mini-cône comprise entre 14 cm et 18 cm). En considérant un dosage autour de 1% en masse de poudre dans le cas de polycarboxylates, cette condition doit être atteinte.

Les pâtes ainsi obtenues sont associées à un squelette granulaire, qui du fait de la porosité intrinsèque de la roche et de la distribution, va avoir une demande en eau qui doit être satisfaite. En remplacement de la demande en eau des granulats selon la norme [NF EN 1097-6], la mesure de l'eau retenue (V_{ER}) proposée par Barrioulet [Barrioulet, 1977] est déterminée. Cette quantité d'eau permet de mouiller parfaitement les granulats dont la porosité ouverte est remplie et dont la surface est mouillée par un film d'eau.

Associant un volume de pâte déterminé à partir du dosage en ciment, et un squelette granulaire dont la demande en eau a été satisfaite, il est donc possible de formuler des BAP fluides et stables.

Les essais de validation de la méthode proposée, ont montré qu'elle permet en effet de prendre en compte l'ensemble des matériaux et leur dosage à travers :

- une réduction dans le dosage en ciment;
- l'utilisation d'autres jeux de constituants (nature du ciment, du filler et du superplastifiant);
- dimension et distribution des granulats.

Dans ce dernier chapitre nous avons donc montré que, si leurs propriétés sont bien prises en compte lors de la formulation, l'ensemble des fillers peuvent être utilisés avec succès pour la formulation d'un BAP.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La confection de bétons autoplaçants (BAP) nécessite un grand volume d'addition minérale de manière à augmenter le volume de pâte permettant ainsi d'atteindre la fluidité qui fait la spécificité de cette nouvelle génération de bétons. En France, la grande disponibilité et par conséquent les prix réduits font du filler calcaire l'addition prédominante.

Bien que conformes à la norme produit NF P18-508 qui impose des critères aussi bien physiques que chimiques, il apparaît en pratique que tous les fillers peuvent ne pas se comporter de manière similaire lorsqu'il s'agit de confectionner un BAP. Ainsi l'observation de désordres ponctuels (bullage excessif, ségrégation statique par exemple) lors de l'utilisation de fillers calcaires, peut conduire au constat simpliste établi sur "le bouche à oreille" selon lequel un filler, est bon ou mauvais à être inséré dans une formulation de BAP.

L'analyse de la littérature (chapitre 1) a mis en avant que la caractérisation complète des fillers calcaires est une étape prépondérante lorsque l'on souhaite étudier les relations entre leurs propriétés physico-chimiques et les propriétés d'écoulement d'une matrice cimentaire à l'état frais. En effet, il est clairement montré que la finesse influe fortement sur l'écoulement. Néanmoins, selon la définition donnée à la finesse d'un filler, la relation existante avec la demande en eau du béton est contradictoire. Ainsi dans certains cas on observe une augmentation de la demande en eau avec une finesse croissante, représentée par la surface spécifique BET alors que l'effet inverse peut être observé lorsque la finesse est représentée par la surface spécifique Blaine.

Il apparaît que d'autres propriétés "clés" de l'addition sont mises en évidence par les différentes études recensées:

- la distribution granulométrique influençant également la demande en eau;
- la teneur en composés secondaires (oxyde de magnésium MgO), la présence d'impuretés (argiles, graphite) influençant les interactions avec les adjuvants;
- la morphologie, la distribution granulométrique influençant l'arrangement granulaire.

En revanche, malgré l'importance de ces propriétés dans la compréhension des comportements à l'état frais et durci du BAP, l'analyse a montré que la majorité des études qui traitent du BAP incorporant un filler calcaire ne se préoccupent essentiellement que des propriétés du béton et ne mentionnent que très partiellement les propriétés physico-chimique du filler utilisés. Autrement dit, le filler semble bien intégré dans la formulation et comme tel, il devient un composé secondaire non pris en compte dans l'analyse des propriétés observées du béton.

Bien maîtrisée en laboratoire, la prise en compte des propriétés des différents constituants, et notamment du filler, est bien plus complexe dans un contexte industriel, ou une variation soudaine des propriétés peut entraîner des désordres importants tels que rapportés dans des études de cas (premier chapitre), à tel point que certains fillers sont déclarés comme inaptes à la formulation de bétons fluides.

Face à cette problématique, il était judicieux au début de ce travail inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE entre la société CARMEUSE France et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de se poser la question:

"N'importe quel filler calcaire, aussi conforme soit-il à la norme qui lui est propre (NF P18-508 en France [NF P18-508]), peut-il entrer ou non dans la formulation d'un béton autoplaçant (BAP)?"

Afin de répondre à cette question, le programme expérimental mis en place a été basé sur l'étude progressive des fillers au fur et à mesure de la complexification du milieu dans lequel ils sont utilisés. Cette approche a été construite pour mettre en avant les indicateurs qui permettent d'attirer l'attention sur les risques potentiels de désordres et pour proposer des outils qui permettent de prendre en compte ces risques afin d'éviter les anomalies de composition, puis de mise en œuvre.

Partant des poudres sèches, puis en suspensions dans l'eau, eau + superplastifiant, eau+superplastifiant+ciment et enfin en suspension à l'échelle du béton, nous avons

cherché à mettre en place une méthode de caractérisation efficace des fillers calcaires permettant leur utilisation dans les BAP.

Les critères imposés par la norme NF P18-508 sur les propriétés physico-chimiques autorisent une variabilité dans les fillers produits par la société CARMEUSE France pour des applications béton. Ainsi, dans l'étude de la relation entre les propriétés des fillers et les propriétés d'écoulement induites dans les suspensions, une sélection rigoureuse a été réalisée. Les fillers produits ont été regroupés en familles de propriétés physico-chimiques similaires.

Parmi ces familles, cinq fillers ont été sélectionnés et caractérisés de manière approfondie. Les caractérisations d'usage (Blaine, distribution dimensionnelle, composition chimique et minéralogique) ou moins conventionnelles (BET) ont confirmé la grande variabilité des propriétés des fillers.

Face à ce constat et dans l'optique d'étudier les comportements des fillers en suspension, il a semblé judicieux d'approfondir les propriétés qui pouvaient être reliées à l'écoulement : morphologie, écoulement en poudre, charges de surface, affinité avec la phase liquide et arrangement granulaire en suspension. Ces caractérisations ont également mis en évidence la variabilité des propriétés des poudres et des comportements de ces poudres en présence d'eau ou d'eau + superplastifiant.

L'écoulement des suspensions a ensuite été étudié, toujours en relation avec les propriétés des fillers. En suspension simple dans l'eau, les propriétés d'écoulement mesurées (seuils statiques, viscosités apparentes) sont en relation avec les propriétés des fillers. En effet, on peut observer qu'un filler plus fin (sur la base de la mesure de la surface spécifique Blaine et de la distribution granulaire) et par conséquent plus cohésif (d'après les mesures des propriétés d'écoulement sur poudres sèches) entraîne des suspensions plus fermes (seuils statiques et viscosités apparentes plus élevés) et confirme ainsi une part des résultats issus de la bibliographie.

L'incorporation d'un superplastifiant, indispensable à la formulation d'un BAP, modifie ces observations. L'efficacité du superplastifiant va être dépendante des propriétés de composition et de charges de surface des fillers, liées à la présence des impuretés telles que

les argiles notamment. La surface spécifique mesurée par la technique BET devient alors prépondérante pour décrire, avec les charges de surface, l'interaction poudre/adjuvant qui commande les propriétés d'écoulement.

La complexification de la suspension par incorporation d'un ciment bouleverse encore les classements des écoulements observés précédemment. En effet, dans ce cas les différences dans les propriétés des fillers, également masquées par l'effet de dilution des fillers dans la masse de poudre, ne sont plus suffisantes pour expliquer les différences dans les propriétés d'écoulement, qui dépendent alors plus des paramètres de formulation (rapport massique filler/ciment par exemple) et surtout des interactions entre l'ensembles des constituants.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il est peu judicieux de chercher à définir une ou plusieurs propriétés des fillers qui guideraient leur comportement en suspensions cimentaires mais plus judicieux de considérer les interactions entre les constituants puisque ce sont elles qui sont responsables du changement de comportement des suspensions au fur et à mesure qu'elles se complexifient.

L'arrangement granulaire en suspension eau+superplastifiant+ciment+filler s'avère être un paramètre fédérateur, à la fois des propriétés des constituants (morphologie, distribution et charges des poudres) mais surtout des interactions entre l'ensemble des constituants. La caractérisation de la compacité maximale de telles suspensions permet donc de définir la quantité d'eau minimale permettant juste de remplir les vides entre les particules pour un triplé ciment/filler/superplastifiant ; cette quantité peut donc être assimilée à la demande en eau des poudres en suspension.

Cet état confère à la suspension une consistance trop ferme pour être utilisable comme telle en vue de la formulation d'un BAP. Un volume d'eau en excès est alors nécessaire pour viser la fluidité compatible avec l'autoplaçance à l'échelle du béton. Partant du référentiel établi à la compacité maximale, des volumes d'eau ont été ajoutés et les propriétés d'écoulement ont été mesurées en fonction des paramètres de composition retenus (nature du ciment et du filler). Compte tenu de la surface des grains offerte à la phase liquide, les volumes d'eau en excès ont été traduits en épaisseur d'eau en excès de manière à qualifier la pellicule d'eau entourant les particules et qui permet, pour un ciment donné, d'uniformiser les

propriétés d'écoulement des suspensions, quels que soient la nature et le dosage en filler dans le contexte expérimental. Travaillant avec des suspensions superplastifiées, la surface de poudre a été déterminée à partir des surfaces spécifiques BET du ciment et du filler.

Il a été montré en particulier que la variation de la quantité d'eau en excès affecte plus la viscosité apparente que le seuil d'écoulement statique pourvu que le dosage en superplastifiant corresponde à la plage habituellement pratiquée dans une formulation de BAP (0,8% à 1,2% en masse de poudre ciment+filler pour les dernières générations à base de polycarboxylate).

Les pâtes ainsi obtenues ont été associées à un squelette granulaire optimisé sur le plan de la compacité et dont la demande en eau, correspondant à la mesure de l'eau retenue par filtration sous dépression, a été caractérisée et définie comme supérieure à celle correspondant à la saturation de la porosité ouverte, mesurée par la norme NF EN1097-6.

Les bétons obtenus se sont avérés autoplaçants. Une étude de robustesse a de plus montré qu'en faisant varier l'épaisseur d'eau en excès, il est possible de réaliser des BAP avec une variation de la quantité d'eau de 6 L/m³ sans altérer les propriétés à l'état frais. Ces BAP présentent en outre des résistances à la compression ainsi que des indicateurs de durabilité satisfaisants.

La méthodologie basée sur l'association des phases a été proposée et validée en faisant varier le dosage et la nature du couple (ciment, filler), la nature du superplastifiant et la composition du squelette granulaire.

Il est alors possible d'affirmer que tous les fillers étudiés, aussi différents soient-ils d'un point de vue physico-chimique, peuvent être incorporés dans une composition de béton autoplaçant à condition de considérer correctement leur arrangement en suspension avec le ciment et l'adjuvant utilisés.

La portée des résultats de la thèse apparaît clairement dans l'importance de la qualification approfondie de l'ensemble des constituants du béton. En effet si des propriétés physico-chimiques variées des fillers ne sont pas des obstacles pour leur utilisation dans des formulations de matrices cimentaires fluides, une qualification plus poussée en amont doit permettre de limiter l'apparition de désordres dans l'industrie.

Pour appréhender la variation des propriétés des constituants, ce travail fournit alors des outils simples et des critères sur les paramètres implicites mesurés :

- la caractérisation de l'arrangement granulaire en suspension pour atteindre les plages d'épaisseur d'eau en excès à l'échelle de la pâte, compatibles avec une viscosité apparente à faible gradient de cisaillement de l'ordre de 1 Pa.s ; il semble judicieux ici de suggérer l'importance de la caractérisation de la finesse mesurée par la technique BET, aussi bien pour les fillers que pour les ciments ;
- la caractérisation du squelette granulaire (sable+gravillon) sur le plan de la compacité mais surtout de la demande en eau ; il est insuffisant de caractériser cette dernière sur la base de la saturation de la porosité ouverte mais pertinent de considérer une quantité d'eau déterminée par un essai de filtration sous vide.

Perspectives

Focalisée sur la faisabilité BAP à l'état frais, cette étude a permis de répondre à la problématique posée, et a conduit à la proposition d'une méthode de formulation alternative des BAP reposant sur une caractérisation simple de chacune des phases du béton; pâte et granulats. De manière à rendre cette méthode totalement opérationnelle, de nombreux aspects doivent encore être étudiés.

En ce qui concerne un approfondissement des méthodes de caractérisation de la pâte de ciment:

- un élargissement des matériaux étudiés;
- une simplification des mesures rhéologiques.

S'agissant du premier point, il serait nécessaire de tester plusieurs autres fillers calcaires, issus de l'ensemble des sites de production du groupe CARMEUSE (France, Etats-Unis, République Tchèque, etc.) ou de la concurrence. Il semblerait également judicieux de pouvoir apprécier l'influence d'une évolution dans les process de fabrication des fillers.

S'agissant du second point, l'applicabilité industrielle doit être encore étudiée avec soin en transcrivant des valeurs des propriétés rhéologiques de la pâte cimentaire en données

simples et accessibles telles que l'étalement au mini-cône pour le seuil de cisaillement et le cône de Marsh pour les viscosités apparentes.

L'association entre une pâte et un squelette granulaire qui conduit à la réalisation d'un BAP doit être également transposée au contexte industriel.

Dans une première étape, la séquence de malaxage particulière utilisée qui consiste à saturer d'abord le squelette granulaire devra être simplifiée pour simuler celle existante dans l'industrie ; l'impact d'une telle modification sur les propriétés autoplaçantes à l'état frais sera appréciée en laboratoire. Dans une seconde étape, même si la robustesse a été démontrée pour une application en laboratoire, il sera nécessaire de la tester dans des gammes de variation d'eau plus proches de la réalité (10 litres/m³ de béton). Enfin, il sera judicieux de tester les formulations à travers une campagne d'essai en centrale à béton. Sur ce point l'applicabilité immédiate de la méthode pourra être testée à une problématique industrielle, depuis le constat d'un désordre jusqu'à la réalisation d'une formulation optimisée à partir des matériaux incriminés.

A travers la méthodologie de formulation proposée, c'est la faisabilité BAP à l'état frais qui a été testée. Il apparaît souhaitable d'être en mesure de relier cette méthode aux propriétés du béton durci. Outre le paramètre de premier ordre qu'est la résistance à la compression dans un cahier des charges, les déformations de retrait devront être quantifiées dans le cadre de l'utilisation des BAP qui contiennent un volume de pâte important.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

A

- Abdi, 2007** Abdi H., *The Kendall Rank Correlation Coefficient*, <http://www.utdallas.edu/~herve/Abdi-KendallCorrelation2007-pretty.pdf>
- AFGC, 2008** AFGC, PNB@P, *Recommandation pour l'emploi des bétons autoplaçants*, 2008
- AFPC AFREM, 1997** AFPC AFREM, *Compte-rendu des journées techniques de l'AFPC-AFREM, Groupe de travail Durabilité des bétons*, 1997
- Assié, 2007** Assié S., Escadeillas G., Waller V., *Estimates of self-compacting concrete 'potential' durability*, Construction and Building Materials, Volume 21, Issue 10, p1909-1917, 2007
- ASTM CPC8** ASTM CPC8, *Mesure du module d'élasticité en compression*, 1975

B

- Barrioulet, 1977** Barrioulet M., *Contribution à l'étude des rôles respectifs joués par la pâte interstitielle et par les granulats dans le comportement mécanique du béton avant prise du liant*, Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1977
- Barrioulet, 1978** Barrioulet M. Legrand C., *Etude des frottements intergranulaires dans le béton frais. Idées nouvelles sur l'écoulement du béton frais vibré*, Matériaux et Constructions, RILEM (63), 1978
- Bernier, 2004** Bernier G., *Formulation des bétons*, Technique de l'ingénieur, Référence C2210, 2004
- Bigas, 2002** Bigas JP., Gallias JL., *Effect of mineral additions on granular packing of cement mixtures*, Magazine of Concrete Research, vol 53, p155-164, 2002
- Billberg, 1999** Billberg P., *Fine mortar rheology in mix design of SCC*, Proceedings of 1st International RILEM Symposium on SCC, p47-58, 13-14 September 1999, Stockholm, Sweden
- Billberg, 1999** Billberg P., *Self-compacting concrete for civil engineering structures – the swedish experience*, CBI report 2 :99, 80p, 1999
- Bisson, 2001** Bisson G., <http://www-lipn.univ-paris13.fr/seminaires/A3CTE/Presentations/A3CTE-Evaluation.Bisson.pdf>
- Bonavetti, 2001** Bonavetti V., Rahhal V.F., Irassar E.F., *Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements*, Cement and concrete research 31, p853-859, 2001, DOI: 10.1016/S00088846(01)00491-4
- Bonavetti, 2003** Bonavetti V., Donza H., Menéndez G., Cabrera O., Irassar E.F., *Limestone filler cement in low w/c concretes: A Rational use of energy*, Cement and concrete research 33, p865-871, 2003, DOI:10.1016/S0008-8846(02)011087-6
- Bosiljkov, 2003** Bosiljkov VB., *SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler*, Cement and Concrete Research 33, p1279-1286, 2003
- Brouwers, 2005** Brouwers HJH., Radix HJ., *Self-Compacting Concrete: Theoretical and experimental study*, Cement and Concrete Research 35, p2116-2136, 2005
- Bui, 1994** Bui VK., *A method for the optimum proportioning of the aggregate phase of highly durable vibration-free concrete*, MSc thesis, Asian Institute of Technology, Bangkok, 1994
- Bui, 1999** Bui VK., Montgomery D., *Drying shrinkage of self-compacting concrete containing milled limestone*, 1st International RILEM Symposium on SCC, p227-238, 13-14 September 1999, Stockholm
- Bui, 1999** Bui VK., Montgomery D., *Mixture proportioning method for self-compacting high performance concrete with minimum paste volume*, Proceedings of 1th International RILEM Symposium on SCC, p373-384, 13-14 September 1999, Stockholm, Sweden

C

- Carr, 1965** Carr RL., *Evaluating Flow Properties of Solids*, Chemical Engineering, Vol. 1, p163-

-
- 168, 1965
- Cicerone, 1992** Cicerone DS., Regazzoni AE., Blesa MA., *Electrokinetic Properties of the Calcite/Water Interface in the Presence of Magnesium and Organic Matter*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 154, No. 2, 1992
- Cornaille, 2006** Cornaille F., Rapport de stage de fin d'étude de Master de l'université Paul Sabatier, 2006
- Coutand, 2007** Coutand M., *Etude technologique et environnementale des résidus d'incinération de farines animales valorisés dans la matrice cimentaire*, Thèse de Doctorat de INSA de Toulouse, 2007
- Cussigh, 2007** Cussigh F., *SCC in practice: opportunies and bottlenecks*, Proceedings of 5th International RILEM Symposium on SCC, p21-27, 3-5 September 2007, Ghent, Belgium
- Cyr, 1999** Cyr M., *Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 1999

D

-
- De Larrard, 2000** De Larrard F., *Structure granulaires et formulation des bétons*, Presse de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées, 2000
- De Larrard, 2002** De Larrard F., Sedran T., *Mixture-proportioning of high-performance concrete*, Cement and Concrete Research 32, p1699–1704, 2002
- De Schutter, 2005** De Schutter G., *Guidelines for testing fresh self-compacting concrete*, 2005
- Doehlert, 1970** Doehlert DH., *Uniform Shell Designs*, Journal of the Royal Statistical Society. Series C (Applied Statistics), Vol. 19, No. 3, pp. 231-239, 1970
- Domone, 2006** Domone PI., *Self-compacting concrete: an analysis of 11 years of case studies*, Cement and concrete composite, vol 28, p197-208, 2006
- Duby, 2006** Duby C., Robin S., *Analyse en composantes principales*, 2006 (www.agroparistech.fr/IMG/pdf/ACP2006.pdf)
- Dunham RJ., 1962** Dunham RJ., *Classification of carbonate rocks according to depositional texture*, Ham, W. E. ed., Classification of carbonate rocks: American Association of Petroleum Geologists Memoir 1, p. 108-121, 1962

E

-
- EFNARC, 2002** EFNARC, *Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete*, 2002
- EFNARC, 2005** EFNARC, *The European Guidelines for Self-Compacting Concrete : Specification, Production and Use*, 2005
- Efron, 1986** Efron B., Tibshirani R., *Bootstrap methods for standard errors, confidence intervals, and other measures of statistical accuracy*, Statistical science vol. 1, n°1, p54-77, 1986
- El Barrak, 2005** El Barrak M., *Contribution à l'étude de l'aptitude à l'écoulement des bétons autoplaçants à l'état frais*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 2005
- El Barrak, 2009** El Barrak M., Michel Mouret M., Bascoul A., *Self-compacting concrete paste constituents: Hierarchical classification of their influence on flow properties of the paste*, Cement & Concrete Composites 31, p12–21, 2009
- Eriksson, 2007** Eriksson R., Merta J., Rosenholm JB., *The calcite/water interface I : Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte*, Journal of Colloid and Interface Science 313, p184–193, 2007
- Eriksson, 2008** Eriksson R., Merta J., Rosenholm JB., *The calcite/water interface I : Effect of added lattice ions on the charge properties and adsorption of sodium polyacrylate*, Journal of Colloid and Interface Science , p396–402, 2008
- Escadeillas, 1988** Escadeillas G., *Les ciments aux fillers calcaires : Contribution à leur optimisation par*

-
- l'étude des propriétés mécaniques et physiques des bétons fillerisés*, Thèse de Doctorat de l'INSA de Toulouse, 1988
- Esping, 2003** **Esping O.**, *Methods for characterization of fillers and fines for self-compacting concrete*, Proceedings of 3th International RILEM Symposium on SCC, p208-219, 17-20 August 2003, Reykjavik, Iceland
- Esping, 2007** **Esping O.**, *Early age properties of self-compacting concrete - Effects of fine aggregate and limestone filler*, thèse Chalmers university of technology, 2007
- Esping, 2008** **Esping O.**, *Effect of limestone filler BET(H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete*, Cement and Concrete Research 38, p938-944, 2008
-
- F**
-
- Farran, 1956** **Farran J.**, *Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et des matériaux enrobés*, Thèse de l'Université de Toulouse, 1956
- Fayed, 1997** **Fayed ME., Otten L.**, *Handbook of powder science and technology*, second edition, 1997
- Felekoglu, 2007** **Felekoglu B.**, *Utilisation of high volumes of limestone quarry wastes in concrete industry (self-compacting concrete case)*, Resources, Conservation and Recycling, Volume 51, Issue 4, p770-791, 2007
- Ferrari, 2010** **Ferrari L., Kaufmann J., Winnefeld F., Plank J.**, *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements*, Journal of Colloid and Interface Science 347, p15-24, 2010
- Ferraris, 2001** **Ferraris C., de Larrard F., Martys N.**, *Fresh concrete rheology: Recent developments*, Materials science of concrete VI, 2001
- Filltech, 2007** **Rapport final FILLTECH**, *Technologie des bétons liée à l'utilisation de fillers calcaires : valorisation de ceux-ci par une utilisation dans les bétons*, 2007
-
- G**
-
- Gallias, 2000** **Gallias JL., *, R. Kara-Ali R., Bigas JP.**, *The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes*, Cement and Concrete Research 30, p1543-1549, 2000
- Gram, 1999** **Gram HE., Piiparinen P.**, *Properties of SCC – especially early age and long term shrinkage and salt frost resistance*, 1st International RILEM Symposium on SCC, p211-225, 13-14 September 1999, Stockholm, Sweden
-
- H**
-
- Heirman, 2008** **Heirman G., Vandewalle L., Van Gemerta D., Boel V., Audenaert K., De Schutter G., Desmetd B., Vantomme J.**, *Time-dependent deformations of limestone powder type self-compacting concrete*, Engineering Structures 30, p2945-2956, 2008
- Helmuth, 1980** **Helmuth RA.**, *Structure and rheology of fresh cement paste*, Proceedings VII International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, Sub-theme VI-0, pp.16-30, 1980
- Hentschel, 2003** **Hentschel ML., Page NW.**, *Selection of descriptors for particle shape characterization*, Particle & Particle Systems Characterization. 20, p25-38, 2003
- Hewlett, 1988** **Hewlett P. et al**, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, fourth edition, 1988
- Hilali** **El Hilali A, Ghorbel E., Gonnon P.**, *Influence des fillers sur l'ouvrabilité des bétons autoplaçants*, http://www.gc.iut-nimes.fr/internet/avgc/Papiers/048_el.pdf
- Hunger, 2007** **Hunger M.**, *Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor*, Cement & Concrete Composites 31, p39-59, 2009
- Husson, 1992** **Husson S., Gullhot B., Pera J.**, *Influence of different fillers on the hydration of C3S*, Proceedings of the 9th ICCS, New Delhi, vol4, 1992
-

I

Iveson, 2001 Iveson SM., Litster JD., Hapgood K., Ennis BJ., *Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review*, Powder Technology 117, p3-39, 2001.

J

Jenike, 1964 Jenike AW., *Storage and flow of solids*, Bull. No. 123, Engng. Exp. Station, Univ. Utah, Salt Lake City (1964)

Jillavenkatesa, 2001 Jillavenkatesa A., Dapkunas SJ., Lum LSH., *Particle Size Characterization*, NIST Recommended Practice Guide, 2001

Jillavenkatesa, 2001 Jillavenkatesa A., Dapkunas SJ., Lum LSH., *Particle Size Characterization*, NIST Recommended Practice Guide, 2001

Jones, 2003 Jones MR., Zheng L., Newlands MD., *Estimation of the filler content required to minimise voids ratio in concrete*, Magazine of Concrete Research 55, No. 2, p193-202, 2003

K

Kakali, 2000 Kakali G., Tsivilis S., Aggeli E., Batis G., *Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃*, Cement and concrete research 30, p1073-1077, 2000, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00292-1

Kantro, 1980 Kantro D.L., Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test, Cement and Concrete Aggregates, vol 2, p95-102, 1980

Kendall, 1955 Kendall, M.G., *Rank Correlation Methods*. New York: Hafner Publishing Co, 1955

Khayat, 1998(1) Khayat K. and Yahia A., *Simple field tests to characterize fluidity and washout resistance of structural cement grout*, Cement, concrete and aggregates, vol. 20, n°1, p145-156, 1998

Khayat, 1998(2) Khayat K.H., *Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials – an overview*, Cement and Concrete Composite 20 (2–3), p171–188, 1998

Khrapko, 2009 Khrapko M., *Le BAP : l'histoire d'une réussite*, Préfa Béton International, octobre 2009

Kwan, 2008 Kwan AKH., Wong HHC., *Packing density of cementitious materials: part 2—packing and flow of OPC + PFA + CSF*, Materials and Structures 41, p773–784, 2008

L

Lawrence, 2000 Lawrence P., *Sur l'activité des cendres volantes et des additions minérales chimiquement inertes dans les matériaux cimentaires*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2000

Legrand, 1971 Legrand C., *Contribution à l'étude de la rhéologie du béton frais*, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1971

Lemaire, 2003 Lemaire G., *Contribution à la maîtrise de la qualité des parements de béton*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 2003

M

Malvern, 2007 <http://www.malvern.com/common/downloads/MRK978.pdf>

Malvern, 2010 http://www.malvern.com/LabEng/technology/zeta_potential/zeta_potential_LDE.htm

Michel, 2007 Michel F., Pierard J., Courard L., Pollet V., *Influence of physic-chemical characteristics of limestone fillers on fresh and hardened mortar performances*, Proceedings of 5th International RILEM Symposium on SCC, p205-210, 3-5 September 2007, Ghent, Belgium

Mikanovic, 2008 Mikanovic N., Jolicoeur C., *Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes*, Cement and Concrete Research 38, p907–

N

- Nanthagopalan, 2010** **Nanthagopalan P., Santhanam M.**, *A Simple and Systematic Mix Design Procedure for Self-Compacting Concrete*, 6th International RILEM Symposium on SCC, p54-63, 26-29 September 2010, Montreal, Canada
- Neave, 1998** **Neave HR.**, *Statistics Tables: For Mathematicians, Engineers, Economists and the Behavioural Management Sciences*, Edition Routledge, 1998
- Nehdi, 1996** **Nehdi M., Mindess S.**, *Optimization of high strength limestone filler cement mortars*, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 6, p883-893, 1996
- Nehdi, 1998** **M. Nehdi M., Mindess S., Aïtcin PC.**, *Rheology of high performance concrete : effect of ultrafine particles*, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 5, p687–697, 1998
- Nehdi, 1998** **Nehdi M., Mindess S., Aïtcin P.-C.**, *Rheology of high-performance concrete: effect of ultrafine particles*, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 5, p687–697, 1998
- Nehdi, 2000** **Nehdi M.**, *Why some carbonate fillers cause rapid increases of viscosity in dispersed cement-based materials*, Cement and Concrete Research 30, p1663-1669, 2000
- Nemrodw** <http://www.nemrodw.com/index.html>
- NF EN 1097-6** *Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats, Partie 6 : Détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau*, juin 2001
- NF EN 12350-6** *Essai pour béton frais - Partie 6 : masse volumique*, décembre 1999
- NF EN 12350-7** *Essais pour béton frais - Partie 7 : teneur en air - Méthode de la compressibilité*, Mars 2001
- NF EN 12350-8** *Essai pour béton frais - Partie 8 : béton autoplaçant - Essai d'étalement au cône d'Abrams*, Novembre 2010
- NF EN 12350-9** *Essai pour béton frais - Partie 9 : béton autoplaçant - Essai d'écoulement à l'entonnoir en V*, Novembre 2010
- NF EN 12350-10** *Essai pour béton frais - Partie 10 : béton autoplaçant - Essai à la boîte en L*, Novembre 2010
- NF EN 12350-11** *Essai pour béton frais - Partie 11 : béton autoplaçant - Essai de stabilité au tamis*, Novembre 2010
- NF EN 12350-12** *Essai pour béton frais - Partie 12 : béton autoplaçant - Essai d'écoulement à l'anneau*, Novembre 2010
- NF EN 12620** *Granulats pour béton*, juin 2008
- NF EN 13139** *Granulats pour mortiers*, janvier 2003
- NF EN 196-1** *Méthodes d'essais des ciments, Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques*, avril 2006
- NF EN 196-3** *Méthodes d'essais des ciments Partie 3 : Détermination du temps de prise et de la stabilité*, avril 2006
- NF EN 196-6** *Méthodes d'essais des ciments, détermination de la finesse*, 1990
- NF EN 206-1** *Béton - Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité*, avril 2004
- NF EN 206-9** *Béton, Partie 9: Règles complémentaires pour le béton autoplaçant*, juin 2010
- NF P18-508** *Additions pour béton hydraulique, additions calcaires: Spécifications et critère de conformités*, juillet 1995
- NF XP P 18-545** *Granulats – Eléments de définition, conformité et codification*, mars 2008

O

-
- Okamura, 1995** Okamura H., Ozawa K., *Mix design method for self-compacting concrete*, Proceedings of Japan Society of Civil Engineers 24.8 (496), 1995
- Okamura, 1998** Okamura H., Ouchi M., *Self compacting high performance concrete*, Progress in Structural Engineering and Materials, vol 1 (4), p378-383, 1998
- Okamura, 2003** Okamura H., Ouchi M., *Self-compacting Concrete*, Journal of advanced concrete technology, vol 1, p5-15, 2003
- Ollivier, 1981** Ollivier JP., *Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment Portland au voisinage des granulats*, Thèse de l'université Paul Sabatier, 15 avril 1981
- Ouchi, 1999** Ouchi M., Edamatsu Y., *A simple evaluation method for interaction between coarse aggregate and mortar particles in self-compacting concrete*, 1st International RILEM Symposium on SCC, p121-129, 13-14 September 1999, Stockholm, Sweden
- Ozawa, 1989** Ozawa K., Maekawa K., Kunishima M., Okamura H., *Development of High Performance Concrete Based on the Durability Design of Concrete Structures*, Proceedings of the second East-Asia and Pacific Conference on Structural Engineering and Construction (EASEC-2), Vol. 1, pp. 445-450, 1989
- Ozawa, 1992** Ozawa K., Tangtermsirikul S., Maekawa K., *Role of powder materials on the filling capacity of fresh concrete*, Proceeding of the 4th CANMET/ACI Conference on fly Ash, Silica Fume and natural Pozzolans in concrete, p121-137, Istanbul, 1992
-
- P**
-
- Pedersen, 2003** Pedersen B., Smeplass S., *The relationship between the rheological properties of SCC and the corresponding matrix phase*, Proceedings of 3rd RILEM International Symposium on Self Compacting Concrete, Reykjavik, Iceland, p106-116, August 2003
- Péra, 1999** Péra J., Husson S., Guilhot B., *Influence of finely ground limestone on cement hydration*, Cement and concrete composites 21, p99-105, 1999, DOI: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1
- Plank, 2007** Plank J., Hirsch C., *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*, Cement and Concrete Research 37, p537-542, 2007
-
- R**
-
- Ramachandran, 1995** Ramachandran VS., *Concrete admixtures handbook : Properties, science, and technology*, second edition, 1995
- Reed, 1995** Reed J.S., *Principles of Ceramic Processing*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1995
- Rodriguez, 2006** Rodríguez K., Araujo M., *Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals*, Journal of Colloid and Interface Science 300, p788-794, 2006
-
- S**
-
- Saak, 2001** Saak AW., Jennings HM., Shah SP., *New methodology for designing self-compacting concrete*, ACI Material Journal, 98, 6, 429-439, 2001
- Saak, 2004** Saak AW., Jennings HM., Shah SP., *A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow*, Cement and concrete research 34, p363-371, 2004
- Saint-Jean, 2001** Saint- Jean C., *Classification paramétrique robuste partiellement supervisée en reconnaissance des formes*, Thèse de l'Université de La Rochelle, 2001
- Saporta, 1990** Saporta G., *Probabilités, analyse des données et statistiques*, Editions TECHNIP, 1990
- Schulze, 2001** Schulze D., Heinrici H., Zetzener H., *The ring shear tester as a valuable tool for silo design and powder characterization*, Powder handling processing, vol 13, n°1, p19-24, 2001
- Schulze, 2010** Schulze D., *Flow Properties of Powders and Bulk Solids*, 2010 (<http://www.dietmarschulze.de/grdle1.pdf>)
-

-
- Schwartzentruber, 2006** **Schwartzentruber LA., Le Roy R., Cordin J.,** *Rheological behaviour of fresh pastes formulated from a self compacting concrete*, Cement and concrete research 36, p1203-1213, 2006
- Sedran, 1999** **Sedran T.,** *Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivellants*, 1999
- Sedran, 1999** **Sedran T., de Larrard F.,** *Optimization of self-compacting concrete thanks to packing model*, 1st International RILEM Symposium on SCC, p321–332, 13-14 September 1999, Stockholm, Sweden
- Skarendahl, 2000** **Skarendahl A., Petersson O.,** *Self_compacting concrete*, State of art report of RILEM technical committee 174-SCC, 2000
- Smeaton, 1793** **Smeaton J.,** *A narrative of the building ... of the Eddystone lighthouse*, 2nd edition, London, 1793
- Su, 2001** **Su N., Hsu KC., Chai HW.,** *A simple mix design method for self-compacting concrete*, Cement and concrete Research, 31, 12, 1799-1807, 2001.

T

-
- Tangtermsirikul, 1995** **Tangtermsirikul S., Bui VK.,** *Blocking criteria for the aggregate phase of self-compacting high performance concrete*, Proceeding of the Regional Symposium on Infrastructure Development in Civil Thailand, p58-69, December 1995, Bangkok
- Tattersall, 1983** **Tattersall GH., Banfill PFG.,** *The Rheology of Fresh Concrete*, Pitman, pp.254-305, 1983
- Thompson, 1989** **Thompson DW., Pownall PG.,** *Surface Electrical Properties of Calcite*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 131, No. 1, p74-82, 1989
- Topçu, 2003** **Topçu IB., Uğurlu A.,** *Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete*, Cement and Concrete Research 33, p1071-1075, 2003
- Tsivilis, 1999-1** **Tsivilis S., Chaniotakis E., Batis G., Meletiou C., Kasselouria V., Kakali G., Sakellariou A., Pavlakis G., Psimadas C.,** *The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete*, Cement and Concrete Composites 21, p139-146, 1999, DOI:10.1016/S0958-9465(98)00037-7
- Tsivilis, 1999-2** **Tsivilis S., Chaniotakis E., Badogiannis E., Pahoulasa G., Ilias A.,** *A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements*, Cement and Concrete Composites 21, p107-116, 1999
- Tsivilis, 2000** **Tsivilis S., Batis G., Chaniotakis E., Grigoriadis Gr., Theodossis D.,** *Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar*, Cement and concrete research 30, p1679-1683, 2000, DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00372-0
- Tsivilis, 2003** **Tsivilis S., Tsantilas J., Kakali G., Chaniotakis E., Sakellariou A.,** *The permeability of Portland limestone cement concrete*, Cement and Concrete Research 33, p1465–1471, 2003, DOI:10.1016/S0008-8846(03)00092-9
- Turcry, 2004** **Turcry P.,** *Retrait et Fissuration des Bétons Autoplaçants Influence de la Formulation*, Thèse de doctorat de l'École Centrale de Nantes, 223 p., 2004

V

-
- Voglis, 2005** **Voglis N., Kakali G., Chaniotakis E., Tsivilis S.,** *Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements*, Cement & Concrete Composites 27, 191-196, 2005

W

-
- Walraven, 2003** **Walraven J.,** *Structural applications of self compacting concrete*, Proceedings of 3rd RILEM International Symposium on Self Compacting Concrete, Reykjavik, Iceland, p15-22, August 2003
-
- Wilun, 1972** **Wiłun Z., Starzewski K.,** *Soil mechanics in foundation engineering*. Vol. 1 and 2, London: Intertext Books, 1972

Wong, 2008 **Wong HHC., Kwan AKH.,** *Packing density of cementitious materials: part 1— measurement using a wet packing method*, *Materials and Structures* 41, p689–701, 2008

Wong, 2008 **Wong HHC., Kwan AKH.,** *Rheology of Cement Paste: Role of Excess Water to Solid Surface Area Ratio*, *Journal of materials in civil engineering*, 2008

X

Xiong, 2003 **Xiong X., Van Breugel K.,** *Hydration processes of cements blended with limestone powder -Experimental study and numerical simulation*, *Proceedings of the 11th ICC*, Durban, 2003

Y

Ye, 2007 **Ye G., Liu X., De Schutter G., Poppe AM., Taerwe L.,** *Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes*, *Cement & Concrete Composites* 29, p94-102, 2007

Z

Zhang, 1980 **Zhang F., Zhou Z., Lou Z.,** *Solubility product and stability of ettringite*, *Proceedings of the 7th ICC*, Paris, vol2, 1980

Zhu, 2003 **Zhu W., Bartos PJM.,** *Permeation properties of self-compacting concrete*, *Cement and Concrete Research* 33, p921-926, 2003, DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01090-6

Zhu, 2004 **Zhu W., Gibbs JC.,** *Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete*, *Cement and Concrete Research* 35, p1457-1462, 2005

ANNEXES

ANNEXE 1. CHAPITRE 1**A.1.1 CLASSES D'ENVIRONNEMENT ET COEFFICIENT DE PRISE EN COMPTE DU FILLER**

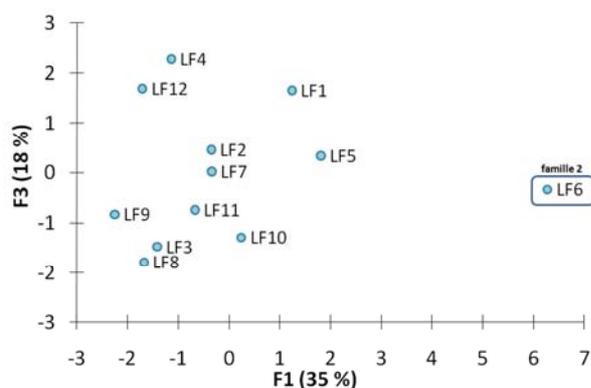
Tableau 1.1.1: valeurs limites applicables en France pour la composition et les propriétés du béton prêt à l'emploi en fonction de la classe d'exposition dans le cas du filler calcaire [NF EN 206-1]

	Description	Teneur minimale en Leq (kg/m ³)	Rapport E _{eff} /Leq. maximal	Classe de résistance minimale	A/(A+C)
X0	Aucun risque de corrosion ou attaque	150		C20/25	0,25
XC1		260	0,65	C20/25	0,25
XC2	Corrosion induite par carbonatation	260	0,65	C20/25	0,25
XC3		280	0,60	C25/30	0,25
XC4		280	0,60	C25/30	0,25
XS1	Corrosion induite par les chlorures (cas de l'eau de mer)	330	0,55	C30/37	0,05
XS2		330	0,55	C30/37	0,05
XS3		350	0,50	C35/45	0,05
XD1	Corrosion induite par les chlorures (chlorures autres que l'eau de mer)	280	0,60	C25/30	0,25
XD2		330	0,55	C30/37	0,05
XD3		350	0,50	C35/45	0,05
XF1	Attaque gel/dégel	280	0,60	C25/30	0,25
XF2		300	0,55	C25/30	0,25
XF3		315	0,55	C30/37	0,25
XF4		340	0,45	C30/37	0,05
XA1	Environnements chimiquement agressifs	330	0,55	C30/37	0,00
XA2		350	0,50	C35/45	0,00
XA3		385	0,45	C40/50	0,00

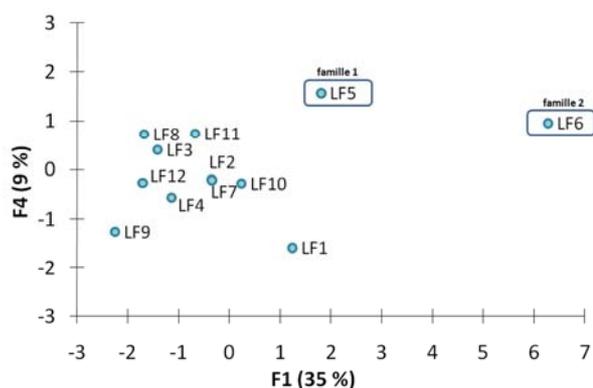
ANNEXE 2. CHAPITRE 2

A.2.1 ACP REALISEE SUR LES FILLERS

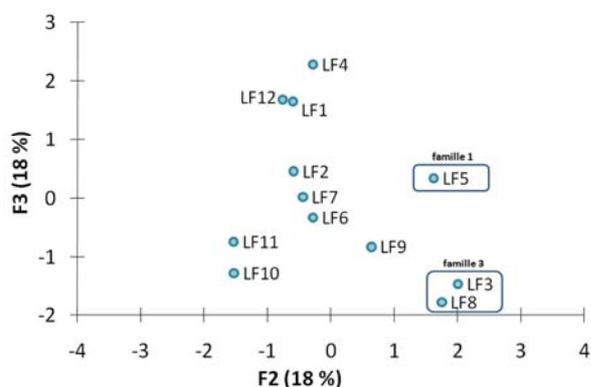
La famille 2 est toujours représentée par l'axe 1 (2.2.1a et b) puisque le filler LF6 se distingue par son fort dosage en argiles (valeur de bleu et dosages en oxydes les plus importants). De la même manière on peut associer la famille 3 à l'axe 2 (2.2.1c) qui nous montre que les fillers (LF3 et LF8) se détachent par leurs dosages plus importants en MgO. La famille 1 existe dès lors que la représentation est faite à partir des axes 1 et 2 (à relier au dosage important en SiO₂ et en soufre). Les axes 3 et 4 (2.2.1d) ne permettent pas de distinguer des familles de fillers du fait de leur faible inertie cumulée.



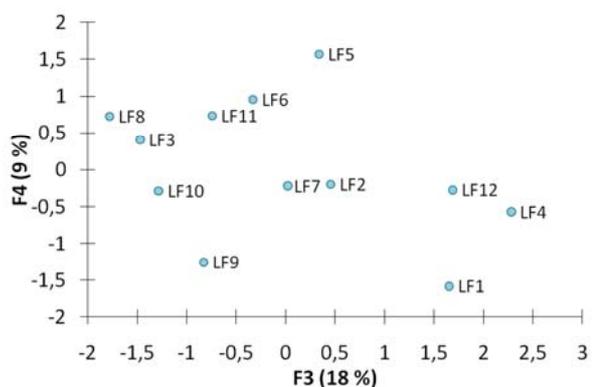
a) représentation des fillers selon les axes 1 et 3 (53% de la variabilité)



b) représentation des fillers selon les axes 1 et 4 (44% de la variabilité)



c) représentation des fillers selon les axes 2 et 3 (36% de la variabilité)

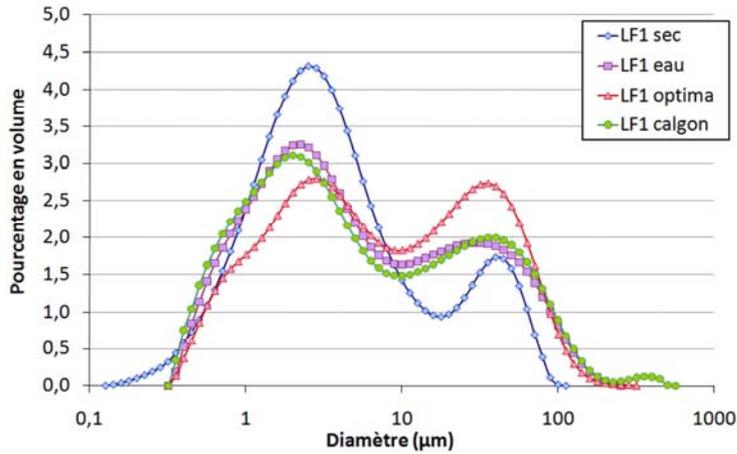


d) représentation des fillers selon les axes 3 et 4 (27% de la variabilité)

Figure 2.1.1: représentation des fillers selon les autres axes

A.2.2 INDICATEURS DE GRANULOMETRIE ET PARAMETRES DE DESCRIPTION DES DISTRIBUTIONS

La dispersion voie sèche est obtenue par une injection des poudres dans la cellule de mesure sous une pression de 3bars.



Coefficient d'uniformité :

$$C_U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

Coefficient de courbure :

$$C_C = \frac{d_{30}^2}{d_{10} \cdot d_{60}}$$

Figure 2.2.1: granulométrie du filler LF1

Tableau 2.2.1: granulométrie du filler LF1

	sec	Eau	Eau+optima220	Eau+calgon
passant < 5µm (%)	66,1	54,5	45,3	54,3
d₁₀ (µm)	0,8	0,8	1,0	0,7
d₃₀ (µm)	1,8	1,8	2,5	1,8
d₅₀ (µm)	2,8	4,0	6,3	4,0
d₆₀ (µm)	4,0	7,1	12,6	8,0
d₉₀ (µm)	31,7	50,2	50,2	56,4
C_U	5,01	8,91	12,59	11,22
C_C	1,00	0,56	0,50	0,56

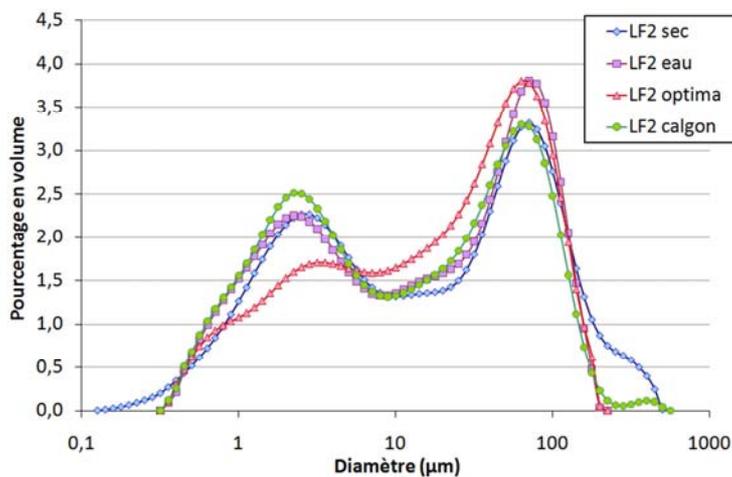


Figure 2.2.2: granulométrie du filler LF2

Tableau 2.2.2: granulométrie du filler LF2

	sec	Eau	Eau+optima220	Eau+calgon
passant < 5μm (%)	35,4	36,2	28,4	39,1
d₁₀ (μm)	1,3	1,1	1,4	1,1
d₃₀ (μm)	3,6	3,2	5,6	2,8
d₅₀ (μm)	17,8	15,9	20,0	12,6
d₆₀ (μm)	35,6	31,7	31,7	25,2
d₉₀ (μm)	112,5	89,3	89,3	89,3
C_U	28,18	28,18	22,39	22,39
C_C	0,28	0,28	0,71	0,28

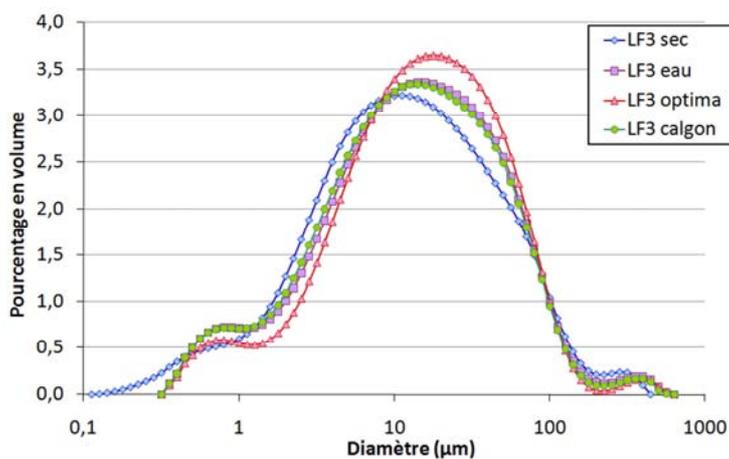


Figure 2.2.3: granulométrie du filler LF3

Tableau 2.2.3: granulométrie du filler LF3

	sec	Eau	Eau+optima220	Eau+calgon
passant < 5μm (%)	28,4	24,6	20,5	25,7
d₁₀ (μm)	1,8	2,0	2,5	2,0
d₃₀ (μm)	5,0	6,3	7,1	5,6
d₅₀ (μm)	11,2	12,6	14,2	12,6
d₆₀ (μm)	15,9	17,8	20,0	17,8
d₉₀ (μm)	63,2	63,2	56,4	56,4
C_U	8,91	8,91	7,94	8,91
C_C	0,89	1,12	1,00	0,89

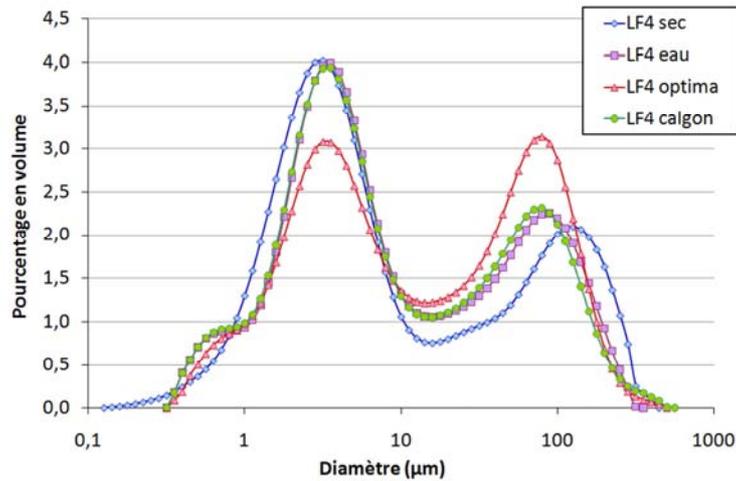


Figure 2.2.4: granulométrie du filler LF4

Tableau 2.2.4: granulométrie du filler LF4

	sec	Eau	Eau+optima220	Eau+calgon
passant < 5µm (%)	51,0	46,7	38,6	47,1
d ₁₀ (µm)	1,3	1,4	1,4	1,3
d ₃₀ (µm)	2,5	3,2	3,6	2,8
d ₅₀ (µm)	5,0	5,6	11,2	5,6
d ₆₀ (µm)	8,9	11,2	25,2	11,2
d ₉₀ (µm)	141,6	100,2	100,2	100,2
C _U	7,08	7,94	17,78	8,91
C _C	0,56	0,63	0,35	0,56

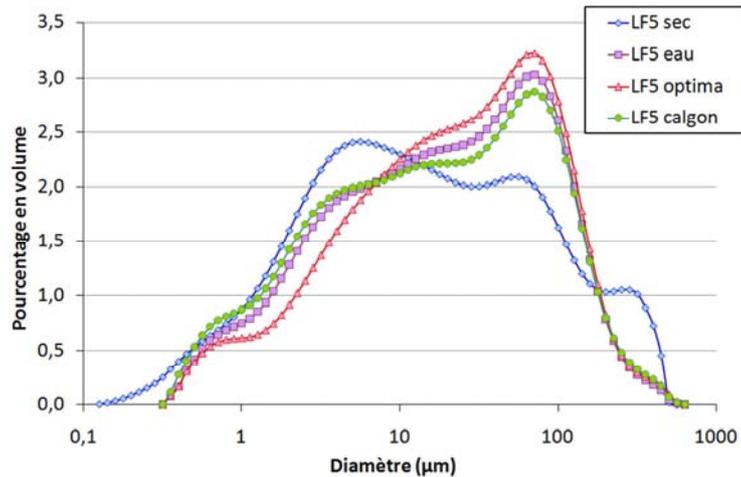


Figure 2.2.5: granulométrie du filler LF5

Tableau 2.2.5: granulométrie du filler LF5

	sec	Eau	Eau+optima220	Eau+calgon
passant < 5 μ m (%)	31,7	24,8	20,2	27,5
d ₁₀ (μ m)	1,4	2,0	2,2	1,6
d ₃₀ (μ m)	4,5	7,1	8,9	5,6
d ₅₀ (μ m)	12,6	20,0	22,4	17,8
d ₆₀ (μ m)	22,4	31,7	35,6	28,3
d ₉₀ (μ m)	141,6	112,5	112,5	112,5
C _U	15,85	15,85	15,85	17,78
C _C	0,63	0,79	1,00	0,71

A.2.3 DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES CIMENTS

Distributions granulométriques des ciments C1 et C3 mesurées par diffraction laser avec une dispersion en voie humide dans de l'éthanol.

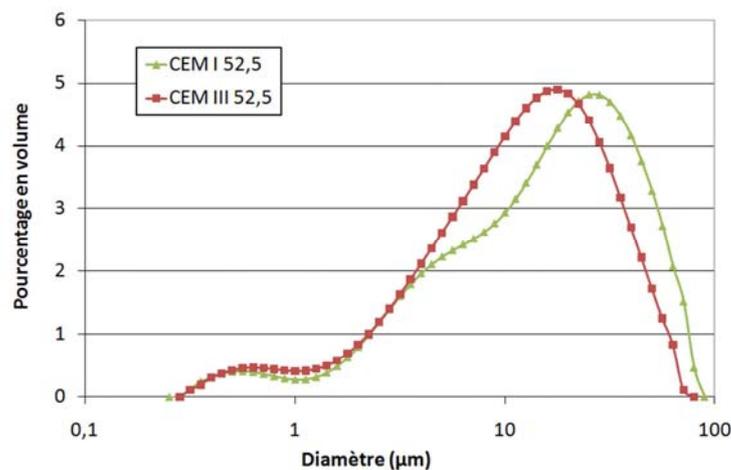


Figure 2.3.1: granulométrie laser des ciments C1 et C3

Tableau 2.3.1: granulométrie des ciments C1 et C3

	C1	C3
passant < 5 μ m (%)	18,5	21,5
d ₁₀ (μ m)	3,2	2,5
d ₃₀ (μ m)	8,0	7,1
d ₅₀ (μ m)	15,9	12,6
d ₆₀ (μ m)	22,4	15,9
d ₉₀ (μ m)	50,2	35,6
C _U	7,1	6,3
C _C	0,9	1,3

ANNEXE 3. CHAPITRE 3**A3.1 DETERMINATION DES INDEX DE CARR**

Les tableaux présentés ici permettent de calculer les index de Carr en fonction des résultats obtenus lors des différentes mesures sur poudres sèches.

Tableau 3.1.1 détermination de l'index de coulabilité

Index	coulabilité	Angle de talus		Compressibilité		Angle de spatule		Cohésion	
		angle	index	%	index	angle	index	%	index
82-90	Excellente	<25	25	<5	25	<25	25	<6	15
		26-29	24	6-9	23	26-30	24		
		30	22,5	10	22,5	31	22,5		
75-81	Très bonne	31	22	11	22	32	22	<6	15
		32-34	21	12-14	21	33-37	21		
		35	20	15	20	28	20		
67-74	bonne	36	19,5	16	19,5	39	19,5	<6	15
		37-39	18	17-19	18	40-44	18		
		40	17,5	20	17,5	45	17,5		
60-66	normale	41	17	21	17	46	17	<6	15
		42-44	16	22-24	16	47-59	16		
		45	15	25	15	60	15		
40-59	Mauvaise	46	14,5	26	14,5	61	14,5	6-9	14,5
		47-54	12	27-30	12	62-74	12	10-29	12
		55	10	31	10	75	10	30	10
20-39	Très mauvaise	56	9,5	32	9,5	76	9,5	31	9,5
		57-64	7	33-36	6	77-89	7	31-54	7
		65	5	37	5	90	5	55	5
0-19	Exécrable	66	4,5	38	4,5	91	4,5	56	4,5
		67-89	2	39-45	2	92-99	2	57-79	2
		90	0	>45	0	>99	0	>79	0

Tableau 3.1.2: détermination de l'index de déferlement

Index	déferlement	Coulabilité		Angle de chute		Angle de différence		Dispersibilité	
		angle	index	angle	index	angle	index	%	index
80-100	très fort risque	>60	25	<10	25	>30	25	>50	25
		56-59	24	11-19	24	28-29	24	44-49	24
		55	22.5	20	22.5	27	22.5	43	22.5
		54	22	21	22	26	22	42	22
		50-53	21	22-24	21	25	21	36-41	21
		49	20	25	20	24	20	35	20
60-79	fort risque	48	19.5	26	19.5	23	19.5	34	19.5
		45-47	18	27-29	18	20-22	18	29-33	18
		44	17.5	30	17.5	19	17.5	28	17.5
		43	17	31	17	18	17	27	17
		40-42	16	32-39	16	16-17	16	21-26	16
		39	15	40	15	15	15	20	15
40-59	tendance à déferler	38	14.5	41	14.5	14	14.5	19	14.5
		34-37	12	42-49	12	11-13	12	11-18	12
		33	10	50	10	10	10	10	10
25-39	risque potentiel	32	9.5	51	9.5	9	9.5	9	9.5
		29-31	8	52-56	8	8	8	8	8
		28	6.25	57	6.25	7	6.25	7	6.25
0-24	aucun risque	27	6	58	6	6	6	6	6
		23-26	3	59-64	3	1-5	3	1-5	3
		<23	0	>64	0	0	0	0	0

A.3.2 DETAILS DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES EN FONCTION DES CONTRAINTES DE CONSOLIDATION

Tableau 3.2.1: détails des caractéristiques mécaniques pour une contrainte de consolidation de 2,5 kPa

Poudre	σ_c (en kPa)	σ_1 (en kPa)	$ff_c = \sigma_1/\sigma_c$
LF1	3,6	6,3	1,75
LF2	2,7	5,7	2,11
LF3	1	6,1	6,10
LF4	3,3	6	1,82
LF5	2	6,3	3,15

Tableau 3.2.2: détails des caractéristiques mécaniques pour une contrainte de consolidation de 5 kPa

Poudre	σ_c (en kPa)	σ_1 (en kPa)	$ff_c = \sigma_1/\sigma_c$
LF1	4,8	12,9	2,69
LF2	3,7	12,0	3,24
LF3	2,6	11,2	4,31
LF4	4,6	11,9	2,59
LF5	3,3	11,9	3,61

Tableau 3.2.3: détails des caractéristiques mécaniques pour une contrainte de consolidation de 10 kPa

Poudre	σ_c (en kPa)	σ_1 (en kPa)	$ff_c = \sigma_1/\sigma_c$
LF1	9,3	23,2	2,49
LF2	5,7	22,4	3,93
LF3	4,0	21,9	5,48
LF4	7,4	22,5	3,04
LF5	5,8	22,7	3,91

Tableau 3.2.4: détails des caractéristiques mécaniques pour une contrainte de consolidation de 19 kPa

Poudre	σ_c (en kPa)	σ_1 (en kPa)	$ff_c = \sigma_1/\sigma_c$
LF1	13,1	44,3	3,38
LF2	9,0	42,7	4,74
LF3	5,7	40,5	7,11
LF4	10,7	42,6	3,98
LF5	8,7	43,3	4,98

ANNEXE 4. CHAPITRE 4

A.4.1 PROPRIETES D'ÉCOULEMENT DES SUSPENSIONS CIMENTAIRES

Tableau 4.1.1: valeurs de seuil des mélanges cimentaires avec le CEM1 (Pa)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
1	2,1	1,8	1,7	1,7	1,7
2	3,3	2,8	3,3	3,3	2,8
3	1,9	1,9	1,8	1,7	1,9
4	2,8				
5	3,3	6,8	2,8	3,3	3,8
6	3,3	6,8	3,3		
7	4,3				
8	2,3	2,4	3,8	2,2	4,8
9	3,4				
10	2,4				
11	1,4	1,9			
12	2,3				
13	4,8				
14	3,3	3,8	3,2	0,7	2,7
15	2,2				
16	22,0	15,8	32,8	7,4	47,3
17	4,3				
18	6,5	7,8	8,8	6,8	9,5
19	5,1				
20	4,2				

Tableau 4.1.2: valeurs de viscosité à 5 s^{-1} des mélanges cimentaires avec le CEM1 (Pa.s)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
1	0,36	0,26	0,22	0,26	0,30
2	0,28	0,21	0,23	0,25	0,27
3	0,17	0,13	0,12	0,12	0,14
4	0,20				
5	0,40	0,41	0,47	0,50	0,56
6	0,45	1,10	0,53		
7	0,67				
8	0,67	0,46	0,48	0,35	0,58
9	0,53				
10	0,79				
11	0,19	0,17			
12	0,28				
13	0,49				
14	0,39	0,55	0,27	0,47	0,28
15	0,30				
16	4,65	4,46	5,73	3,65	6,54
17	1,04				
18	2,04	1,78	2,17	1,51	3,36
19	0,82				
20	0,65				

Tableau 4.1.3: valeurs de viscosité à 100 s^{-1} des mélanges cimentaires avec le CEM1 (Pa.s)

	LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
1	0,36	0,33	0,37	0,35	0,42
2	0,36	0,31	0,34	0,29	0,32
3	0,17	0,16	0,16	0,12	0,16
4	0,25				
5	0,43	0,41	0,41	0,38	0,43
6	0,50	0,80	0,64		
7	0,56				
8	0,64	0,60	0,72	0,52	0,74
9	0,47				
10	0,44				
11	0,19	0,17			
12	0,29				
13	0,59				
14	0,45	0,55	0,57	0,47	0,49
15	0,39				
16	2,65	2,45	3,02	2,41	2,99
17	0,86				
18	1,87	1,75	2,86	1,44	2,60
19	0,67				
20	0,75				

A.4.2 CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS CIMENTAIRES ET LES PROPRIETES DES FILLERS

Tableau 4.2.1: Corrélations entre les propriétés rhéologiques des suspensions cimentaires et les propriétés des fillers

$\tau_{\text{seuil}} = \pm 0,8$	%<5 μm	Blaine	BET	ffc 2,5	Zeta
Seuil C1-8	-0,60	-0,60	-0,20	0,60	0,40
Seuil-C1-14	0,00	0,00	0,40	0,00	-0,20
Seuil C1-16	-0,40	-0,40	0,00	0,40	0,20
V5s-1 C1-8	0,00	0,00	0,40	0,00	-0,20
V5s-1 C1-14	0,40	0,40	0,40	-0,40	-0,60
V5s-1 C1-16	-0,40	-0,40	0,00	0,40	0,20
V100s-1 C1-8	-0,40	-0,40	0,00	0,40	0,20
V100s-1 C1-14	-0,80	-0,80	-0,40	0,80	0,60
V100s-1 C1-16	-0,60	-0,60	-0,20	0,60	0,40

A.4.3 Mesure des compacités optimales humides sur pâtes

Tableau 4.3.1: ratio des vides et ratio d'air mesurés sur suspensions cimentaires avec C1 à compacité maximale

		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
25%LF+C1 avec 1%Sp	R_{Vmin}	0,519	0,534	0,543	0,485	0,543
	R_{Air_min}	0,069	0,084	0,093	0,060	0,068
35%LF+C1 avec 1%Sp	R_{Vmin}	0,440	0,482	0,519	0,478	0,482
	R_{Air_min}	0,040	0,057	0,069	0,053	0,057

Tableau 4.3.2: ratio des vides et ratio d'air mesurés sur suspensions cimentaires avec C3 à compacité maximale

		LF1	LF2	LF3	LF4	LF5
25%LF+C3 avec 1%Sp	R_{Vmin}	0,523	0,515	0,544	0,534	0,537
	R_{Air_min}	0,069	0,084	0,093	0,060	0,068

ANNEXE 5. CHAPITRE 5

A.5.1 FORMULATIONS THEORIQUES DES BETONS AUTOPLAÇANT (POUR 25 L/M³ D'AIR)

Tableau 5.1.1: compositions théoriques des bétons avec 25% de filler et du C1

		25%LF1_C1	25%LF2_C1	25%LF3_C1	25%LF4_C1	25%LF5_C1
Sable 0-0,315	Kg/m ³	273,8	275,1	275,8	279,0	274,9
Sable 0,315-1	Kg/m ³	250,9	252,1	252,8	255,7	252,0
Sable 1-4	Kg/m ³	282,9	284,3	285,0	288,3	284,1
gravier 4-8	Kg/m ³	807,6	811,5	813,7	823,1	811,0
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
Sp	Kg/m ³	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Eau gâchage	Kg/m ³	212,8	209,8	208,1	201,0	210,2

Tableau 5.1.2: compositions théoriques des bétons avec 35% de filler et du C1

		35%LF1_C1	35%LF2_C1	35%LF3_C1	35%LF4_C1	35%LF5_C1
Sable 0-0,315	Kg/m ³	268,7	269,1	268,6	271,1	269,6
Sable 0,315-1	Kg/m ³	246,2	246,7	246,2	248,4	247,1
Sable 1-4	Kg/m ³	277,6	278,1	277,6	280,1	278,6
gravier 4-8	Kg/m ³	792,5	793,9	792,4	799,6	795,3
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	122,5	122,5	122,5	122,5	122,5
Sp	Kg/m ³	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Eau gâchage	Kg/m ³	210,9	209,8	210,9	205,5	208,8

Tableau 5.1.3: compositions théoriques des bétons avec 25% de filler et du C3

		25%LF1_C3	25%LF2_C3	25%LF3_C3	25%LF4_C3	25%LF5_C3
Sable 0-0,315	Kg/m ³	274,2	276,4	275,7	276,2	275,4
Sable 0,315-1	Kg/m ³	251,3	253,3	252,6	253,1	252,4
Sable 1-4	Kg/m ³	283,4	285,6	284,8	285,4	284,5
gravier 4-8	Kg/m ³	809,0	815,2	813,2	814,7	812,3
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
Sp	Kg/m ³	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Eau gâchage	Kg/m ³	208,0	203,2	204,8	203,6	205,5

A.5.2 FORMULATIONS REELLES DES BETONS AUTOPLAÇANTS

Tableau 5.2.1: composition des bétons avec 25% de filler et du C1

		25%LF1_C1	25%LF2_C1	25%LF3_C1	25%LF4_C1	25%LF5_C1
Sable 0-0,315	Kg/m ³	273,8	275,1	275,8	279,0	274,9
Sable 0,315-1	Kg/m ³	250,9	252,1	252,8	255,7	252,0
Sable 1-4	Kg/m ³	282,9	284,3	285,0	288,3	284,1
gravier 4-8	Kg/m ³	807,6	811,5	813,7	823,1	811,0
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	87,499	87,5	87,5	87,5	87,5
Sp	Kg/m ³	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Eau gâchage	Kg/m ³	210,8	211,0	209,1	205,8	208,1

Tableau 5.2.2: composition des bétons avec 35% de filler et du C1

		35%LF1_C1	35%LF2_C1	35%LF3_C1	35%LF4_C1	35%LF5_C1
Sable 0-0,315	Kg/m ³	268,7	269,1	268,6	271,1	269,6
Sable 0,315-1	Kg/m ³	246,2	246,7	246,2	248,4	247,1
Sable 1-4	Kg/m ³	277,6	278,1	277,6	280,1	278,6
gravier 4-8	Kg/m ³	792,5	793,9	792,4	799,6	795,3
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	122,5	122,5	122,5	122,5	122,5
Sp	Kg/m ³	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Eau gâchage	Kg/m ³	209,9	207,8	209,1	213,1	208,8

Tableau 5.2.3: composition des bétons avec 25% de filler et du C3

		25%LF1_C3	25%LF2_C3	25%LF3_C3	25%LF4_C3	25%LF5_C3
Sable 0-0,315	Kg/m ³	274,2	276,4	275,7	276,2	275,4
Sable 0,315-1	Kg/m ³	251,3	253,3	252,6	253,1	252,4
Sable 1-4	Kg/m ³	283,4	285,6	284,8	285,4	284,5
gravier 4-8	Kg/m ³	809,0	815,2	813,2	814,7	812,3
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
Sp	Kg/m ³	4,4	4,4	4,4	4,4	4,4
Eau gâchage	Kg/m ³	202,8	206,2	210,8	209,6	208,5

A.5.3 FORMULATIONS DES BETONS SUPPLEMENTAIRES (POUR 25L/M³ D'AIR)Tableau 5.3.1: Formulations des bétons supplémentaires (pour 25L/m³ d'air)

		25%LF1 +C1-0,055	25%LF2 +C1-0,052	25%LF3 +C1-0,061	25%LF3 +C1-0,074	35%LF2 +C1-0,077	25%LF3 +C3-0,050
Sable 0-0,315	Kg/m ³	276,3	277,6	276,6	274,1	266,3	275,7
Sable 0,315-1	Kg/m ³	253,2	254,4	253,5	251,2	244,1	252,6
Sable 1-4	Kg/m ³	285,5	286,9	285,8	283,2	275,2	284,8
gravier 4-8	Kg/m ³	814,9	818,9	816,0	808,5	785,6	813,2
Ciment	Kg/m ³	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0	350,0
Filler	Kg/m ³	87,5	87,5	87,5	87,5	122,5	87,5
Sp	Kg/m ³	4,4	4,38	4,4	4,4	4,7	4,4
Eau gâchage	Kg/m ³	207,2	204,2	206,4	212,0	216,1	204,8

A.5.4 PROPRIETES D'ECOULEMENT DES BETONS SUPPLEMENTAIRES

Tableau 5.4.1: propriétés des bétons supplémentaires avec 25% filler et C1

		25%LF1 +C1-0,055	25%LF2 +C1-0,052	25%LF3 +C1-0,061	25%LF3 +C1-0,074
Etalement	cm	71,5	64	67	77
t50	s	1,5	4	1,4	<1
Jring	cm	-5	-1	NM	-4
Passage Lbox		0,86	0,7	0,8	0,9
t V-funnel	s	4	6	NM	5
Stabilité tamis	%	7,43	3,2	NM	10%
masse volumique	kg/m ³	2321	2290	NM	2297
teneur en air	%	1,9	3	NM	2,3

Tableau 5.4.2: propriétés des bétons supplémentaires

		35%LF2 +C1-0,077	25%LF3 +C3-0,050
Etalement	cm	78	75
t50	s	<1	1,6
Jring	cm	-3	-2
Passage Lbox		0,97	0,99
t V-funnel	s	4	7
Stabilité tamis	%	11,8	8,3
masse volumique	kg/m ³	2306	2297
teneur en air	%	1,4	1,8

A.5.5 COMPOSITIONS DES BETONS DE VALIDATION (POUR 25L/M³ D'AIR)*Tableau 5.5.1: composition des bétons de validation (dosage en kg)*

		50%LF1+C1	50%LF3+C1	50%LF4+C1	25%LF12+C2
Sable 0-0,315	Kg/m³	276,0	273,3	275,7	275,6
Sable 0,315-1	Kg/m³	252,9	250,5	252,6	252,6
Sable 1-4	Kg/m³	285,2	282,4	284,8	284,8
gravier 4-8	Kg/m³	814,0	806,2	813,1	812,9
Ciment	Kg/m³	288,8	285,4	286,3	350,0
Filler	Kg/m³	144,4	142,7	143,1	87,5
Sp	Kg/m³	4,3	4,3	4,3	4,4
Eau gâchage	Kg/m³	202,6	198,8	198,9	209,4