
Comportement rhéologique des matériaux cimentaires par cisaillement oscillatoire aux grandes amplitudes

Conte Théau¹, Chaouche Mohend²

¹ (LMT-ENS Cachan, 61 avenue du président Wilson 94230 Cachan, theau.conte@ens-cachan.fr)

² (CNRS LMT-ENS Cachan, 61 avenue du président Wilson 94230 Cachan, chaouche@lmt.ens-cachan.fr)

RÉSUMÉ. Cette étude cherche à caractériser les différents comportements rhéologiques des matériaux cimentaires grâce à une procédure unique : la rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes. Nous considérons ici l'impact de l'ajout de superplastifiant sur le comportement viscoélastique non-linéaire d'une pâte de ciment. Dans cette optique, la signature rhéologique du matériau en fonction de l'amplitude de la déformation et de la fréquence est étudiée de manière qualitative. Malgré la difficulté de traitement des données en régime non linéaire l'évolution du comportement rhéologique est mise en évidence. Notamment, le comportement rhéofluidifiant à grandes déformations et l'impact du superplastifiant.

ABSTRACT. This study investigates how to characterize different rheological behaviour of cementitious materials under a new procedure: large amplitude oscillatory shear. Here, we consider the impact of superplasticizer on the non-linear viscoelastic response of a cement paste. In this context, rheological signature of materials versus deformation amplitude and frequency is studied. In spite of difficulties of data processing into non linear regime, rheological behaviour evolution is highlighted. Especially, shear thinning behaviour under large amplitude and the impact of superplasticizer

MOTS-CLÉS : rhéologie, pâte de ciment, LAOS

KEYWORDS: rheology, cement paste, LAOS

1. Introduction

Le comportement rhéologique des matériaux cimentaires à l'état frais demeure relativement peu exploré à ce jour sachant que ces aspects sont cruciaux d'un point de vue applicatif : pompage, projection, temps ouvert, auto-plaçance, pression sur les coffrages, etc. Cela pourrait notamment être du à la complexité de ce type de matériau qui est multiphasique et évolutif. Il est ainsi très difficile de définir les procédures rhéologiques pertinentes pour ces matériaux. Le comportement rhéologique des matériaux cimentaires présente quasiment tous les aspects possibles que l'on peut rencontrer avec les fluides complexes : seuil d'écoulement, thixotropie, aspects rhéofluidifiant/rhéopaisissant, vieillissement, localisation des déformations, etc [III 88].

Dès la mise en contact d'une poudre de ciment Portland avec l'eau les premiers hydrates commencent à se former (notamment l'ettringite et la portlandite). Cela va avoir un impact significatif sur les propriétés rhéologiques initiales. Après les premières minutes, on rentre dans une période dite d'induction (typiquement 1-2h) pendant laquelle la concentration en hydrates évolue peu. Toutefois, les concentrations ioniques et le pH de la solution interstitielle évoluent même pendant la période d'induction. Cela va entraîner l'évolution de l'état de floculation de la pâte de ciment. On peut notamment le voir à travers l'évolution (approximativement réversible) du module élastique en rhéologie oscillatoire aux faibles amplitudes (SAOS) [KAW 12] en fonction du temps pendant cette période d'induction.

Différents protocoles rhéologiques ont été appliqués dans la littérature pour caractériser le comportement rhéologique des pâtes cimentaires : courbes d'écoulement, fluage, SAOS, etc. Toutefois une procédure unique ne permet pas de caractériser complètement le comportement de la pâte. Dans cette étude nous considérons, pour la première fois à notre connaissance, le comportement rhéologique d'une pâte cimentaire sous cisaillement oscillant aux grandes amplitudes (LAOS). Ce protocole pourrait s'avérer suffisant à lui tout seul pour caractériser le comportement rhéologique complet d'un matériau cimentaire.

2. Principe de la rhéologie aux grandes amplitudes

Contrairement au SAOS, qui permet de sonder mécaniquement la microstructure au repos, le protocole rhéologique LAOS permet d'accéder aux propriétés dynamiques dans le régime non-linéaire où le matériau est déstructuré. Ainsi à partir de ce type de mesures on peut théoriquement déduire toutes les propriétés rhéologiques du matériau, y compris le seuil d'écoulement, l'aspect rhéofluidifiant/rhéopaisissant, la thixotropie, etc. Le principe de la méthode est décrit brièvement ci-après. Pour plus de détails le lecteur peut consulter l'article de revue (A review of nonlinear oscillatory shear tests : Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS) [HYU 11].

2.1. Décomposition de la réponse en contrainte

En rhéologie oscillatoire, on soumet notre matériau à un cisaillement oscillatoire en déformation dont l'amplitude et la fréquence sont fixées :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad [1]$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad [2]$$

Ensuite, la réponse du matériau est étudiée en terme de contrainte. Dans le régime linéaire (amplitude de déformation suffisamment faible) la réponse en est également sinusoïdale, de même fréquence mais avec un certain déphasage. Il s'agit dans ce cas du protocole SAOS. Dans le régime non linéaire la réponse n'est plus sinusoïdale. La contrainte peut se décomposer en série de Taylor [HYU 11] :

$$\sigma(t) = \sum_{i=0} \sum_{j=0} C_{ij} \gamma^i(t) \dot{\gamma}^j(t) \quad [3]$$

La réponse en contrainte d'un matériau visco-élastique est indépendante de la direction de l'écoulement, on a donc un critère de symétrie. Grâce à cette condition de symétrie la contrainte peut se décomposer en ne considérant

que les ordres impairs. Par ailleurs en combinant la décomposition de Taylor de la contrainte et les expressions de la déformation et du taux de déformation, l'expression de la contrainte devient (sous forme de série de Fourier) :

$$\sigma(t) = \sum_{p, \text{odd}} \sum_{q, \text{odd}}^p \gamma_0^q [a_{pq} \sin(q\omega t) + b_{pq} \cos(q\omega t)] \quad [4]$$

Néanmoins, il est difficile d'interpréter physiquement les différents coefficients de la décomposition en série de Fourier. Cho a montré, en étendant la méthode de décomposition orthogonale de la contrainte, que cette dernière était la somme de deux termes indépendants. Un premier dépendant exclusivement de la déformation (la partie élastique) et un second qui ne dépend que du taux de cisaillement (la partie visqueuse) [Cho 2005] :

$$\sigma(x) = \frac{\sigma(\gamma, \dot{\gamma}) - \sigma(-\gamma, \dot{\gamma})}{2} = \gamma_0 \sum_{n, \text{odd}} G'_n(\omega, \gamma_0) \sin(n\omega t) \quad [5]$$

$$\sigma(y) = \frac{\sigma(\gamma, \dot{\gamma}) - \sigma(\gamma, -\dot{\gamma})}{2} = \gamma_0 \sum_{n, \text{odd}} G''_n(\omega, \gamma_0) \cos(n\omega t) \quad [6]$$

$$x = \gamma/\gamma_0 = \sin(\omega t); y = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0 = \cos(\omega t) \quad [7]$$

De manière équivalente, la réponse en contrainte peut s'écrire sous forme d'une décomposition en polynôme de Chebyshev dont les coefficients ont un sens physique plus clair [EWO 08] :

$$\sigma(x) = \gamma_0 \sum_{n, \text{odd}} e_n(\omega, \gamma_0) T_n(x) \quad [8]$$

$$\sigma(y) = \gamma_0 \sum_{n, \text{odd}} v_n(\omega, \gamma_0) T_n(y) \quad [9]$$

Par identification, on peut faire le lien entre les coefficients de la série de Fourier et les coefficients de Chebyshev.

Afin de pouvoir évaluer qualitativement le comportement viscoélastique non-linéaire du matériau les deux composantes de la contrainte peuvent être représentées sous forme de courbes de Lissajous-Bowditch. Ce sont des représentations d'un cycle de mesure en boucle fermée contrainte vs déformation ou contrainte vs taux de cisaillement que l'on obtient en éliminant la variable temps. Physiquement la surface d'une courbe de Lissajous représente l'énergie dissipée au cours d'un cycle. Ces courbes sont elles-mêmes représentées dans un espace dit de Pipkin à deux dimensions. Dans notre étude, nous prendrons comme variables de cet espace la fréquence et l'amplitude de la déformation.

2.2. paramètres viscoélastiques non linéaires

Comme il a été dit précédemment, les premiers ordres ne suffisent pas pour définir entièrement les non linéarités du matériau. Ewoldt et McKinley [EWO 08] ont donc défini de nouveaux modules qui permettent de retrouver G'_1 et G''_1 lorsque l'on est dans le régime linéaire et qui divergent dans le régime non linéaire.

$$G'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{\gamma=0} = \sum_{n, \text{odd}} n G'_n = e_1 - 3e_3 + \dots \quad [10]$$

$$G'_L = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{\gamma=\gamma_0} = \sum_{n, \text{odd}} G'_n (-1)^{\frac{n-1}{2}} = e_1 + e_3 + \dots \quad [11]$$

Deux nouvelles définitions de la viscosité dynamique ont donc aussi été introduites :

$$\eta'_M = \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}}|_{\dot{\gamma}=0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n, \text{odd}} n G_n'' (-1)^{\frac{n-1}{2}} = v_1 - 3v_3 + \dots \quad [12]$$

$$\eta'_L = \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}}|_{\dot{\gamma}=\dot{\gamma}_0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n, \text{odd}} G_n'' = v_1 + v_3 + \dots \quad [13]$$

Afin de simplifier la lecture des résultats et pour pouvoir quantifier les non linéarités à l'intérieur d'un cycle, de nouveaux coefficients adimensionnels ont été défini :

$$l'indice \text{ de raidissement} : S = \frac{G'_L - G'_M}{G'_M} = \frac{4e_3 + \dots}{e_1 + e_3 + \dots} \quad [14]$$

$$l'indice \text{ de rheopaississement} : T = \frac{\eta'_L - \eta'_M}{\eta'_M} = \frac{4v_3 + \dots}{v_1 + v_3 + \dots} \quad [15]$$

S représente donc les non linéarités élastiques et T les non linéarités visqueuses d'un cycle. L'avantage de ces indices est qu'ils font intervenir les ordres supérieurs de l'interpolation. Pour l'indice de rhéoépaississement, on peut déterminer le type de comportement du matériau étudié :

- T=0 fluide newtonien
- T<0 fluide rhéofluidifiant
- T>0 fluide rhéoépaississant

3. Protocole expérimental

3.1. Matériaux

Le ciment est du CEMI 52.5 de Holcim et le superplastifiant est du Sika Viscocrete Tempo 11 à base de copolymère acrylique. Pour toutes la campagne expérimentale, j'ai utilisé deux pâtes de ciment différentes, avec et sans superplastifiant.

- E/C = 0,5 (C05)
- E/C = 0,5 et 1% de superplastifiant (C05SP1)

3.2. rhéologie

Les essais ont été réalisés en utilisant le rhéomètre AR2000ex de TA Instruments. La géométrie utilisée est de type vanne. Le choix s'est porté sur celle-ci car elle présente l'avantage de cisailer directement le matériau et donc d'éviter le glissement à l'interface du "cylindre" intérieur. , les dimensions sont les suivantes :

- rayon intérieur 13 mm
- rayon extérieur 17 mm

Les données brutes sont enregistrées et traitées avec le logiciel TRIOS fourni par TA Instruments. Le protocole expérimental est le suivant :

- mélange des échantillons à la main pendant deux minutes
- mise en place dans le rhéomètre
- balayage en amplitude de 0,001% à 100% de déformation avec 5 points de mesures par décade
- à chaque point de mesure, l'échantillon est soumis à trois pré-cycles pour arriver à la bonne valeur d'amplitude et trois cycles de mesures.
- La contrainte brute est directement corrigée en inertie par le logiciel du rhéomètre.
- Détermination du spectre de Fourier,

- A partir de ce spectre, choix de l'ordre maximum pour l'interpolation de Chebyshev pour ne pas prendre en compte le bruit du signal,
- Calcul des courbes de Bowditch- Lissajous et des différents coefficients viscoélastiques.

4. resultats et discussion

4.1. Intervalle de visco-élasticité linéaire (LVR)

Sur la Fig. 1, l'évolution du module de conservation G' en fonction de l'amplitude de déformation à différentes fréquences est représentée (pour les deux types d'échantillons considérés). La zone LVR correspond au plateau de G' . L'ajout de superplastifiant diminue fortement l'étendue de la zone LVR ainsi que les valeurs de G' . Cela est attendu sachant que le superplastifiant entraîne une défloculation de la pâte. G' dépend peu de la fréquence dans le cas de la pâte sans superplastifiant. Cela indique que la pâte se comporte plutôt comme un gel élastique dans le régime linéaire.

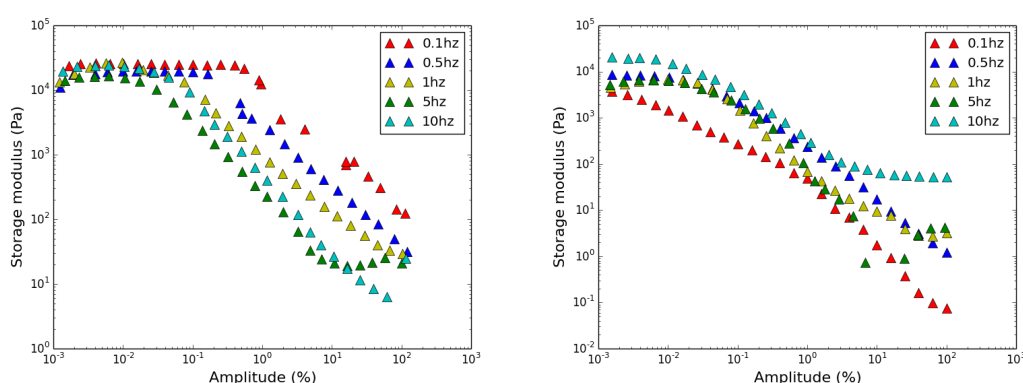


Figure 1. Régime de visco-élasticité linéaire par balayage en amplitude. (droite) cas de la pâte de ciment sans superplastifiant ; (gauche) pâte de ciment avec superplastifiant.

4.2. Régime LAOS

Sur les Fig. 2-3, les courbes de Lissajous des deux matériaux sont représentées dans l'espace de Pipkin (amplitude vs fréquence). Les Fig.2-3a représentent les courbes de Lissajous de la composante élastique alors que la Fig.2-3b celles de la composante visqueuse. Aux faibles amplitudes les courbes de Lissajous élastiques sont elliptiques ce qui correspond au comportement visco-élastique linéaire. Par ailleurs, dans le cas des pâtes sans superplastifiant les ellipses dégènèrent approximativement en droites, ce qui indique une faible dissipation d'énergie au cours d'un cycle. Cela dénote un comportement purement élastique. En revanche pour le ciment avec superplastifiant (Fig. 3a) les courbes de Lissajous sont des ellipses même pour les faibles amplitudes. Ainsi le comportement est viscoélastique même pour les plus faibles amplitudes considérées. Cela est cohérent avec les courbes de G' citées précédemment (Fig. 1).

Lorsque l'amplitude de déformation les non linéarités apparaissent et la forme des courbes de lissajous dégènère, ce qui reflète l'augmentation de la contribution des harmoniques d'ordre supérieur, donc des non linéarités. Les composantes visqueuses dans le régime non-linéaire indiquent que le comportement des deux pâtes est en général rhéofluidifiant. Cet aspect peut être quantifié en utilisant le module T défini plus haut. Sur les Fig. 4 l'évolution du paramètre de rhéo-épaississement T en fonction de la déformation est tracée, à fréquence donnée. Dans la majorité des cas (faibles et moyennes amplitudes) T est négatif, en particulier pour les pâtes sans superplastifiant. En présence de superplastifiant nous avons plus de situations où le matériau présente du rhéoépaississement ($T > 0$), notamment pour des taux de cisaillement effectifs (amplitude x fréquence) élevés. Cela est attendu sachant que dans une pâte de ciment défloculée les collisions/frottements granulaires qui sont à l'origine du rhéo-épaississement devraient jouer un rôle important dans l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement [PHA 06]

Aux grandes déformations les courbes de Lissajous (composantes élastiques) des deux pâtes présentent les caractéristiques de celles d'un fluide à seuil [EWO 09b]. En effet, leur forme tend vers celle d'un rectangle. A

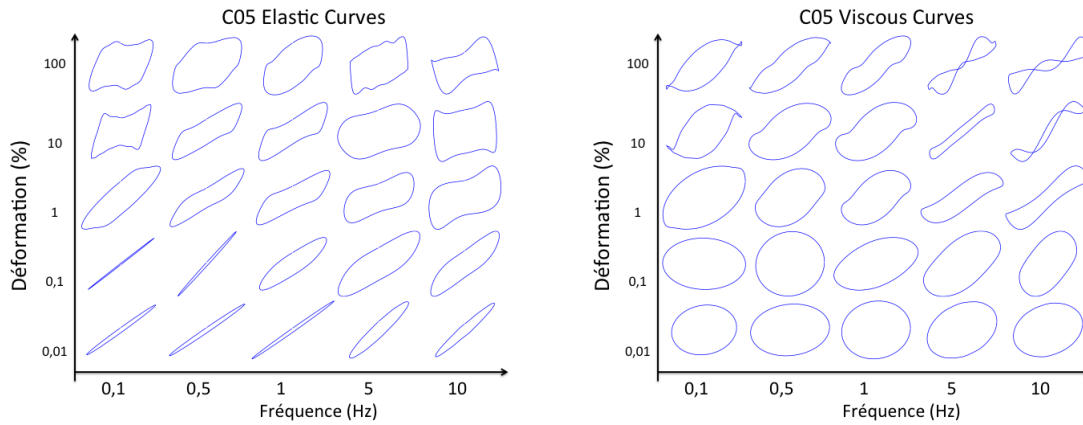


Figure 2. courbes de Lissajous pour la pâte de ciment pur

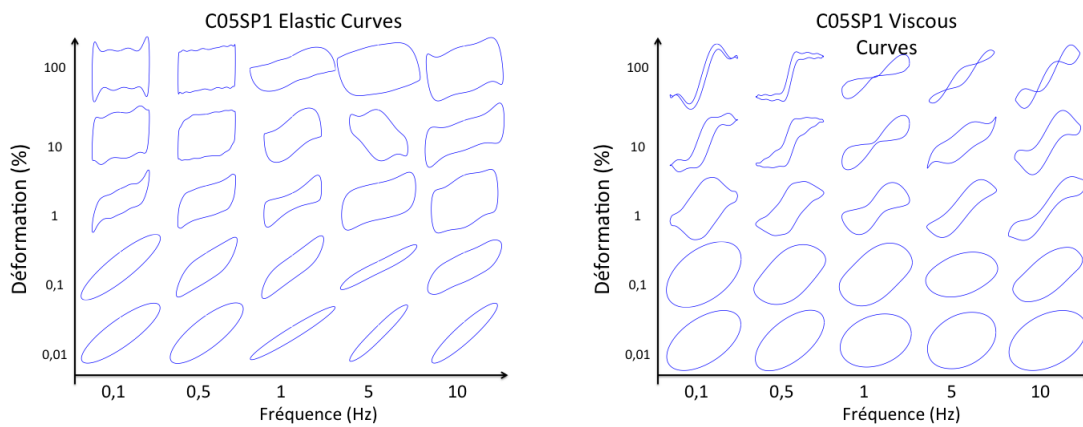


Figure 3. courbes de Lissajous pour la pâte de ciment avec superplastifiant

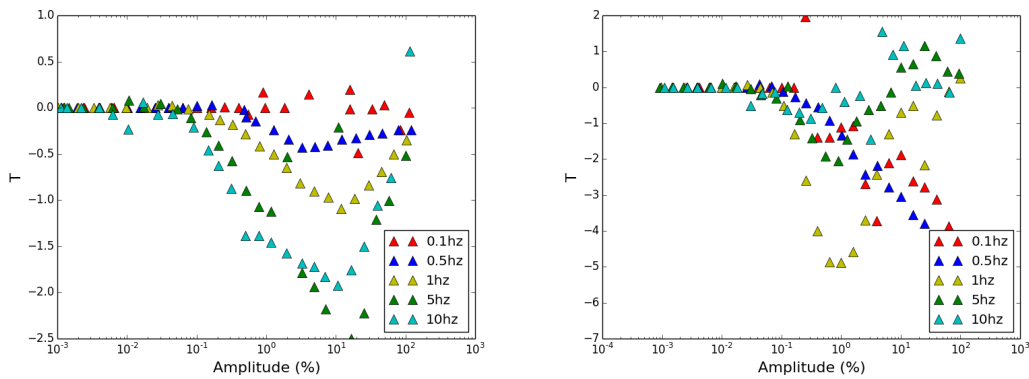


Figure 4. Evolution du coefficient de rhéo-épaississement T en fonction de l'amplitude de déformation pour différentes fréquences. (gauche) Pâte de ciment sans superplastifiant, (droite) avec superplastifiant

hautes fréquences et grandes amplitudes des boucles peuvent apparaître dans les courbes de Lissajous visqueuses, ceci correspond un module $G^*m < 0$. Physiquement cela signifie que le matériau décharge la contribution élastique de la contrainte plus rapidement qu'il n'accumule de déformation. C'est à dire qu'il y a présence d'un maximum local de la contrainte ou encore un overshoot de contrainte. D'après Ewoldt et al [EWO 09a] cet overshoot est similaire à celui que l'on peut observer au début des tests d'écoulement quasi-statique et il est caractéristique d'un

changement de la microstructure du matériau qui nécessite à la fois un grand taux de cisaillement et de grandes déformations.

4.3. Impact de la géométrie sur les résultats

La géométrie vanne signifie que l'on est en présence d'un écoulement de type Couette. Dans ce cas précis, la contrainte est considérée comme homogène lorsque la valeur du rapport entrefer sur rayon extérieur tend vers 0. Dans cette étude, ce dernier est de 0,23, il est donc difficile de considérer la contrainte homogène. D'après Stickel [STI 13] qui s'est intéressé aux écoulements de Couette et plan en grandes amplitudes, quand le matériau est principalement déformé de manière élastique les mesures sont proches de celles d'un écoulement homogène. Au contraire, quand il est déformé de manière visco-plastique, l'amplitude de la contrainte est surestimée et signal plus lisse. Néanmoins, le comportement rhéologique global reste similaire.

En outre, hormis pour les mesures à 0,1hz, le temps mis pour effectuer un balayage est inférieur à 5 minutes ce qui permet de supposer que la ségrégation de la pâte de ciment reste faible et impacte peu la mesure. A 0,1hz, un balayage dure un peu moins de 25 minutes, la question de la ségrégation peut donc se poser néanmoins aucun ressuage n'a été observé. On peut donc encore supposer que la ségrégation reste faible.

5. Conclusion

Nous avons présenté ici pour la première fois une étude de rhéologie oscillatoire aux grandes amplitudes dans le cas d'une pâte cimentaire. Même si nous avons pu capter certains aspects du comportement rhéologique des matériaux cimentaires, l'interprétation des résultats dans le régime non-linéaire s'avère complexe et nécessite des études complémentaires plus poussées. Cela n'est pas étonnant sachant que ce type de matériau est très difficile à étudier de manière rigoureuse d'un point de vue rhéologique. En effet en dehors des aspects multiphasiques et évolutifs, plusieurs artefacts de mesures peuvent être rencontrés : glissement aux parois, localisation des cisaillements, etc. Il s'agit ici d'une étude préliminaire que nous envisageons de poursuivre, notamment en essayant de prendre en compte les aspects évolutifs (thixotropie, vieillissement).

6. Bibliographie

- [BLA 14] BLACKWELL B. C., EWOLDT R. H., « A simple thixotropic–viscoelastic constitutive model produces unique signatures in large-amplitude oscillatory shear (LAOS) », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 208-209, n° C, p. 27–41, mai 2014.
- [COU 02] COUSSOT P., NGUYEN Q. D., HUYNH H. T., BONN D., « Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids », *Journal of Rheology*, vol. 46, n° 3, page573, 2002.
- [COU 14] COUSSOT P., « Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics », *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 211, n° C, p. 31–49, septembre 2014.
- [EWO] EWOLDT R. H., « Defining nonlinear rheological material functions for oscillatory shear ».
- [EWO 08] EWOLDT R. H., HOSOI A. E., MCKINLEY G. H., « New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear », *Journal of Rheology*, vol. 52, n° 6, page1427, 2008.
- [EWO 09a] EWOLDT R. H., MCKINLEY G. H., « On secondary loops in LAOS via self-intersection of Lissajous–Bowditch curves », *Rheologica Acta*, vol. 49, n° 2, p. 213–219, décembre 2009.
- [EWO 09b] EWOLDT R. H., WINTER P., MAXEY J., MCKINLEY G. H., « Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials », p. 1–46, septembre 2009.
- [HYU 11] HYUN K., WILHELM M., KLEIN C. O., CHO K. S., NAM J. G., AHN K. H., LEE S. J., EWOLDT R. H., MCKINLEY G. H., « Progress in Polymer Science », *Progress in Polymer Science*, vol. 36, n° 12, p. 1697–1753, décembre 2011.
- [III 88] III R. S., CLARK P. E., « The rheological behavior of fresh cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n° 3, p. 327 - 341, 1988.
- [KAW 12] KAWASHIMA S., KIM J. H., CORR D. J., SHAH S. P., « Construction and Building Materials », *Construction and Building Materials*, vol. 36, n° C, p. 749–757, novembre 2012.
- [MEW 09] MEWIS J., WAGNER N. J., « Advances in Colloid and Interface Science », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 147-148, n° C, p. 214–227, mars 2009.

- [PHA 06] PHAN T., CHAUCHE M., MORANVILLE M., « Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 10, p. 1807 - 1813, 2006.
- [ROG 11] ROGERS S. A., ERWIN B. M., VLASSOPOULOS D., CLOITRE M., « A sequence of physical processes determined and quantified in LAOS : Application to a yield stress fluid », *Journal of Rheology*, vol. 55, n° 2, page435, 2011.
- [ROU 05] ROUSSEL N., « Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 9, p. 1656–1664, septembre 2005.
- [STI 13] STICKEL J. J., KNUTSEN J. S., LIBERATORE M. W., « Response of elastoviscoplastic materials to large amplitude oscillatory shear flow in the parallel-plate and cylindrical-Couette geometries », *Journal of Rheology*, vol. 57, n° 6, page1569, 2013.
- [YU 09] YU W., WANG P., ZHOU C., « General stress decomposition in nonlinear oscillatory shear flow », *Journal of Rheology*, vol. 53, n° 1, page215, 2009.