
Caractérisation rhéologique de pâtes de ciment et cendres volantes extrudables

F.Micaelli^{*,} — G.Levita^{**} — C.Lanos^{*}**

**Laboratoire Génie Civil Génie Mécanique, INSA/IUT Rennes, France*

***Université de Pisa, Département d'Ingénierie Chimique et Matériaux, Italie*

RÉSUMÉ. Les cendres volantes, présentant généralement un caractère pouzzolanique, peuvent être valorisées avec du ciment. Le comportement rhéologique des suspensions concentrées (fraction volumique solide 0,35-0,40) eau, cendres volantes naturelles et modifiées (par broyage) et ciment est étudié à l'aide d'un rhéomètre plan-plan; l'étude est étendue à la rhéométrie d'extrusion de pâtes de ciment et cendres (fraction volumique solide 0,5-0,55). Un mélange de cendres optimum, présentant une viscosité minimale pour une fraction de particules fines voisine de 30 à 40% est identifié. Les suspensions obtenues par mélange de ciment avec ce mélange de cendres optimal sont caractérisées par un seuil de cisaillement et une viscosité plastique pratiquement indépendants de la fraction de cendres adjointes (pour une gamme allant de zéro à 60%). Les essais d'extrusion montrent que l'addition de 30% en volume du mélange optimum de cendres permet de réduire significativement le seuil de mise en écoulement des pâtes de ciment.

ABSTRACT. Fly ash are extensively used as mineral admixtures for concrete. The rheological behaviour of concentrated aqueous suspension (solide volume fraction 0,35-0,40) of cement and fly ashes (natives and micronized) is studied by a plate-plate rheometer. The study is then extended to more concentrated systems (solide volume fraction 0,5-0,55) by an extrusion rheometer. An optimum mixture of native and modified ash, characterized by a minimum value of viscosity, is identified. Concentrated suspension of cement and this optimal fly ash mixture show an isorheological behaviour in a wide range of compositions. The extrusion tests show that adding 30% vol of optimal fly ash mixture to cement pastes permit a significant reduction of cement paste yield stress.

MOTS-CLÉS : rhéologie, suspensions concentrées, extrusion, pâtes de ciment, cendres volantes.

KEYWORDS : rheology, concentrated suspensions, extrusion, cement pastes, fly ash.

1. Introduction

Les cendres volantes sont des résidus de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elles présentent un caractère pouzzolanique marqué et quelque fois hydraulique qui permet de les valoriser en couplage avec le ciment portland comme additif minéral réactif ou simple filler dans la production de bétons [1] [2]. Le but de ce travail est de vérifier la possibilité d'utiliser les cendres volantes naturelles ou modifiées (micronisées par broyage) dans des pâtes de ciment, d'évaluer leur influence sur le comportement rhéologique des pâtes. L'objectif final consiste à formuler des mélanges qui sont mis en forme par extrusion. Les pâtes minérales extrudables doivent présenter un comportement essentiellement plastique pendant l'extrusion et une cohésion après extrusion élevée de façon à limiter l'affaissement du produit formé. Un compromis entre ces deux caractéristiques peut être obtenu en ajustant la composition de la pâte, notamment par l'optimisation de la densité de l'empilement et le contrôle de la rhéologie de la phase fluide [3] [4]. L'analyse des conditions d'extrusion des formulations optimisées complète l'étude.

2. Matériaux et caractérisation rhéologique

Deux types des cendres sont utilisées: des cendres volantes naturelles caractérisées par une morphologie sphéroïdale très régulière (particules de 45 μm de diamètre moyen) et des cendres micronisées concassées (provenant de la même cendre mais présentant un diamètre moyen de grains de 5 μm). L'analyse granulométrique des cendres permet d'évaluer une surface spécifique moyenne : $S_p=8,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ pour le cendres naturelles et $S_p=6,28 \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ pour les cendres micronisées. Les masses volumiques, obtenues par une mesure au pycnomètre à gaz et à alcool éthylique, sont respectivement de 2,3 et 2,6 gr/cm^3 . La composition chimique des deux cendres révèle les dosages principaux suivants : silice (46%), alumine (30%) et oxyde de fer (8%). L'analyse thermogravimétrique révèle une haute teneur en charbon imbrûlé de 7%. La fraction volumique solide maximale est mesurée par "l'oil drop test " (ASTM D1483-84 e D281-84) [5]. Une valeur de 0,50-0,55 est obtenue pour les cendres naturelles et de 0,45-0,50 pour les cendres micronisées. Ces différences de valeurs peuvent être justifiées par la différence de morphologie des deux type de particules (taille et forme). Le ciment portland utilisé est un ciment CEM 1 52,5 R Italcementi (Usine de Bergamo, Italie). Le diamètre moyen des particules est de 10 μm .

3. Rhéologie des suspensions concentrées

La viscosité des suspensions est étudiée à l'aide d'un rhéomètre plan-plan Physica Rheo-logic (Rheolab MC20) (diamètre 2,5 cm). Les surfaces des outils sont lisses ou rugueuses avec un gap de 0,3 mm et de 1 mm respectivement. Les suspensions concentrées sont obtenues par mélanges des différents constituant avec de l'eau et des adjuvants liquide ou poudre de l'industrie du béton. Le rôle de ces adjuvants est de défloculer ou limiter les effets de ségrégation sous cisaillement en modifiant la viscosité du fluide suspendant. Les courbes d'écoulement sont obtenues à l'issue d'essais d'une durée de 10 minutes conduits à vitesse imposée (rampe continue de 0 à 700 s^{-1}). L'évolution de la viscosité en fonction du temps (à vitesse de cisaillement constante égale à 200 s^{-1}) est étudiée durant 10 minutes. Ces essais permettent l'évaluation des viscosités en régime quasi stationnaire.

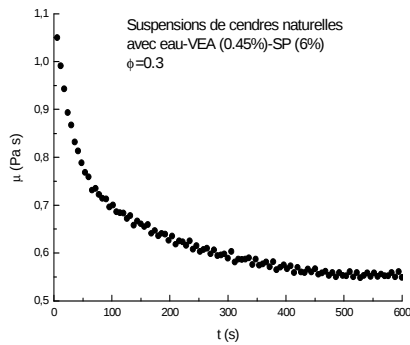


Figure 1. Viscosité de la suspension de cendres naturelles; vitesse de cisaillement constante (200 s^{-1})

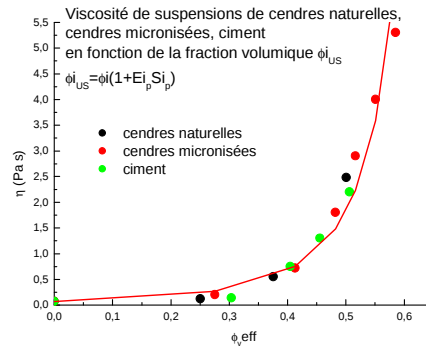


Figure 2. Viscosité des suspensions des cendres volantes et du ciment selon le modèle de grains enrobés cisaillement constante (200 s^{-1})

Dans un premier temps le comportement rhéologique des suspensions concentrées de particules et d'eau, avec un superplastifiant SP (6% en masse de la masse d'eau) et un viscosifiant VEA (0.45% en masse de la masse d'eau) est identifié. Les essais sont réalisés avec les outils lisses sur des suspensions présentant une fraction volumique solide $\Phi_v = 0,35-0,4$. Les courbes expérimentales obtenues avec les cendres volantes naturelles et micronisées indiquent un comportement rhéologique complexe typiquement non newtonien de type viscoplastique rhéofluidifiant [6]. La viscosité évolue avec le temps (figure 1). Les valeurs des viscosités des suspensions de cendres, pour différentes fractions volumiques solides, sont identifiées en régime stationnaire (fin de courbe de la figure 1). Ces viscosités sont comparées aux résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des suspensions de particules de ciment et de carbonate de calcium. Les valeurs obtenues sont modélisées de façon satisfaisante par un modèle de type Krieger-Dougherty [5]. La viscosité plus élevée des cendres micronisées et l'augmentation plus rapide de cette viscosité avec la fraction volumique solide est imputable à la géométrie très irrégulière des particules broyées. Les données relatives aux cendres et au ciment ont

été analysées selon le concept de suspension des grains enrobés [7] [8]. En associant une épaisseur d'enrobage différente Ei_p (évaluée en relation avec la surface spécifique des particules Si_p) pour les différents types de particules i on peut calculer la fraction volumique des unités structurales Φ_{iUS} permettant d'aboutir à la superposition des courbes expérimentales :

$$\Phi_{iUS} = \Phi_i \cdot (1 + Ei_p \cdot Si_p) \quad (1)$$

Cette superposition de courbes de viscosité est modélisée par le modèle de Krieger-Dagherty avec une fraction d'empilement maximale des unités structurales Φ_{USmax} de 0,75, c'est à dire indépendante de la granulométrie et de la forme des particules étudiées (figure 2).

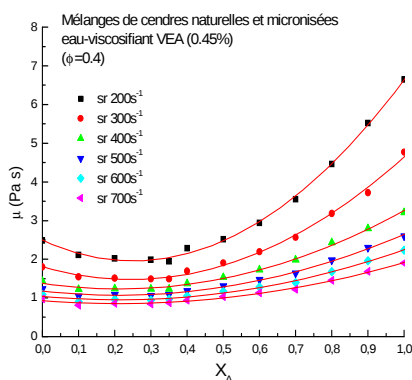


Figure 3. Viscosité de suspensions eau-mélanges de cendres naturelles-cendres micronisées (fraction volumique solide totale de 0,4) pour différentes vitesses de cisaillement.

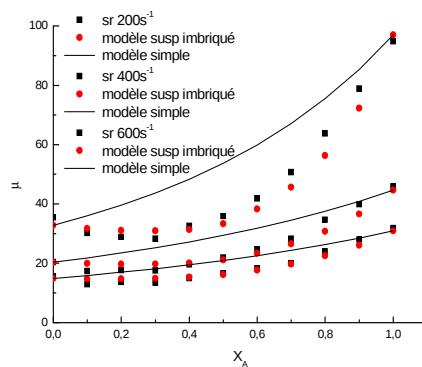


Figure 4. Viscosité des mélanges cendres naturelles-cendres micronisées selon le concept de grains enrobés

Des mélanges de cendres naturelles et micronisées avec de l'eau et le VEA sont étudiés pour deux valeurs de fraction volumique solide de 0,35 à 0,40 (figures 3 et 4). Les proportions de chaque cendre X évoluent de 0 à 100%. Les essais sont réalisés avec les outils lisses et les viscosités présentées sont les viscosités apparentes obtenues à partir des courbes d'écoulement pour différentes vitesses de cisaillement (essais à vitesse imposée et rampe continue). Toutes les courbes indiquent une valeur minimale de viscosité obtenue pour une fraction de particules fines (cendres micronisées) voisine de 30 à 40%, indépendamment de la vitesse de cisaillement étudiée [9][10]. Sur un critère de fluidité optimale à Φ donné, un mélange de cendres optimum est ainsi identifié. La viscosité de ce mélange optimum décroît lorsque la vitesse de cisaillement augmente et croît avec la fraction volumique solide du mélange. En reprenant le concept d'enrobage de grain, les courbes de viscosité obtenues sur les mélanges de cendres naturelles et micronisées peuvent être comparées aux résultats du modèle (fig.4). Un modèle simple de

mélange consiste à remplacer μ_{US} par $\mu_{1US} + \mu_{2US}$ dans le modèle de viscosité de référence.

$$\mu = \mu_o \cdot (1 - \phi_{US} / \phi_{US \max})^{-q} \quad (2)$$

où μ_o est la viscosité du fluide suspendant. Dans ce cas, la viscosité évolue assez linéairement avec la proportion de cendres micronisées (courbes pleines sur la figure 4). Ce type d'évolution ne traduit pas la présence du minimum de viscosité indiqué par les résultats expérimentaux.

Un modèle de suspensions imbriquées peut être proposé. La viscosité μ_2 de grain enrobé 2 dans le fluide 1 (constitué d'eau et grain 1 enrobé) de viscosité μ_1 (calculée selon (2)) est estimée :

$$\mu_2 = \mu_1 \cdot (1 - \phi_{2US} / \phi_{2US \max})^{-q} \quad (3)$$

De même la viscosité μ_1 de grain enrobé 1 dans le fluide 2 (eau et grain 2 enrobé) de viscosité μ_2 (calculée selon (2)) est identifiée. La viscosité du mélange $\mu_{mél}$ est donnée par la valeur maximale entre le deux viscosité μ_1 et μ_2 . Ce modèle permet un meilleur ajustement sur les résultats expérimentaux (fig. 4). Le minimum de viscosité est induit. Les épaisseurs d'enrobage estimées pour chaque courbe évoluent en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique du mélange. L'épaisseur E_p décroît avec la vitesse de cisaillement et croît avec la taille des particules.

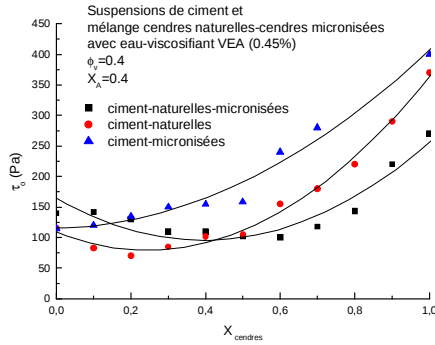


Figure 5. Seuil d'écoulement de suspensions à trois composants : ciment cendres naturelles cendres micronisées pour le mélange optimum de cendres (fraction volumique solide 0,4)

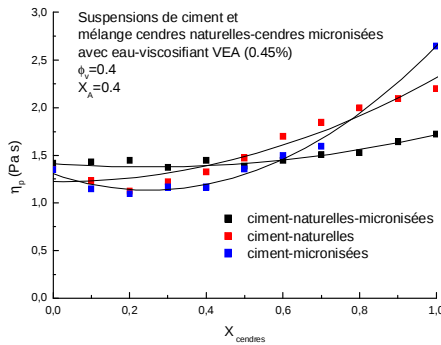


Figure 6. Viscosité plastique de suspensions à trois composants : ciment cendres naturelles cendres micronisées pour le mélange optimum de cendres

Des essais à vitesse de cisaillement imposée (rampe de 0-200 s⁻¹ aller et retour) ont été réalisés sur des mélanges bidisperses de cendres plus concentrés ($\Phi = 0,4$ et 0,45 dans de l'eau avec VEA) à l'aide d'outils présentant des surfaces rugueuses afin d'éliminer l'éventuel glissement [11][12]. Un modèle de type Bingham [13][14] est

ajusté sur les courbes d'écoulement ainsi obtenues. Le seuil d'écoulement τ_0 et la viscosité plastique μ_p , présentent une valeur minimale très marquée pour une même fraction de cendres micronisées. Cette fraction est cependant différente de celle obtenue lors des essais sur outil lisses. Le même protocole a été utilisé pour analyser le comportement de suspensions de ciment-cendres naturelles et ciment-cendres micronisées. Ceci permet d'identifier un minimum des seuils et des viscosités plastiques de ces mélanges. Ce minimum n'est cependant pas trop marqué. Une dernière série d'essai est réalisées sur des suspensions obtenues par le mélange du ciment avec le mélange optimum des cendres (présentant une viscosité minimale). Ceci permet de limiter la viscosité apparente du fluide suspendant (voir équation (2)) et donc, en conséquence de limiter la viscosité apparente du mélange. Les résultats obtenus montrent que le seuil de cisaillement τ_0 et la viscosité plastique μ_p sont pratiquement indépendants de la fraction de cendres (dans une gamme allant de 0 à 60%) (figures 5 et 6). Le modèle de viscosité présenté antérieurement n'a pas été ajusté sur ces résultats qui présentent une viscosité plastique et un seuil au lieu d'une viscosité apparente. Retenir une proportion optimale pour le mélange de cendres semble être une approche suffisante pour obtenir une rhéologie du mélange cendres et ciment peu affectée par le dosage en cendres.

4. Pâtes

La caractérisation rhéologique de différents mélanges a été effectuée à l'aide d'un rhéomètre d'extrusion: diamètre 30 mm, 20 cm de long, filière droite, dont une représentation schématique est donnée en figure 7. Les tests sont réalisés avec des filières de $d=10$ mm de diamètre et de $L=3, 5$ et 10 mm de long, pour deux vitesses d'avancement du piston (50 et 100 mm/s). Le dosage en VEA dans le cas des systèmes testés, plus concentrés, a été augmenté (4% en masse d'eau) pour obtenir un matériau homogène pendant l'extrusion en limitant les effets de filtration de la phase fluide surtout sous fort gradient de pression et à vitesse de cisaillement lente [8].

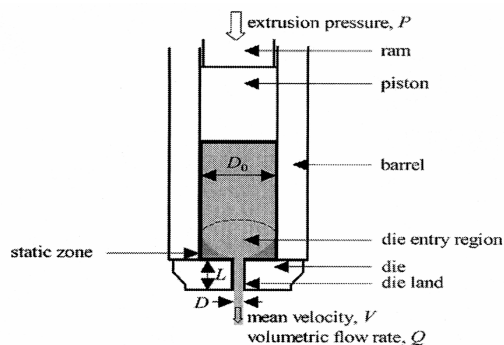


Figure 7. Représentation schématique du rhéomètre d'extrusion

Les données expérimentales, effort d'extrusion en fonction du déplacement du piston, sont analysées en utilisant le modèle de Benbow (adaptée aux matériaux viscoplastiques) [4] :

$$P = 2 \ln(D_o / D) \cdot (\sigma_o + \alpha v) + 4(L / D) \cdot (\tau_o + \beta v) \quad (4)$$

Le premier terme est associé à l'énergie plastique nécessaire pour faire changer de diamètre un cylindre homogène de matière et le deuxième à l'énergie mobilisées par le frottement sur la surface de la filière. Le modèle permet d'identifier le seuil de cisaillement apparent initial σ_o et le seuil de friction apparent initial τ_o du matériau, caractéristiques rhéologiques du matériau, et les facteurs α , β liés à l'effet de la vitesse d'extrusion [3][4].

Dans un premier temps les essais d'extrusion sont réalisés sur des pâtes à un seul composant pour une fraction volumique solide très proche de la fraction volumique maximale. Les résultats montrent que les pâtes de cendres volantes sont caractérisées par une valeur de seuil σ_o inférieure à celle du ciment, par contre les cendres micronisées montrent un seuil de friction initial τ_o supérieur, imputable à la morphologie plus irrégulière des particules.

Les pâtes obtenues en mélangeant en différentes proportions les deux types de cendres présentent une valeur de seuil σ_o minimale pour une concentration volumique solide de cendres micronisées de 30% (fig.9), en accord avec les résultats relatifs aux systèmes moins concentrés. Enfin, des essais d'extrusion sont effectués sur pâtes (fraction volumique solide totale 0,55) obtenues en couplant 70% en volume de ciment à 30% en volume de cendres naturelles ou de cendres micronisées. La figure 11 montre que l'ajoute de cendres (naturelles ou micronisées) permet une réduction significative du seuil de cisaillement initial σ_o caractéristique du ciment seul.

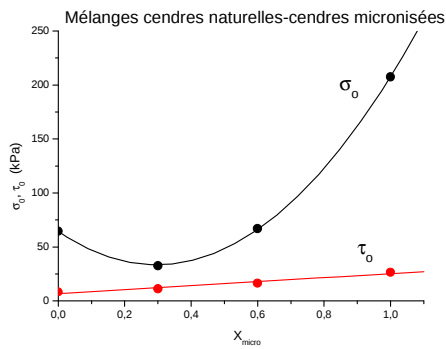


Figure 10. Paramètre de Benbow pour des mélanges de cendres (naturelles et micronisées)

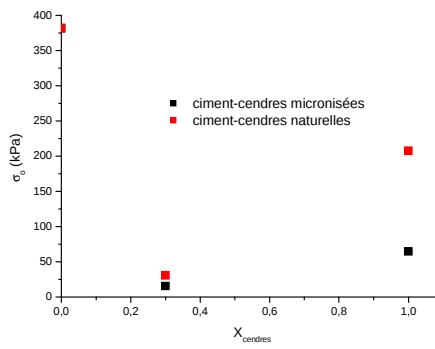


Figure 11. Seuil de cisaillement de mélanges ciment-cendres

5. Conclusions

Ce travail montre l'importance du point de vue rhéologique de l'introduction dans un mélange de cendres volantes micronisées. En remplaçant le ciment par une même quantité du mélange optimum des cendres on peut obtenir des pâtes de ciment extrudables plus fluides et générer des efforts d'extrusion plus faibles. De plus un modèle de viscosité pour des mélanges de particules en suspension concentrées est présenté. Ce modèle permet de limiter le nombre d'essais à réaliser pour identifier un optimum de composition au regard de critères rhéologiques. Il convient de réaliser un minimum d'essais sur différentes suspensions simples pour identifier tous les paramètres du modèle et ainsi permettre d'identifier le dosage du mélange donnant une viscosité minimale.

6. Bibliographie

- [1] Lohita R.P., Joshi R.C., Ramachandran V.S., *Mineral admixtures Handbook*. Chap. 10 Mineral Admixtures (1995) pp 657-731.
- [2] Belz G., Caramuscio P., *Valorizzazione delle ceneri provenienti dagli impianti di combustione a carbone*, ENEL Produzione e Ricerca.
- [3] Peled A., Akkaya Y., S.P. Shah, *Extruder fiber-reinforced cement composite containing fly ash*, International symposium on management and use of coal combustion products, American Coal Ash Association Educational Foundation, January 10-14 1999 Florida.
- [4] Srinivasan R., *Rheological characterization of fiber reinforced cement composites processed by extrusion*, Northwestern University Evanston, IL march 28th, 1997.
- [5] Hurysz K.M., Cochran J.K., *The application of models for high solid content suspensions to pastes*, Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) pp. 2047-2052.
- [6] Stickel J.J., Powell R.L., *Fluid mechanics and rheology of dense suspensions*, Ann. Rev. Fluid Mech.(2005) 37/129-49.
- [7] Decroix F., *Comportement Rhéologique des mortiers et bétons frais vibres/ Construction d'un modele et optimisation des compositions*, These INSA Rennes (1999).
- [8] Toutou Z., *Rhéologie et formulations des géosuspensions concentrées/ évaluation des conditions d'extrudabilité*, These INSA Rennes (2002).
- [9] Chang C., Powell R., *Effect of particle size distribution on the rheology of concentrated bimodal suspensions*, J.Rheology 38 (1), January/February 1994.
- [10] Chong J.S., Christiansens E.B., Baer A.D., *Rheology of concentrated suspensions*, Journal of applied polymer science, vol.15 pp. 2007-20021 (1971).
- [11] Khan A.U., Briscoe B.T., Luckham P.F., *Evaluation of slip in capillary extrusion of ceramic pastes*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 483-491.
- [12] Toutou Z., Lanos C., Monnet P., Pantet A., *Rhéométrie des géosuspensions: de la pate de ciment au micro-béton*, Rhéologie, vol.4, 18-31 (2003).

- [13] Ferraris C.C., Obla K.H., Hill R., *The influence of mineral admixtures on the rheology of cement and concrete*, Cement and Concrete Research 31 (2001) 245-255.
- [14] Park C.K., Noh M.N., Park T.H., *Rheological properties of cementitious material containing mineral admixtures*, Cement and Concrete Research 35 (2005) 842-849.