

ENERGIES LIBRES DE SURFACE DES LIQUIDES ET DES SOLIDES : UNE APPROCHE DE LA COMPREHENSION DES PHENOMENES INTERFACIAUX

L. Courard, F. Michel

Laboratoire des Matériaux de Construction, Département de Géoressources, Géotechnologies et Matériaux de Construction, Université de Liège, Belgique

RESUME : Les propriétés de surface des matériaux conditionnent leur aptitude au mélange et à la réalisation de composites incluant deux ou plusieurs types de milieux différents. A côté des liaisons chimiques proprement dites et des aspects liés à l'interpénétration mécanique des matériaux, la thermodynamique des équilibres constitue une étape fondamentale pour comprendre les interactions potentielles au niveau de l'interface nouvellement créée. La loi de YOUNG-DUPRE, qui s'applique à l'équilibre entre une surface solide et un liquide, décrit les interactions qui se créent sur base des énergies libres des surfaces solides et liquides, de la tension interfaciale et de l'angle de contact solide - liquide. Les résultats présentés auront trait principalement au problème de la réparation des bétons et de la compatibilité des produits de réparation.

1. INTRODUCTION

A la frontière – interface – entre science des matériaux et ingénierie (Seah et al., 1983), les techniques et les matériaux de réparation doivent être sélectionnés de façon à assurer la restauration ou le renforcement d'une structure endommagée (Derjaguin, 1978 et Courard, 1999). La qualité de l'interface est le premier paramètre qui va influencer la qualité de la réparation. Définir la qualité est évidemment difficile mais, au niveau de l'interface, ce terme peut reprendre l'ensemble des facteurs qui vont promouvoir la création et la stabilité du contact – l'appétence – créé entre le béton support et le système de réparation (Courard, 2000). Les lois qui régissent ce nouvel équilibre sont basées sur le second principe de la thermodynamique et « traduites » physiquement en termes de tensions superficielles et interfaciales (énergies libres de surface).

2. PRINCIPES ET DEFINITIONS

2.1 Principes de la thermodynamique et tensions superficielles

La thermodynamique a pour buts l'étude et la discussion de systèmes physiques et chimiques contenant un très grand nombre de particules, atomes ou molécules. L'étude de tout phénomène doit commencer par la séparation dans notre esprit d'une certaine région de l'espace ou d'une portion de matière, constituant le système étudié, d'une part, et de tout ce qui l'entoure et forme son environnement, d'autre part. Ces considérations nous amènent à définir le système qui nous occupe, à savoir l'interface.

L'interface est la frontière, la zone de transition entre deux phases α et β homogènes (Figure 1). Cette zone de transition est-elle un plan ou s'étend-elle sur une profondeur importante ? Si on considère les forces d'attraction et de répulsion entre molécules neutres ou entre atomes neutres (forces de VAN DER WAALS), on constate qu'elles sont à très court rayon d'attraction.

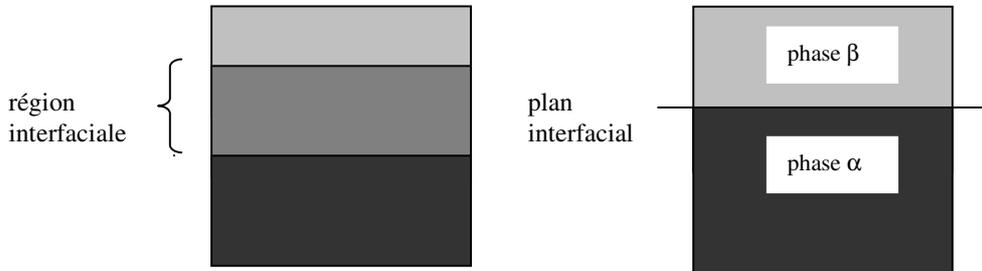


Figure 1. Interface entre un liquide (α) et sa vapeur (β).

Ce rayon d'action définit autour d'une molécule un champ de force ou une sphère d'attraction dont la résultante varie en fonction de la position de la molécule (Figure 2): dans le volume du liquide (ou du solide), la résultante des forces d'interaction est nulle par symétrie, tandis que lorsque l'on se rapproche de la surface, l'équilibre des forces n'est plus satisfait et la molécule est attirée vers l'intérieur du liquide (solide). De ce fait, l'augmentation de la surface, c'est à dire du nombre de molécules à la surface est accompagnée d'une dépense de travail, car il faut amener des molécules de l'intérieur vers l'extérieur, alors qu'elles ont tendance à faire le chemin inverse. Chaque surface présente donc une énergie libre correspondant à la somme des forces sollicitant les molécules de la surface vers l'intérieur (Satgé, 2002).

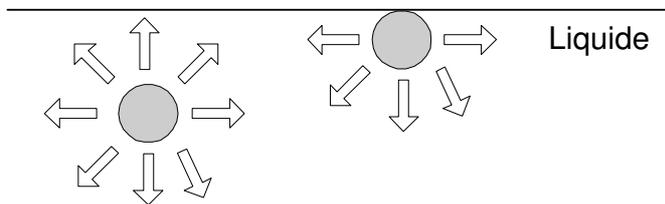


Figure 2. Attraction des molécules en volume et en surface.

Dans un liquide pur, il est possible de remplacer l'énergie libre par unité de surface par un équivalent mathématique agissant parallèlement à la surface. Cet équivalent est appelé tension superficielle, ce qui correspond à une force par unité de longueur, tangentielle à la surface et mesurée en $N \cdot m^{-1}$ (équivalent en dimension à une énergie par unité de surface mesurée en $J \cdot m^{-2}$). Nous avons donc :

$$\gamma = \frac{\text{force}}{\text{unité de longueur}} \quad (N/m) \quad \text{ou} \quad \gamma = \frac{\text{travail}}{\text{surface}} \quad (J/m^2)$$

La tension de surface est donc définie thermodynamiquement par l'augmentation d'enthalpie libre par unité d'accroissement de surface, l'énergie interne des molécules en surface étant plus grande que celle des molécules en volume. Elle rend donc compte de l'énergie nécessaire pour créer de la surface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, n} \quad (\text{équation 1})$$

La condition d'existence et donc de stabilité de l'interface entre deux phases α et β est que le travail utile minimum (réversible) : $\Delta G > 0$, c'est-à-dire que la tension interfaciale $\gamma_{\alpha\beta}$ soit supérieure à 0.

La formation et la stabilité de l'interface entre une phase liquide et une phase solide peuvent être analysés à partir de cette notion de tension interfaciale qui est un reflet des forces d'interaction entre les atomes et les molécules mis en contact.

2.2 Mouillabilité et adsorption

La surface effective, définie comme le résultat de la somme des surfaces de contact individuelles, est conditionnée par le mouillage de cette surface par le liquide. La mouillabilité exprime la facilité avec laquelle ce liquide va s'étaler sur la surface (Possart et al., 1983). La relation entre l'angle de contact, qui permet d'apprécier la mouillabilité, et les énergies libres de surface des phases solides, liquides et vapeurs, est définie dans la loi de YOUNG-DUPRE (Figure 3):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{équation 2})$$

dans laquelle γ_{SV} est l'énergie libre de surface solide / vapeur
 γ_{SL} est l'énergie libre de surface solide / liquide
 γ_{LV} est l'énergie libre de surface liquide / vapeur.

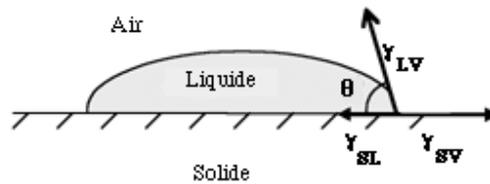


Figure 3. Mouillabilité d'une surface solide par un liquide – équation de YOUNG-DUPRE.

L'explication de la procédure de mouillage (Figure 4) se base sur le fait que les tensions superficielles des phases liquide et solide interagissent l'une avec l'autre et que les conditions d'équilibre changent dans la mesure où des surfaces diminuent (entre phases solide / vapeur et phases liquide / vapeur) tandis que d'autres (liquide / solide) apparaissent (Fiebrich, 1994 et Kinloch, 1987). Nous avons vu que les molécules en surface sont attirées vers le centre de l'édifice. Elles sont également, lorsqu'elles sont proches de la surface solide, soumises à des forces d'attraction (de type Van der Waals).

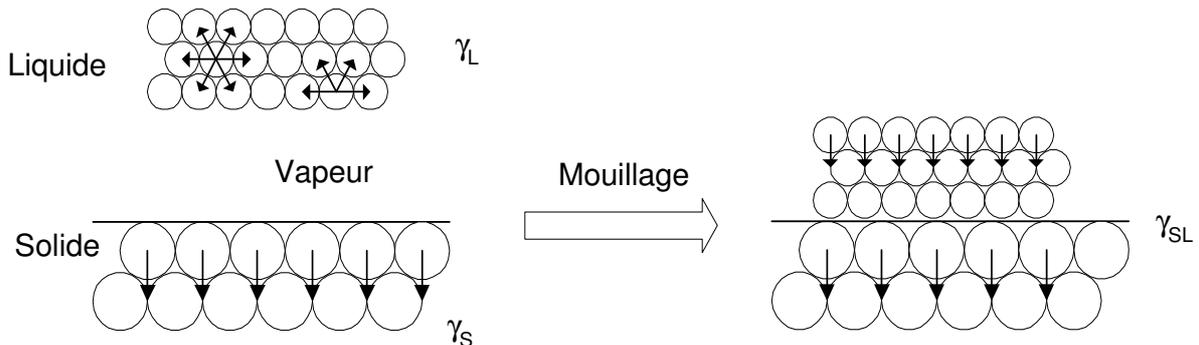


Figure 4. Procédure de mouillage d'une surface solide par un liquide.

L'un des problèmes majeurs de l'équation de YOUNG – DUPRE est qu'elle considère $\gamma_S = \gamma_{SV}$. En fait, il faudrait considérer que la surface du solide est recouverte d'un film de vapeur du liquide au moment où l'étalement du liquide se produit. La grandeur γ_{SV} correspond à cette tension superficielle du solide recouvert de ce film, et on a :

$$\gamma_S - \pi_e = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{équation 3})$$

dans laquelle π_e est la pression de vapeur.

Cependant, lorsqu'un liquide est mis en contact avec une surface solide de "basse énergie" (solides où seules entrent en jeu les forces de dispersion dites de LONDON et non les forces polaires), la tension

superficielle du solide considéré γ_S n'est pas affectée par la présence du liquide (par exemple dipôles induits).

En supposant que les seules forces qui agissent à l'interface liquide / solide - c'est-à-dire qui régissent l'attraction du liquide par le solide et du solide par le liquide - sont des forces de dispersion, nous pouvons estimer que la tension dans le liquide sera égale à l'énergie de surface du liquide, diminuée d'une certaine valeur due à l'interaction entre les molécules du liquide et du solide (Figure 5). Il en sera de même pour le solide et nous pouvons écrire :

$$\gamma_L - \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} \quad \text{pour la région de l'interface liquide}$$

$$\gamma_S - \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} \quad \text{pour la région de l'interface solide}$$

dans laquelle γ_x^d est la composante dispersive de la tension superficielle de la phase x.

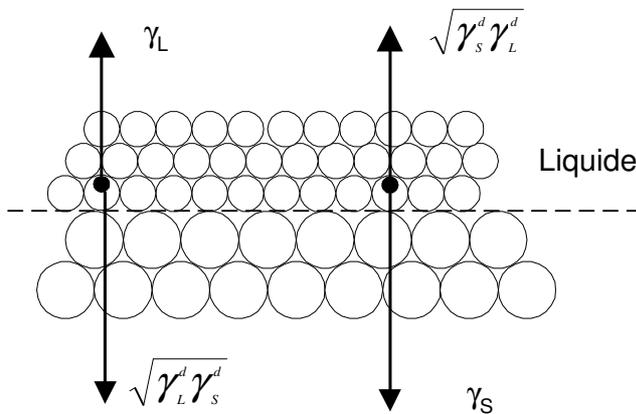


Figure 5. Forces s'exerçant à l'interface solide / liquide.

La tension interfaciale est la somme de ces deux contraintes :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} \quad (\text{équation 4})$$

En intégrant la valeur de γ_{SL} dans l'équation de YOUNG-DUPRE (équation 2), on trouve :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d} \quad (\text{équation 5})$$

2.3. Procédures d'évaluation des énergies interfaciales

La théorie distingue donc deux composantes dans la tension superficielle γ : l'une polaire γ^p (LIFTSCHITZ- VAN DER WAALS), l'autre dispersive γ^d qui inclut l'ensemble des forces non dispersives (interaction acide – base de LEWIS). Ces deux composantes sont déterminées à partir de l'angle de contact de liquides et de solide appropriés. Il existe alors deux cadres théoriques distincts, suivant que l'on considère que la tension interfaciale γ_{SL} peut être déterminée à partir de la moyenne géométrique (OWENS et WENDT) ou de la moyenne harmonique (WU) des composantes propres au support et à la couche d'apport (Kinloch, 1987).

$$\text{OWENS et WENDT : } \gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2 \left(\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d \right)^{1/2} - 2 \left(\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p \right)^{1/2} \quad (\text{équation 6})$$

$$\text{WU : } \gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 4 \frac{\gamma_L^d \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} - 4 \frac{\gamma_L^p \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \quad (\text{équation 7})$$

La logique de la méthode de travail peut être résumée comme suit (Courard, 1998):

- on considère que la tension superficielle d'un liquide X choisi n'est déterminée que par des forces de dispersion ;
- on choisit un solide de référence Y pour lequel on admet que l'énergie superficielle est entièrement déterminée par des forces de dispersion;
- en mesurant l'angle de contact du liquide X sur le solide X, on détermine la composante dispersible de la tension superficielle du solide X puisque sa composante polaire est nulle ;
- en mesurant l'angle de contact de certains liquides sur le solide X, on détermine, au moyen des équations d'OWENS-WENDT (ou de WU) et de YOUNG-DUPRE les composantes dispersible et polaire de la tension superficielle de ces liquides;
- connaissant les valeurs des composantes polaires et de dispersion de deux liquides, on peut résoudre le système des deux équations à deux inconnues (γ_S^d et γ_S^p) en mesurant θ .

Un certain nombre de ces composantes se trouvent dans la littérature (Kinloch, 1987 et Comyn, 1992); les autres ont été déterminées suivant la procédure décrite plus haut, en combinant la relation de YOUNG-DUPRE (équation 2) avec l'expression d'OWENS et WENDT (équation 6), pour obtenir l'équation de OWENS et WENDT modifiée :

$$1 + \cos \theta = \frac{2}{\gamma_L} \left[(\gamma_S^d \gamma_L^p)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^d)^{1/2} \right] \quad (\text{équation 8})$$

3. DETERMINATION DE LA TENSION SUPERFICIELLE DES LIQUIDES ET DES SOLIDES

La mesure de la tension superficielle des liquides est réalisée au moyen d'un tensiomètre Kruss K121 (Figure 6a) et de la plaque de WILHELMY (Courard, 2002). La détermination des angles de contact est réalisée au moyen d'un goniomètre (Figure 6b).

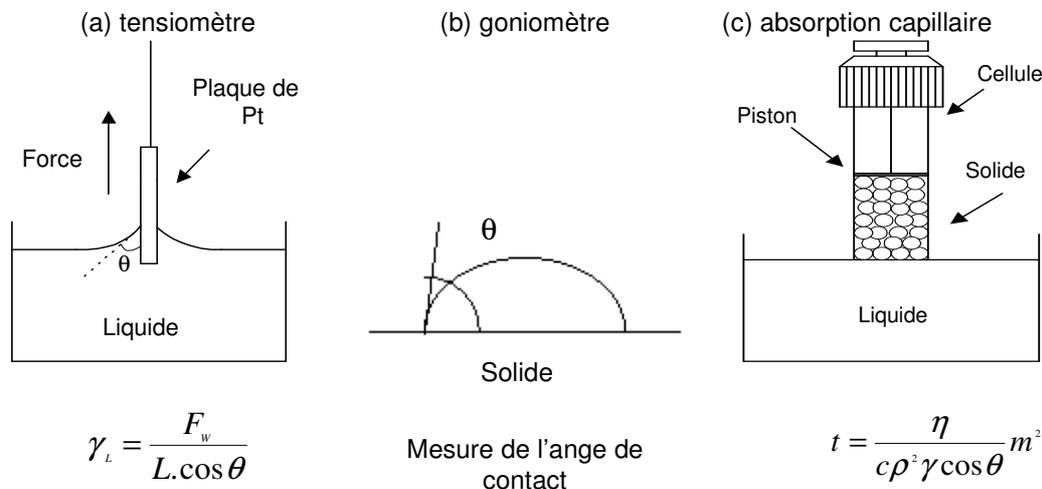


Figure 6. Principes de mesure de la tension superficielle des liquides et des angles de contact.

Des produits purs de laboratoire (diméthylformamide, 2-diméthyléanolamine, 3-diméthylamino - 1,2 - propanediol, tétraméthylène sulfone, etc ...) dont les caractéristiques sont garanties par le fabricant, ont été sélectionnés. Le α -bromonaphtalène, chimiquement constitué de telle sorte que la composante polaire de sa tension superficielle est nulle, permet de définir la composante dispersible de la tension superficielle du solide.

3.1. Application aux systèmes de réparation

Une barbotine est couramment utilisée dans les travaux de réparation afin d'assurer la liaison entre le béton support et le mortier ou béton de réparation. Nous avons extrait (Courard, 1998) des solutions

centrifugées de barbotines de ciment (CEM I 42,5N, rapport E/C = 0,4), modifiées avec divers plastifiants et superplastifiants, dans le but de favoriser la pénétration de la barbotine dans le support. De plus, un certain nombre de superplastifiants (Sp), par abaissement de la tension superficielle de l'eau, permettent un meilleur mouillage du support. La détermination des angles de contact des liquides testés a tout d'abord été réalisée sur du Parafilm® (tableau 2), solide caractérisé par une composante polaire nulle, afin d'en déduire leurs composantes dispersive et polaire.

Tableau 1 : Tensions superficielles, composantes dispersive et polaire des liquides de référence et des solutions interstitielles de barbotine de ciment modifiées avec superplastifiants.

Produit	Température (°C)	Tension superficielle (mN/m)	Composante dispersive γ_L^d	Composante polaire γ_L^p
Diméthylformamide	23,1	36,3	22,5	13,8
2-diméthyléthanolamine	22,9	27,95	16,9	11,05
Tétraméthylène sulfone	23	49,6	28,3	21,3
α -bromonaphtalène	23,1	42,5	42,5	42,5
Eau distillée	23,2	71,1	21,7	49,4
Sp mélamine (macromolécules)	23,5	66,3	21,35	44,95
Sp mélamine	23,3	70,3	22,1	48,2
Sp naphtalène	23,2	67,3	25,7	41,6
Sp copolymère vinyle	23,3	49,1	13,7	35,4
Sp acide maléique	23,2	67,8	21,4	46,4
Sp ligno-sulfonate de sodium	23,3	66,3	19,7	46,6
CEM I 42,5N, E/C = 0.4	23,3	70,6	29,3	41,3

Les mesures des angles de contact de ces liquides ont ensuite été réalisées sur béton (tableau 2). Dans la mesure où il n'est pas possible, ni réaliste, d'effectuer des mesures d'angle de contact sur des bétons, nous avons essayé d'étudier les granulats et la pâte séparément. Nous avons dès lors réalisé des mesures sur des échantillons sciés de la roche dont proviennent ces granulats. Ensuite nous avons réalisé des films de barbotines coulés sur du papier Mylar (PET). Ces échantillons ont été conservés pendant 28 jours à 100% H.R. avant essai.

Tableau 2 : Angle de contact des liquides de référence et des barbotines centrifugées avec différents types de supports, mesuré après 20 secondes.

Liquide	Support		
	Parafilm®	Pâte de ciment	Roche calcaire sciée
Diméthylformamide	52	21,8	0
2-diméthyléthanolamine	35	21,5	0
Tétraméthylène sulfone	71	59,1	21
α -bromonaphtalène	26,5	11	0
Eau distillée	101	57,5	43,1
Sp mélamine (macromolécules)	98	12	16
Sp mélamine	100	17	19
Sp naphtalène	94	19	23
Sp copolymère vinyle	94	21	21
Sp acide maléique	99	32	23
Sp ligno-sulfonate de sodium	100	23	29
CEM I 42,5N, E/C = 0.4	93	34	21

Comme exprimé précédemment, on détermine par régression linéaire les deux composantes de la tension superficielle des supports solides étudiés, sur base de l'équation de OWENS et WENDT modifiée par

YOUNG (équation 8) avec $x = \frac{(\gamma_L^p)^{1/2}}{(\gamma_L^d)^{1/2}}$ et $y = \frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^d)^{1/2}}$ (tableau 3).

Il est alors possible de déduire de ces calculs une valeur approximative de la tension superficielle du béton, sur base de la répartition topologique des matériaux (pâte de ciment et roche) en surface. Néanmoins, étant donné la dispersion des résultats de mesure des angles de contact, il serait illusoire de considérer que les supports ont des tensions superficielles fondamentalement différentes.

Tableau 3 : Détermination de la tension superficielle du support γ_s .

Support	Tension superficielle (mN/m)		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
Parafilm®	38,15	0	38,15
Pâte de ciment	31,65	12,69	44,34
Roche sciée	12,59	5,41	18
Verre	20.54	22.85	43.39

Les équations de YOUNG et DUPRE ont été établies dans l'hypothèse d'une surface parfaitement plane. Différentes perturbations sont observées et sont dues principalement à 3 causes (Courard, 2002):

- la rugosité. Si sur une surface lisse, θ_s est plus petit que 90° , une augmentation de la rugosité de surface va entraîner un θ_i encore plus petit: cela signifie une augmentation de la tension superficielle apparente du solide et donc une amélioration de la mouillabilité. Par contre si, pour une surface lisse, θ_s est plus grand que 90° , rendre la surface plus rugueuse entraînera théoriquement une augmentation de θ_i ;
- la présence de cavités, allant des capillaires aux structures plus ouvertes qui peuvent jouer tantôt un rôle positif, tantôt un rôle négatif. En effet, la présence de cavités trop importantes, en combinaison avec une phase liquide trop visqueuse, peut amener la formation de poches d'air à l'interface, qui constituent, du point de vue technologique, une des causes fondamentales de la formation d'interfaces défectueuses.
- l'absence d'homogénéité énergétique de la surface (différences de polarité dues à la présence de molécules ou d'atomes différents sur la surface) peut également provoquer un hystérésis dans la mesure des angles de contact, par déformation de la bulle liquide : il s'agit en quelque sorte d'une rugosité submicroscopique.

Les grandeurs principales qui peuvent être déduites de ces observations sont l'énergie interfaciale et le travail d'adhésion. Cette dernière grandeur - $W_A = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{SL} = 2 (\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d)^{1/2} + 2 (\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p)^{1/2}$ - exprime notamment le « travail » qu'il faut exercer pour séparer les deux matériaux en présence et constitue donc un reflet intéressant de l'état et de l'intensité de l'adhérence (tableau 4).

Tableau 4 : Calcul du travail d'adhésion.

Liquide	Travail d'adhésion (mJ/m²)	
	Pâte de ciment	Roche calcaire sciée
Sp mélamine (macromolécules)	99,76	103,49
Sp mélamine	102,36	106,14
Sp naphthalène	102,99	107,15
Sp copolymère vinyle	84,04	86,98
Sp acide maléique	100,58	104,31
Sp ligno-sulfonate de sodium	98,58	102,13
CEM I 42,5N, E/C = 0.4	106,69	111,18

3.2. Application aux bétons auto-compactant

Le programme d'essais vise à mettre en évidence les caractéristiques de surface des matériaux intervenant dans la composition des bétons auto-compactant, dans le but d'étudier les phénomènes de bullage en surface. Des mesures de tension superficielle ont été réalisées sur des solutions pures, des mélanges et des solutions centrifugées (tableau 5) formés à partir de ciment CEM III A 42,5N (C), d'eau (E), du superplaisifiant Glénium® (G) et de l'agent de viscosité Eucopacant (Eu). Les proportions des différents constituants ont été calculées sur base de la composition du béton avec filler pour application horizontale mis au point dans le cadre du projet de recherche « Béton auto-compactant : Intégration dans le procédé de construction » introduit par le Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC).

Tableau 5 : Compositions des mélanges et solutions centrifugées

Mélange	Composition
M1	98,04% E+ 1,96% G
M2	0,09% E + 99,91Eu
M3	98,27% G + 1,73% Eu
M4	1,96% G + 98,01% E + 0,03% Eu
SC1	32,7% E + 67,3% C
SC2	32,48% G + 66,87% E + 0,65% Eu
SC3	32,48% E+ 66,86% C + 0,65% G + 0,01% Eu

Chacun des 9 mélanges obtenus sert à réaliser 6 échantillons. Les 54 échantillons produits sont ensuite placés l'un après l'autre dans le tensiomètre où ils font l'objet de 10 mesures successives. Il en résulte un total de 60 mesures par mélange.

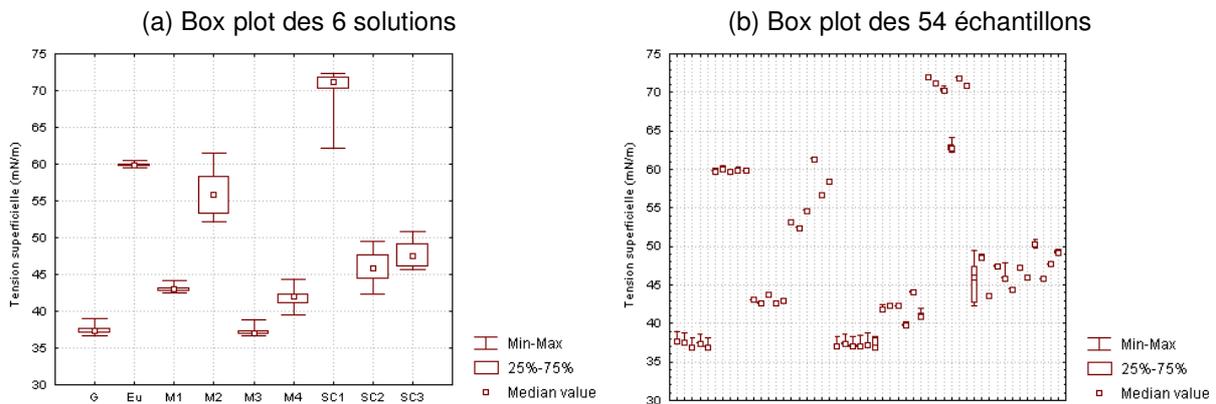


Figure 7. Mesures des tensions superficielles des produits purs, des mélanges et des solutions centrifugées

La figure 7a représente les 9 « box plots » relatifs aux 9 mélanges. On y distingue les valeurs médiane, minimale et maximale ainsi que l'intervalle de valeurs entre le premier et le troisième percentile. Les mélanges contenant du superplastifiant (G, M1, M3, M4, SC2, SC3), tensioactif qui augmente la fluidité du béton, sont caractérisés par une faible tension superficielle, à mettre en relation avec la fluidité et l'homogénéité du mélange. La solution centrifugée SC1, quant à elle, présente une tension superficielle comparable à celle de l'eau. La figure 7b illustre, quant à elle, les 54 « box plots » obtenus à partir de 54 échantillons testés. On obtient ainsi 6 « box plots » par mélange. La variation de valeur entre ces derniers renseigne quant à la précision de mesure du tensiomètre et/ou à l'homogénéité de la solution.

3.3. Mesure de la mouillabilité des poudres

Pour les raisons mentionnées ci-avant, l'angle de contact d'un liquide sur un solide poreux ne peut être mesuré précisément au goniomètre. La méthode de Washburn, mieux adaptée à ce type de mesure, se

base sur le principe de l'adsorption capillaire (Figure 6c). La poudre à analyser, placée dans une cellule prévue à cette effet, est mise en contact avec la surface du liquide. La remontée du liquide dans les pores du solide est gouvernée alors par l'équation suivante :

$$t = \frac{\eta}{c\rho^2\gamma\cos\theta}m^2 \quad (\text{Equation 9})$$

dans laquelle η est la viscosité du liquide, ρ la densité du liquide, γ la tension superficielle du liquide, θ l'angle de contact, c une constante du matériau et m est la masse de liquide absorbée par le solide à l'instant t (Lechner, 1987 et Rulison). La constante c du matériau, dépendant de l'architecture poreuse du solide, peut être calculée théoriquement au moyen du rayon capillaire moyen r et du nombre n de capillaires présents dans l'échantillon :

$$c = \frac{1}{2}\pi^2 r^3 n^2 \quad (\text{Equation 10})$$

En pratique, une première mesure, réalisée avec un liquide parfaitement mouillant ($\cos\theta = 1$), permet d'évaluer la valeur de c . Dans la plupart des cas, le n-hexane est utilisé à cet effet en raison de sa très faible tension superficielle à température ambiante (18.4 mN/m). Une fois la constante du matériau déterminée et insérée dans l'équation de Washburn, l'expérience est reconduite avec d'autres liquides : l'analyse des remontées capillaires en fonction du temps permet, finalement, de calculer les angles de contact entre ces différents liquides et le solide testé. Ces mesures sont actuellement en cours et nécessitent une mise au point minutieuse des procédures d'essai. A titre d'exemple (Figure 8), la constante du matériau c d'un filler calcaire a été évaluée au moyen de n-hexane ($c = 1,05 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-5}$, avec une reproductibilité de $\pm 3\%$ sur 5 échantillons testés). Les angles de contact entre deux liquides de référence et ce matériau ont ensuite été déterminés (tableau 6).

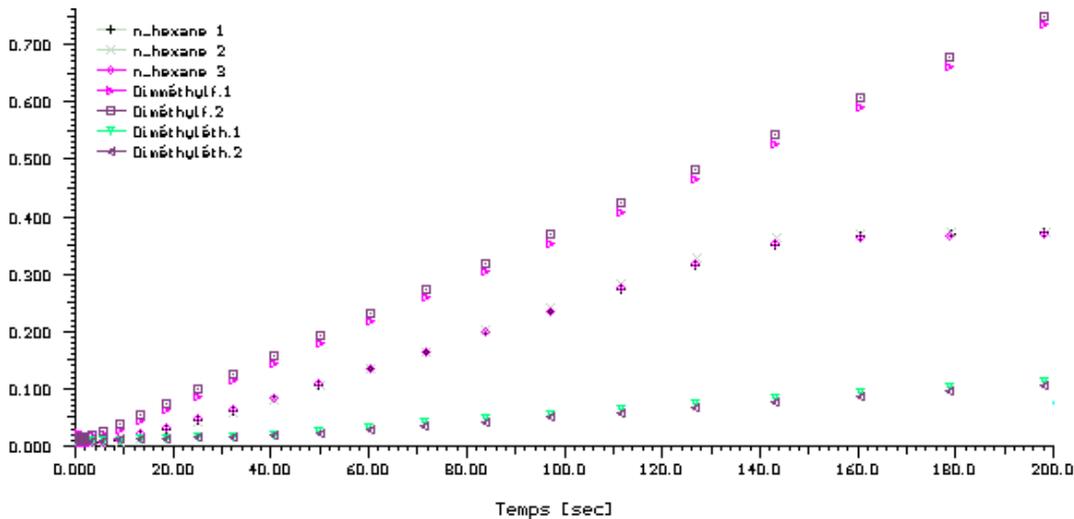


Figure 8. Courbes d'absorption capillaire du n_hexane, du diméthyléthanolamine et du dyméthylformamide dans un filler calcaire.

Tableau 6 : Calcul des angles de contact de deux liquides de référence avec un filler calcaire.

Produit	Tension superficielle (mN/m)	Angle de contact (°)
Diméthyléthanolamine	28	36 ± 2
Diméthylformamide	39	28 ± 3

La comparaison des angles de contact de différents produits entrant dans la composition des mortiers et bétons, en ce compris les particules fines telles que les fumées de silice, les métakaolins et autres fillers calcaires, devrait permettre de mieux comprendre les problèmes rencontrés lors du malaxage et de la mise en œuvre.

4. CONCLUSIONS

Les considérations thermodynamiques relatives à la stabilité de l'interface solide/solide ne peuvent être corrélées avec l'adhérence que si la rupture a bien lieu à l'interface. De plus, les mesures et calculs réalisés ici illustrent ce qui se passe à l'état liquide, c'est-à-dire au moment où le contact est établi. L'angle de contact constitue certainement le paramètre le plus intéressant à mesurer quant à l'information utile que l'on peut en retirer. Mais la recherche de corrélation avec une mesure d'adhérence (Gutowski, 1987 et Comyn, 1992) ou d'ouvrabilité passe par une mesure plus précise de cet angle de contact et l'emploi de méthodes adaptées aux mesures sur support poreux ainsi que par la prise en compte de l'influence des paramètres externes et internes sur la *maturation* et le *fonctionnement* de l'interface. L'analyse par absorption capillaire est prometteuse car elle permet de se soustraire aux paramètres extérieurs tels la rugosité, la porosité et l'hétérogénéité énergétique de la surface.

Remerciements

Les auteurs remercient les membres du Laboratoire des Matériaux de Construction pour leur contribution à la réalisation des essais, ainsi que le Centre Scientifique et Technique de la Construction (C.S.T.C.), qui a permis la diffusion des résultats établis dans le cadre de la recherche « Bétons autocompactants: intégration dans le procédé de construction », subsidiée par les Régions Wallonne, Flamande et de Bruxelles-Capitale (Belgique).

Références

- Comyn, J. (1992) Contact angles and adhesive bonding, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 12(3): 145-9.
- Courard, L. (2002) Evaluation of thermodynamic properties of concrete substrates and cement slurries modified with admixtures, *Materials and Structures*, 35: 149-155.
- Courard, L. (2000) Parametric Study for the Creation of the Interface between Concrete and Repair Products, *Materials and Structures*, 33: 65-72.
- Courard, L. (1999) How to analyse thermodynamic properties of solids and liquids in relation with adhesion ?, *ISAP '99 Adhesion between Polymers and Concrete*, Ed. Y. Ohama and M. Puterman, RILEM Publications, Dresden, Allemagne, 1: 9-19.
- Courard, L. (1998) Contribution à l'analyse des paramètres influençant la création de l'interface entre un béton et un système de réparation. Appétence et adhérence : cause et effet d'une liaison". Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en sciences appliquées, Université de Liège, Faculté des Sciences Appliquées, 192:198 .
- Derjagin, B.V. and all. (1978) Adhesion of solids , *Plenum Publishing Company*, New York, USA, 457p.
- Fiebrich, M.H. (1994) Scientific aspects of adhesion phenomena in the interface mineral substrate-polymers, *2nd Bolomey Workshop, Adherence of young and old Concrete*, Ed. F.H. Wittman, Aedificatio Verlag, Unterengstringen, Suisse, 1: 25-58.
- Gutowski, W. (1987) The relationship between the strength of an adhesive bond and the thermodynamic properties of its components, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(2): 189-98.
- Lechner H. (1997), Characterization of Wetting Behaviour of TiO₂, *ECJ*, 9/97 799-803
- Kinloch, A.J. (1987) *Adhesion and Adhesives : science and technology*, Chapman and Hall, London, United Kingdom.
- Mouton, Y. (1978) Contribution à l'étude de la réparation des structures en béton fissurées, par injection de liants époxydiques. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Lyon.
- Possart, W. and Kamusewitz, H. (1993) The thermodynamics and wetting of real surfaces and their relationship to adhesion, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(2): 77-84.
- Rulison, C. (...) Wettability Studies for Porous Oolids Including Powders and Fibrous Materials, *Kruss Technical note 302*.
- Satgé, C. (2002) Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono- et polysaccharides, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- Seah, M.P. and Briggs, D. (1983) A perspective on the Analysis of Surfaces and Interfaces, *Practical Surface Analysis*, Ed. D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1:1-18.