

Etude numérique et expérimentale du retrait endogène de la pâte de ciment au jeune âge

THÈSE N° 4177 (2008)

PRÉSENTÉE LE 3 OCTOBRE 2008

À LA FACULTE SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
LABORATOIRE DES MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION
PROGRAMME DOCTORAL EN SCIENCE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Ines JAOUADI

Mastère en matériaux, sols et structures, Ecole nationale d'ingénieurs de Tunis, Tunisie
et de nationalité tunisienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. M. Rappaz, président du jury
Prof. K. Scrivener, Dr A. Guidoum, directeurs de thèse
Dr E. Denarié, rapporteur
Prof. A. Loukili, rapporteur
Dr P. Lura, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Suisse
2008

Remerciement

Le travail présenté dans cette thèse a été supporté financièrement par le fond national Suisse de la recherche scientifique (FNS) que je remercie. Je souhaite aussi remercier toutes celles et tous ceux qui ont contribué de loin ou de près, par leur aide et par leurs encouragements, à cette thèse.

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, le Professeur Karen Scrivener, de ces conseils scientifiques et de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet très intéressant et excitant. Je remercie profondément mon co-directeur, Dr. Amor Guidoum, pour sa disponibilité, son aide ainsi que ces encouragements durant ces années de thèse.

Je souhaite remercier les membres du jury de ma défense de thèse : Professeur Ahmed Loukili, Dr. Pietro Lura, Dr. Emmanuel Denarié et le président du jury Professeur Michel Rappaz.

Je remercie Dr. Gwenn Le Saoût pour son aide en DRX ainsi que pour toutes les discussions qu'on a eu.

Je remercie Philippe Vulliemin pour son aide et ces conseils durant le travail expérimental.

Je remercie Dr. Parviz Navi pour son aide dans le début de ma thèse ainsi que Dr. Emmanuel Gallucci pour son aide en MEB.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de Laboratoire des matériaux de construction qui ont contribué, directement ou indirectement, à mon travail, en apportant conseils et aides. En particulier, j'aimerais remercier Ruzena, Shashank et Cyrille.

J'aimerais aussi remercier chaleureusement tous mes ami(e)s pour les moments de partage passés ensemble ainsi que pour toutes les rigolades et la bonne humeur.

Finalement, je remercie toute ma famille et en particulier mes parents pour leur amour et pour leur soutien. Cette thèse est dédiée à eux.

Résumé

Le retrait endogène est un phénomène complexe où beaucoup de mécanismes physiques et mécaniques sont impliqués. Ces derniers peuvent interagir entre eux et plusieurs de ces mécanismes couplés sont encore mal compris. Leur compréhension ainsi que leur quantification peuvent fournir des outils pour la prévention et le traitement de la fissuration au jeune âge.

Le but de cette thèse est de déterminer dans un premier temps l'influence des caractéristiques du ciment et du développement de sa microstructure sur les mécanismes se produisant au niveau microscopique menant au développement du retrait endogène et aux contraintes internes. Dans la deuxième étape, un modèle numérique est développé pour une tentative de prédiction du retrait endogène.

Une étude expérimentale systématique a été réalisée, depuis la fin du malaxage jusqu'à dix jours d'hydratation, sur une série de pâtes de ciment préparées avec le même ciment blanc mais à différentes finesses et différents rapports eau/ciment (E/C). Différentes caractéristiques ont été déterminées à travers un nombre important de techniques: le retrait chimique, la cinétique d'hydratation (calorimétrie isotherme, DRX, MEB), l'humidité relative, la porosité capillaire (MEB, PIM), la mesure linéique et volumique du retrait endogène et la mesure des propriétés élastiques (méthode par ultrasons). L'utilisation de différentes techniques permet de valider le même résultat et de déterminer le mécanisme d'action de chaque paramètre.

Afin d'être réellement prédictif, un modèle numérique indépendant des données expérimentales, excepté les propriétés mécaniques ou physiques intrinsèques des phases existantes dans la microstructure, est développé dans cette thèse. Les résultats expérimentaux et numériques sont comparés et les différences sont discutées.

Mots clés: retrait endogène, pâte de ciment, étude expérimentale, modèle numérique.

Abstract

Autogenous shrinkage is a complex phenomenon in which many physical and mechanical mechanisms are involved. The latter may also interact between each other and many of these coupling mechanisms are still not well understood. Understanding of these mechanisms and their quantification can provide tools for preventing early age cracking and its treatment.

The aim of this thesis was to quantify in the first step the influence of the cement characteristics and the microstructural development on mechanisms occurring on a microscopic level leading to shrinkage and internal stress development. In the second step, a numerical model for determination of autogenous shrinkage was developed.

A systematic experimental study has been performed, from the end of mixing up to 10 days, on series of cement pastes prepared from the same white cement with different finenesses and various water-to-cement ratios (W/C). Different characteristics were measured by a number of techniques in the experimental study: chemical shrinkage, hydration kinetics (isothermal calorimetry, XRD, SEM), relative humidity, capillary porosity (SEM, MIP), linear and volumetric autogenous shrinkage, elastic properties (ultrasonic propagation measurements). Using different techniques allowed to validate characteristics by more than one technique and to determine the action mechanism of each parameter.

In order to provide an independent prediction, except for the intrinsic mechanical or physical properties of the existing phases which may be determined by nano-indentation, the numerical model does not depend on any other experimental data from this study. The experimental and numerical results are compared and the differences are analysed.

Keywords: autogenous shrinkage, cement paste, experimental study, numerical model.

Zusammenfassung

Autogenes Schwinden ist ein komplexes Phänomen bei dem viele physikalische und mechanische Mechanismen verbunden sind. Diese können auch miteinander interagieren und viele Kopplungsmechanismen sind noch wenig verstanden. Das Verstehen dieser Mechanismen und deren Quantifikation kann Werkzeuge zur Verfügung stellen, um Frühschwindrisse zu vermeiden und zu behandeln.

Das Ziel dieser Arbeit war es in einem ersten Schritt den Einfluss des Zementes und die Entwicklung der Mikrostruktur und der Schwindmechanismen die zu internen Spannungen führen zu quantifizieren. Zweitens wurde ein numerisches Model zur Bestimmung des autogenen Schwindens entwickelt.

Systematische experimentelle Studien wurden verwendet um nach dem Mixen bis zu einem Alter von 10 Tagen die Zementsteinproben vorzubereiten welche mit Weisszement verschiedener Feinheit und variablen Wasser zu Zement-Wert (w/z) hergestellt wurden. Verschiedene Eigenschaften wurden mit einer Reihe von Techniken experimentell bestimmt: Chemisches Schwinden, Hydratation Kinetic (isothermal calorimetry, XRD, REM), relative Feuchte, Kapillarporosität (REM, MIP), lineares und volumetrisches autogenes Schwinden, elastische Eigenschaften (Ultraschallmessungen). Die Anwendung verschiedener Techniken ermöglichte die Characterisierung mit mehr als einer Methode und die Bestimmung der Mechanismen aller Parameter.

Um eine unabhängige Vorhersage zu ermöglichen, ausser für mechanische oder physikalische Eigenschaften der existierenden Phasen welche mittels nano-indentation bestimmbar sind, ist das numerische Model unabhängig von experimentellen Daten. Die experimentellen und numerischen Resultate wurden verglichen und Unterschiede wurden analysiert.

Stichworte: Autogenes Schwinden, Zementstein, Experimentelle Studie, Numerisches Model.

Table des matières

Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Contexte	1
1.2 Objectif	2
1.3 Plan de la thèse.....	5
Chapitre 2 Bibliographie.....	9
2.1 Introduction.....	9
2.2 Hydratation et caractérisation du ciment Portland.....	9
2.2.1 Les cinétiques d'hydratation	9
2.2.2 Paramètres influençant l'hydratation	12
2.2.3 Evolution de la porosité de la pâte de ciment	13
2.2.4 Les principaux produits de l'hydratation du Ciment Portland.....	14
2.3 La Contraction Le Chatelier ou Retrait chimique.....	17
2.3.1 Mesure de la Contraction Le Chatelier	19
2.4 Déformations endogènes de la pâte de ciment.....	21
2.4.1 Le retrait endogène	22
2.4.2 Le gonflement endogène.....	25
2.5 Les paramètres influençant l'évolution des déformations endogènes	26
2.5.1 Le rapport eau/ciment	26
2.5.2 La composition du ciment	27
2.5.3 La fumée de silice	28
2.5.4 L'effet de la température.....	29
2.6 Les techniques de mesure des déformations endogènes	32

2.6.1 Les mesures linéiques	32
2.6.2 Les mesures volumiques	33
2.7 Modélisation du retrait endogène.....	36
2.7.1 Approche basée sur la dépression capillaire	36
2.7.2 Approche basée sur la tension superficielle.....	39
2.8 Conclusions.....	40

Chapitre 3 Caractérisation de la microstructure.....47

3.1 Introduction.....	47
3.2 Matériaux	47
3.3 Procédures expérimentales.....	50
3.3.1 Paramètres expérimentaux	50
3.3.2 Préparations des mélanges	50
3.3.3 Préparations des échantillons	51
3.4 Techniques expérimentales	52
3.5 Caractérisation du développement de la microstructure	53
3.5.1 Calorimétrie isotherme	53
3.5.2 Retrait chimique.....	57
3.5.3 Corrélation entre le retrait chimique et la calorimétrie isotherme	59
3.5.4 Degré d'hydratation	62
3.5.5 Quantification de la portlandite	64
3.5.6 Quantification des phases anhydres	66
3.6 Evaluation générale du développement microstructurel.....	68
3.7 Etude de la porosité.....	73
3.7.1 Porosité par analyse d'images.....	73

3.7.2 Porosimétrie par intrusion de mercure.....	75
3.7.3 Comparaison entre porosité calculé par MEB et par PIM	83
3.5 Conclusions.....	85

Chapitre 4 Evolution des propriétés mécaniques et des déformations endogènes.....89

4.1 Introduction.....	89
4.2 Evolution des modules élastiques	89
4.2.1 Technique de mesure	89
4.2.2 Détermination des propriétés mécaniques	90
4.3 Déformations et humidité endogènes.....	95
4.3.1 Mesure de l’humidité relative interne	95
4.3.2 Mesure du retrait endogène.....	97
4.4 Conclusions.....	116

Chapitre 5 Modélisation du retrait endogène.....119

5.1 Introduction.....	119
5.2 Approche de la modélisation	119
5.3 Modèle d’hydratation.....	123
5.4 Méthodes d’homogénéisation	124
5.4.1 Propriétés effectives d’un milieu hétérogène.....	124
5.4.2 Propriétés apparentes	126
5.4.3 Représentation matricielle	126
5.5 Prédiction du module d’élasticité effectif de l’alite (C ₃ S) hydratée	128
5.5.1 Discrétisation de la microstructure	129
5.5.2 Comparaison entre les cas saturé et le cas drainé	130

5.5.3	Corrélation entre la surface de contact spécifique et les propriétés élastiques	133
5.5.4	Percolation mécanique	136
5.6	Modélisation du retrait endogène du ciment blanc	138
5.6.1	Génération de la microstructure du ciment blanc	138
5.6.2	Retrait chimique.....	146
5.6.3	Evolutions des propriétés élastiques	148
5.5.3	Modélisation du retrait endogène.....	151
5.7	Conclusions.....	165
Chapitre 6 Conclusions et perspectives		169
Annexe A.....		173
Annexe B.....		186
Annexe C.....		188
Annexe D.....		191

Chapitre 1 Introduction

1.1 Contexte

Le retrait endogène est une déformation due à l'autodessiccation au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, d'un mortier ou d'un béton. En effet, durant l'hydratation du ciment, le volume des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes initiaux du ciment et de l'eau qui réagissent. Ce phénomène est connu sous le nom de retrait chimique et a été identifié la première fois par Le Chatelier en 1900. Toutefois après la prise, la contraction globale de la pâte est plus petite que le retrait chimique par l'apparition des volumes gazeux dans les pores initialement saturés d'eau. L'équilibre entre la pression de l'eau et celle de la phase gazeuse diminue, ce qui induit un retrait connu sous le nom de retrait endogène. Dans les bétons traditionnels, cette déformation est négligeable comparé au retrait de séchage. Récemment et avec l'utilisation du béton à haute résistance, avec un faible rapport eau/ciment, l'importance d'étudier le retrait endogène est devenue de plus en plus grande. De nombreux papiers consacrés au retrait endogène [Hua 1995, Gagné 1999, Jensen 2001, Jiang 2005, Bentz 2001, Mounanga 2006] ont été édités ces dernières années. Les effets combinés du retrait endogène et des contraintes thermiques provoqués par la chaleur d'hydratation du béton au jeune âge déterminent la qualité de la structure en béton. En dépit de l'intérêt croissant concernant ce phénomène, aucun consensus n'a été encore atteint dans la communauté scientifique sur des méthodes standard d'essai, sur les mécanismes moteurs de la déformation endogène et également sur l'approche de modélisation.

1.2 Objectif

Cette recherche est consacrée à l'étude du retrait endogène par deux approches différentes : expérimentale et numérique. Une campagne expérimentale est réalisée sur des pâtes de ciments blancs avec différentes finesses et différents rapports eau/ciment (E/C) dans le but d'analyser l'influence de ces paramètres sur le développement de la microstructure et le retrait endogène jusqu'à 10 jours d'hydratation. Des variables telles que le temps d'hydratation, le rapport E/C ainsi que la finesse du ciment ont été étudiées. La cinétique d'hydratation, la microstructure, et le comportement mécanique ont été étudiés en parallèle afin d'étudier la corrélation entre le développement de la microstructure et les propriétés physico-mécaniques. Les déformations endogènes déterminées expérimentalement sont comparées avec les résultats numériques. Pour déterminer numériquement le retrait d'autodessiccation, un modèle vectoriel d'hydratation (μic) a été employé. Pour atteindre cet objectif, les propriétés mécaniques sont déterminées par homogénéisation numérique. Connaissant l'évolution de la porosité à chaque étape d'hydratation, le rayon d'accès du pore gazeux est déterminé et la pression capillaire est calculée. Connaissant ces caractéristiques, le retrait endogène en fonction du temps et du rapport eau/ciment peut être calculé.

Les objectifs du projet sont les suivants :

- Analyser la cinétique d'hydratation de nos matériaux pour une température isotherme de 20°C et suivre le changement de la microstructure en fonction de paramètres tels que le rapport E/C et la finesse.
- Etudier et comparer les propriétés mécaniques de la pâte de ciment à l'aide de la technique ultrasonore et par calculs numériques en utilisant des techniques d'homogénéisations.
- Déterminer les déformations endogènes de ces matériaux par des mesures volumiques et linéiques.
- Etablir des relations entre le développement de la microstructure étudiée et les mesures de retraits obtenues.

Pour atteindre ces objectifs, plusieurs analyses et expériences ont été accomplies :

- La calorimétrie isotherme ainsi que la mesure de retrait chimique sont utilisés afin d'étudier la cinétique d'hydratation.
- La diffraction des rayons X (DRX) est employée afin de quantifier les phases existantes pour les différents rapports E/C et finesses utilisées.
- Des observations sont réalisées par la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer l'apparition des fissures au sein de la pâte dû aux déformations endogènes.
- L'étude de l'évolution de la porosité par porosimétrie par intrusion de mercure ainsi que par MEB en fonction de l'âge de l'hydratation.
- Détermination expérimentale des propriétés mécaniques et des retraits endogènes et chimiques en fonction du rapport E/C et de la finesse.
- Simulation du comportement d'un volume représentatif et prédiction des propriétés mécaniques et des déformations endogènes.

L'approche décrite dans l'organigramme (Figure 1.1) a été adoptée. Elle se compose de deux parties: numérique et expérimentale. Dans le travail expérimental, des mesures du retrait chimique, de la déformation endogène, d'humidité relative, du degré d'hydratation, des propriétés élastiques, de la distribution des tailles de pore seront effectuées sur le même matériau en parallèle avec le travail de modélisation.

Les résultats expérimentaux ne sont pas utilisés dans le but de calibration du modèle numérique mais uniquement dans un but de validation. L'objectif principal de travail est de se rendre capable de simuler et prédire les déformations endogènes entièrement indépendantes des résultats expérimentaux, excepté les propriétés intrinsèques des phases.

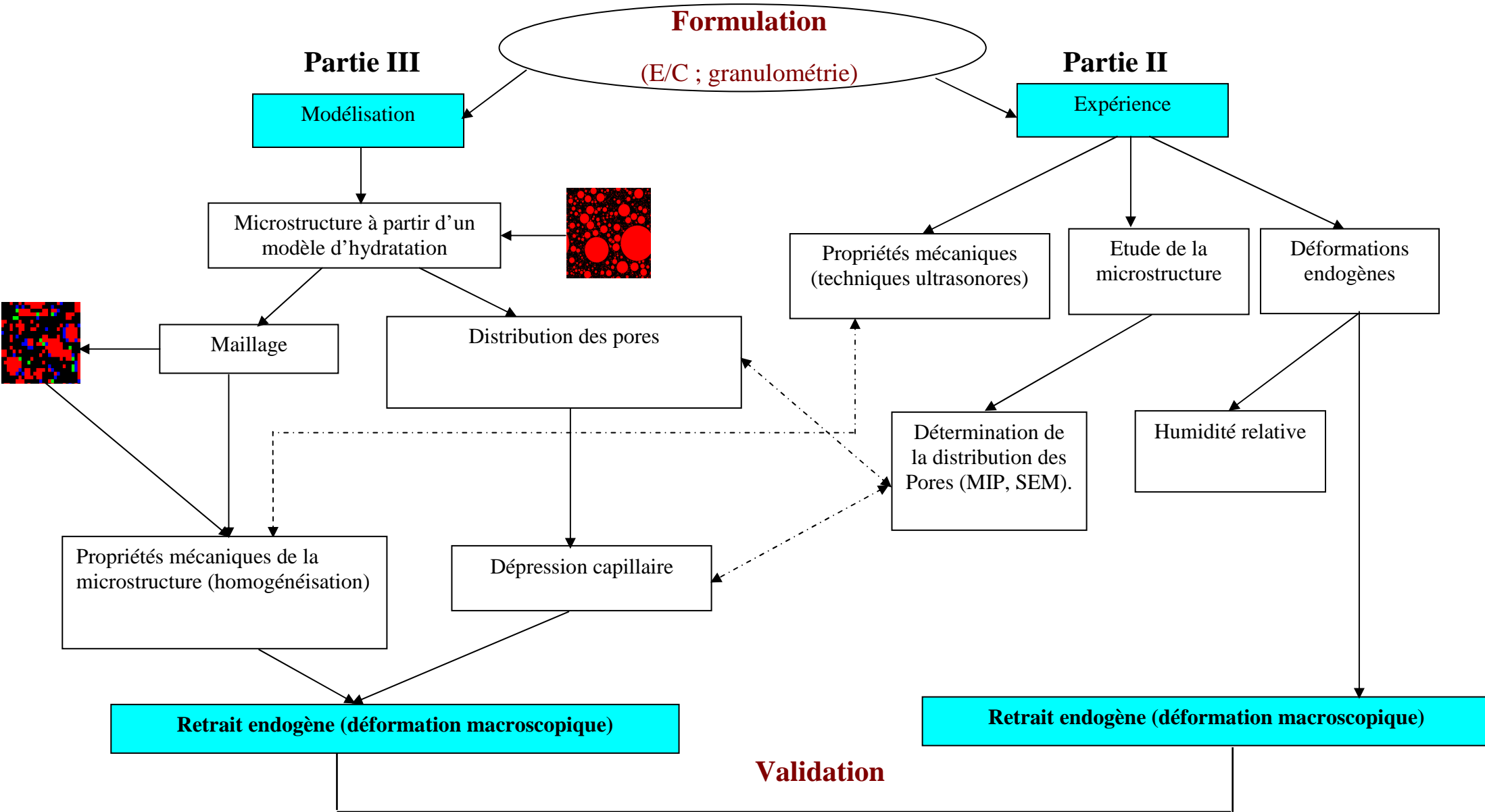


Figure 1.1 : Approche adoptée.

1.3 Plan de la thèse

Ce travail est organisé en trois grandes parties comme illustré dans la Figure 1.2 et contient six chapitres. La première partie est consacrée à l'étude bibliographique, la deuxième partie porte sur la partie expérimentale et la dernière sur la modélisation.

L'introduction présente le contexte ainsi que les objectifs de cette recherche.

Partie I : chapitre 2

Cette partie contient le chapitre 2 qui est consacré à une revue de la littérature portant sur l'hydratation du ciment Portland, la contraction Le Chatelier, les déformations endogènes tels que le retrait et le gonflement endogènes ainsi que les paramètres influençant leur évolution. Les techniques de mesure des déformations endogènes ainsi que différentes approches de la modélisation du retrait endogène sont aussi présentées dans ce chapitre.

Partie II : chapitres 3, chapitre 4

Le chapitre 3 présente l'étude de l'hydratation des pâtes de ciment ainsi que le développement de leur microstructure par la quantification des différentes phases présentes durant la période d'étude ainsi que la caractérisation de la porosité.

Le chapitre 4 présente l'évolution des propriétés élastiques, de l'humidité relative et des déformations endogènes.

Partie III : chapitre 5

Ce chapitre est consacré à la modélisation numérique. Une première partie est consacrée à l'investigation des propriétés élastiques sous différents types de conditions aux limites. Une deuxième partie est consacrée à la prédiction des déformations endogènes pour différents finesses du ciment et différents mélanges.

Finalement le chapitre 6 présente la conclusion et les perspectives futures.

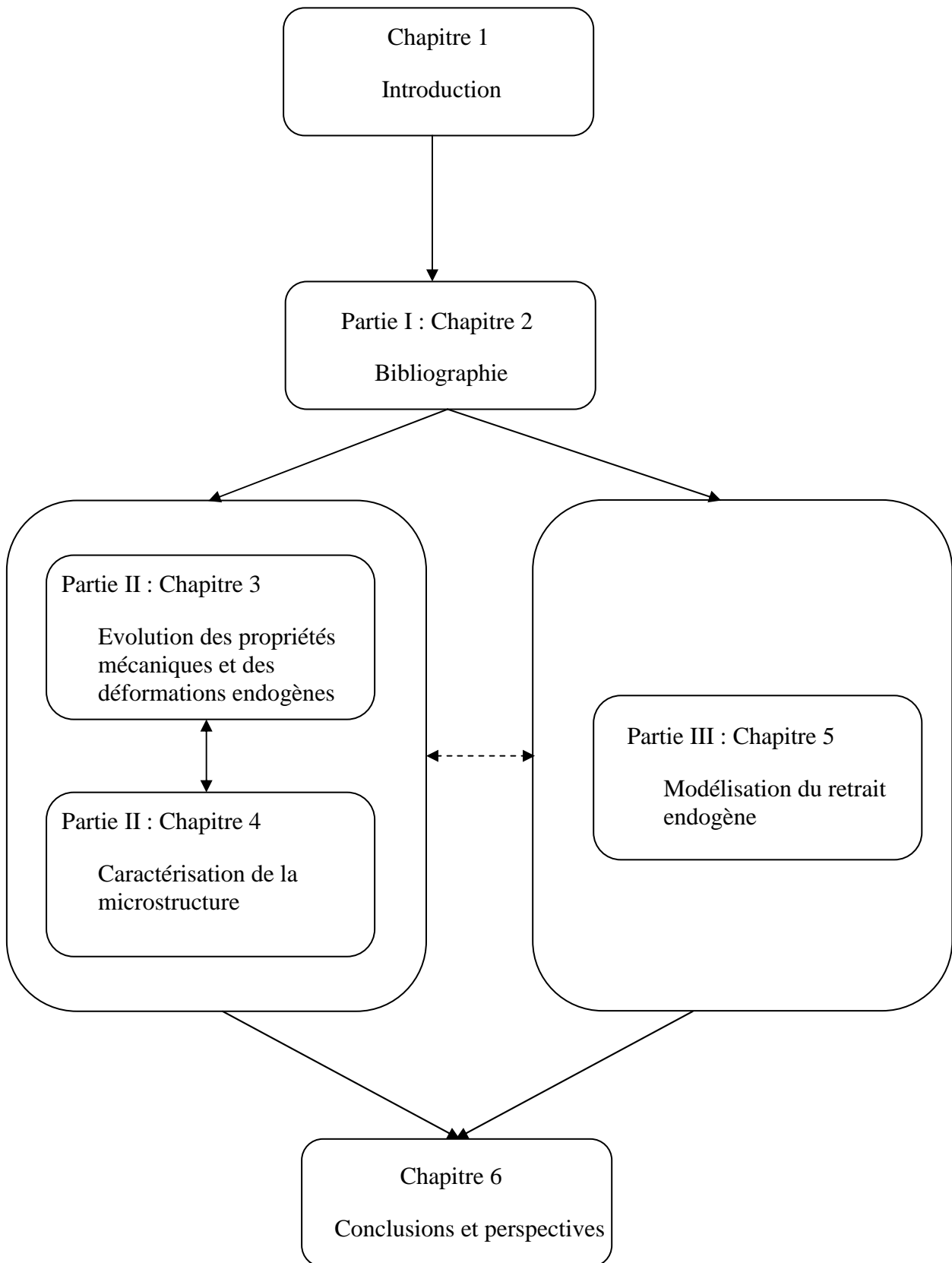


Figure 1.2: Structure de la thèse.

Références

- [1] Bentz, D.P., Jensen, O.M., Haecker C.J, [2001], 'Influence of cement particle size distribution on early age, autogenous strains and stresses in cement-based material'. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.84, No.1, pp 129-135.
- [2] Gagné, R., Aouad, P., Shen, J., Poulin,C., [1999], 'Development of a new experimental technique for the study of the autogenous shrinkage of cement paste'. *Materials and Structures*, Vol.32, No.1, pp 635-642.
- [3] Hua, C., Acker, P., Ehrlacher, A., [1995], 'Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste'. *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.7, pp.1457-1468.
- [4] Jensen, O.M., Hansen, P. F., [2001], 'Autogenous deformation and RH-change in perspective'. *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.12, pp 1859–1865.
- [5] Jiang, Z., Sun, Z., Wang, P., [2005], 'Autogenous relative humidity change and autogenous shrinkage of high-performance cement pastes'. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, No.8, pp 1539– 1545.
- [6] Mounanga, P., Baroghel-Bouny, V., Loukili, A., Khelidj, A., [2006] 'Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro–macro correlations'. *Cement and Concrete Research*, Vol.36, No.1, pp 110-122.

Chapitre 2 Bibliographie

2.1 Introduction

Les différentes déformations endogènes sont une conséquence directe de l'hydratation et de la microstructure de la pâte de ciment. Par conséquent, la cinétique d'hydratation, les origines de déformations endogènes, les paramètres influençant leurs évolutions, les techniques de mesures utilisées et les différentes approches de modélisation sont rappelées dans ce chapitre.

2.2 Hydratation et caractérisation du ciment Portland

2.2.1 Les cinétiques d'hydratation

Le ciment Portland est composé de quatre phases principales : le silicate tricalcique (C_3S , alite), le silicate bicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) et le ferro-aluminate tétracalcique (C_4AF). En plus de ces quatre phases, le gypse est normalement ajouté afin de réguler la prise de ciment.

L'hydratation du ciment est un processus complexe de réactions chimiques, exothermiques et thermoactivées. Elle est normalement divisée en cinq périodes (Figure 2.1 et Figure 2.2) :

2.2.1.1 Réaction initiale (phase 1)

Les grains anhydres réagissent immédiatement dès leur contact avec l'eau, ils se dissolvent sous formes d'ions calcium, aluminate, silicium et alcalins. Le PH de la solution augmente jusqu'à ce que le point de sursaturation soit atteint. Cette dissolution, très rapide, est exothermique. La réaction de C_3S est activée mais le taux de réaction est beaucoup plus faible que celui de C_3A .

2.2.1.2 Période d'induction (phase 2)

Durant cette période (appelée aussi période dormante) le dégagement de chaleur est faible, un petit changement dans le degré d'hydratation ainsi que dans la microstructure est constaté. Le début de prise se déroule au début de la phase suivante et la pâte de ciment commence à avoir une résistance.

2.2.1.3 Période d'accélération (phase 3)

La solution devient sursaturée vis-à-vis de la portlandite ; cette sursaturation induit sa précipitation. Les réactions de C_3S et C_3A sont accélérées à un niveau d'activité très élevé, la réaction maximale est atteinte à la fin de cette étape. Une augmentation du flux thermique caractérise cette phase. Durant cette période, les mécanismes de dissolution, de nucléation et de précipitation des différentes phases sont déclenchés, permettant ainsi la formation des hydrates (portlandite (CH), C-S-H, ettringite (AFt)). C'est durant cette période que la prise finale de la pâte de ciment se produit, ceci se traduit à une échelle macroscopique par la régidification du matériau.

2.2.1.4 Période de décélération (phase 4)

Cette période est caractérisée par une diminution de la chaleur dégagée. Le C-S-H interne commence à se former à l'intérieur de la coquille qui entoure les grains anhydres du à l'hydratation continue de C_3S . L'ettringite se dissout et se combine avec l'alumine et le calcium du C_3A pour former du monosulfoaluminate de calcium (Afm). Cette réaction correspond sur la courbe de flux de chaleur par une partie bosselée.

2.2.1.5 Période de ralentissement (phase 5)

Les grains anhydres se recouvrent d'une couche d'hydrates de plus en plus épaisse, l'hydratation ralentit jusqu'à une vitesse de réaction très lente régie par la diffusion des ions à travers les hydrates.

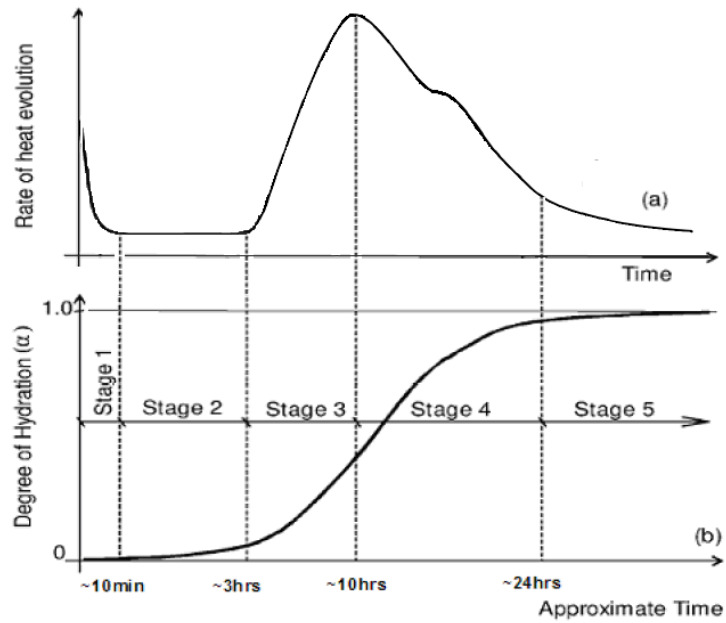


Figure 2.1: Evolution du dégagement de chaleur et du degré d'hydratation du ciment portland (Byfors 1980).

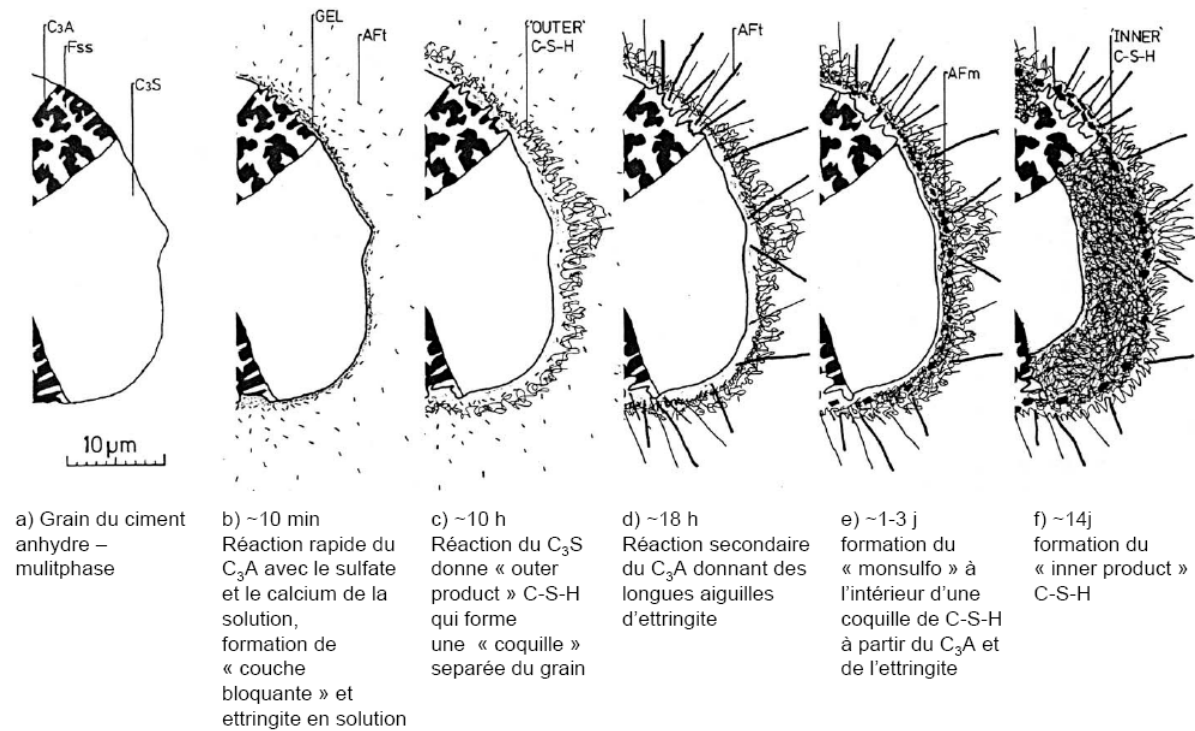


Figure 2.2 : Développement de la microstructure du ciment portland [Scrivener1984].

2.2.2 Paramètres influençant l'hydratation

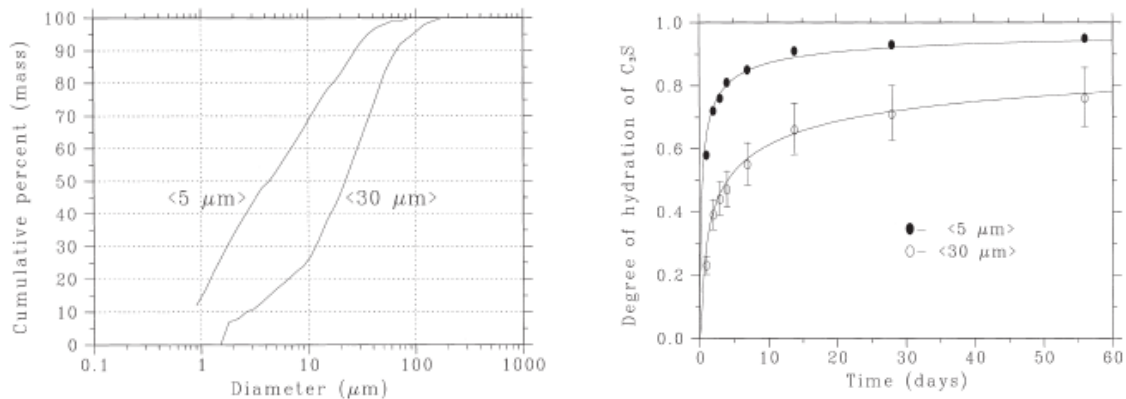
2.2.2.1 Influence du rapport E/C

L'eau de gâchage est le milieu de dissolution du ciment, par conséquent, elle va jouer un rôle important dans l'hydratation de la pâte de ciment. Dans les mélanges présentant un faible rapport E/C, les niveaux de concentration ionique de la solution interstitielle sont plus grands, la solution est donc plus rapidement sursaturée vis-à-vis du C-S-H et de la portlandite. Cela a donc pour conséquence une précipitation plus rapide de ces espèces et un taux d'hydratation plus élevé dans la période initiale [Mounanga 2004].

Pour les faibles rapports E/C, le processus de dissolution-précipitation des réactions d'hydratation est limité du fait qu'on atteint la dé-saturation plus rapidement [Bentz 1997]. Lorsque l'hydratation est contrôlée par diffusion, la densité plus ou moins grande des C-S-H est peut être à l'origine d'un ralentissement des réactions.

2.2.2.2 Influence de la composition et de la finesse du ciment

La composition minéralogique du ciment ainsi que sa finesse ont une influence importante sur la cinétique d'hydratation de la pâte de ciment. Pour un rapport E/C donné, une diminution du diamètre médian de la distribution granulométrique mène à une augmentation de degré d'hydratation (Figure 2.3). En plus, la présence de certains ajouts minéraux (fumée de silice, la pouzzolane naturelle, cendres volantes) peut influencer la cinétique de l'hydratation. La fumée de silice, par exemple, a un effet accélérateur sur les réactions d'hydratation du fait de sa grande surface spécifique ; elle constitue des sites de nucléation et de germination aux hydrates du ciment formés [Baroghel 1994].



a) Distribution granulométriques de deux ciments b) Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps

Figure 2.3 : Influence de la distribution granulométrique du ciment sur le degré d'hydratation [Bentz 1999].

2.2.3 Evolution de la porosité de la pâte de ciment

Lors de l'hydratation du ciment, une partie du volume n'est pas remplie par les hydrates, ceci correspond aux pores capillaires. Ces pores ont une forme irrégulière et ils sont généralement interconnectés. Au fur et à mesure que l'hydratation se poursuit, ces pores se vident progressivement de l'eau (contraction Le Chatelier). Ce qui se traduit par la création de ménisques (tensions capillaires) au sein des pores qui induisent à l'échelle macroscopique des contraintes de compression d'où le retrait d'autodessiccation.

La porosité de la pâte de ciment est essentiellement séparée en pores capillaires et pores de gel. Une classification des pores et des propriétés est donnée dans le tableau 2.1

Désignation	Diamètre	Description	Propriétés affectées
Pores capillaires	50 nm - 10 µm	Les larges capillaires	Résistance, perméabilité
	10 nm - 50 nm	Les petits capillaires	Résistance, perméabilité, retrait
	2.5 nm - 10 nm	Les petits (gel) capillaires	Retrait jusqu'à 50% du HR
Pores de gel	0.5 nm – 2.5 nm	Micropores	Retrait, fluage
	< 0.5 nm	Pores inter -feuilletés	Retrait, fluage

Tableau 2.1: Classification des pores et propriétés de la pâte de ciment [Byfors 1980].

2.2.4 Les principaux produits de l'hydratation du Ciment Portland

2.2.4.1 La phase C-S-H

Durant l'hydratation de la pâte de ciment, l'alite et la bélite réagissent avec l'eau pour former du silicate de calcium hydraté (C-S-H) et de l'hydroxyle de calcium (CH). La réaction d'hydratation de l'alite est :



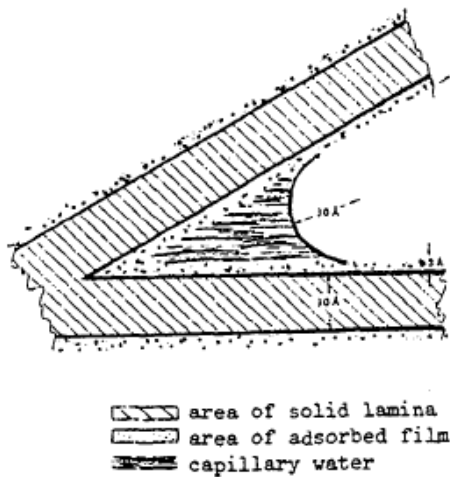
où x est le rapport C/S, y est le rapport H/S. La composition du C-S-H change par rapport au changement du rapport C/S qui varie entre 0.8 et 2. Le C/S du C-S-H formé à partir de l'hydratation du ciment portland est à peu près égal à 1.75 [Taylor 1997].

Les C-S-H sont des composés mal définis du point de vue de leur composition chimique et mal cristallisés du fait d'une germination rapide de ces hydrates. Cette phase est souvent appelée `gel` indiquant le faible degré de cristallinité et le caractère gorgé d'eau de ces composés [Baroghel (1994)].

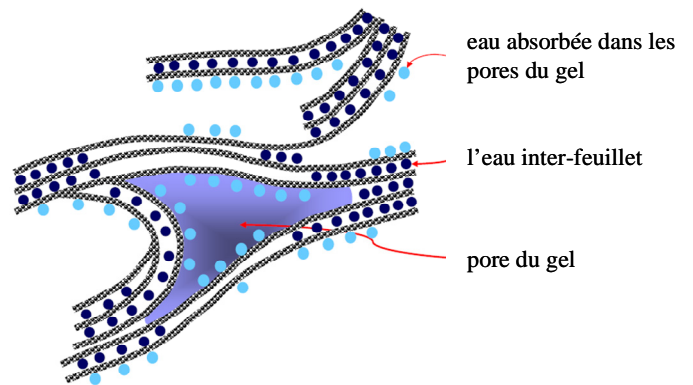
Vue la difficulté de connaître la structure exacte du gel C-S-H dans la pâte de ciment, de nombreux modèles ont été développés afin de déterminer la structure de C-S-H, citons Powers

et Brownyard [1948], Feldman et Sedra [1970] ainsi que le modèle de Munich [1976] et celui de Diamon et Kondo [1977]. La Figure 2.4 présente ces différents modèles.

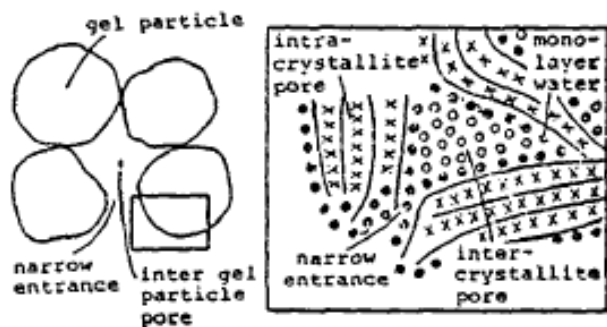
De ces modèles on peut retenir que la particule élémentaire de C-S-H est lamellaire, la lamelle est composée de 2 ou 3 feuillets. Dans cette structure en feuillets, les silicates forment des chaînes parallèles et l'eau présente dans les C-S-H peut être classée en trois catégories : l'eau adsorbée, l'eau inter-feuillets et l'eau inter-lamellaires (ou externe). La porosité intrinsèque du gel C-S-H est d'environ 28%.



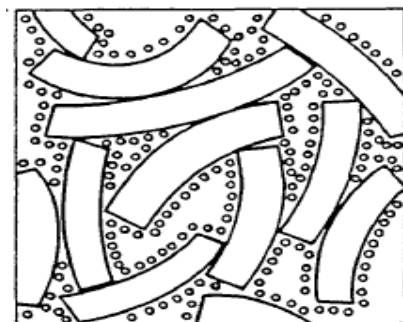
a) modèle de Powers et Brunauer [1968].



b) modèle de Feldman et Sereda [1968].



c) modèle de Diamond et Kondo [1968].



d) modèle de Munich [1976].

Figure 2.4 : Représentation schématique de quatre modèles du gel C-S-H.

2.2.4.2 La portlandite (CH)

La portlandite se présente sous forme de plaquettes hexagonales massives bien cristallisées qui se développent en général dans la porosité capillaire remplie d'eau bien qu'il en existe aussi dans le C-S-H intérieur. En raison de la grande taille des cristaux, la portlandite représente une faible surface spécifique.

2.2.4.3 Les aluminates hydratés

Dans le ciment anhydre, l' Al_2O_3 se trouve essentiellement dans le C_3A et le C_4AF . Lorsque l'hydratation débute, le C_3A réagit plus rapidement que le C_4AF . Les différentes réactions engendrées par le C_3A sont représentées dans les équations Eq. 2.2 à Eq. 2.4. L'AFt et l'AFm sont les principaux produits de ces réactions; ils ont respectivement les formules générales $(\text{C}_3(\text{A},\text{F}), 3 \text{CX}_n, \text{yH}_2\text{O})$ et $(\text{C}_3(\text{A},\text{F}), \text{CX}_n, \text{yH}_2\text{O})$. Plusieurs anions peuvent être " n ", dont les plus importants sont SO_4^{2-} (n=1), OH^- (n=2) et CO_3^{2-} (n=1). L'ettringite (AFt) est le résultat de la réaction du C_3A et du gypse, alors que le monosulfoaluminate (AFm) est le résultat de la réaction du C_3A restant et de l'ettringite.



L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale ayant une longueur de plusieurs microns qui se forment généralement elles près des grains de C_3A . Le monosulfoaluminate cristallise en plaquettes hexagonales (en formant souvent des rosaces). Ces cristaux se retrouvent parsemés dans le C-S-H.

Le C_4AF s'hydrate pour former lui aussi des phases d'ettringite et de monosulfoaluminate.

2.3 La Contraction Le Chatelier ou Retrait chimique

L'hydratation de la pâte de ciment ne se produit pas à volume constant: le différentiel négatif entre le volume absolu des produits de l'hydratation et la somme des volumes des hydrates formés engendre une déformation de la matrice cimentaire. Ce phénomène a été observé par Le Chatelier d'où le nom de « Contraction Le Chatelier ». Cette diminution du volume absolu peut atteindre 10% du volume initial à hydratation complète. La contraction Le Chatelier appelée encore retrait chimique, a pour conséquence une contraction globale du matériau connu sous le nom du retrait externe ou retrait endogène. Cette déformation s'agit de la réduction de volume apparent qui présente la somme des différentes phases du matériau (solide, liquide et gazeuse) (Figure 2.5).

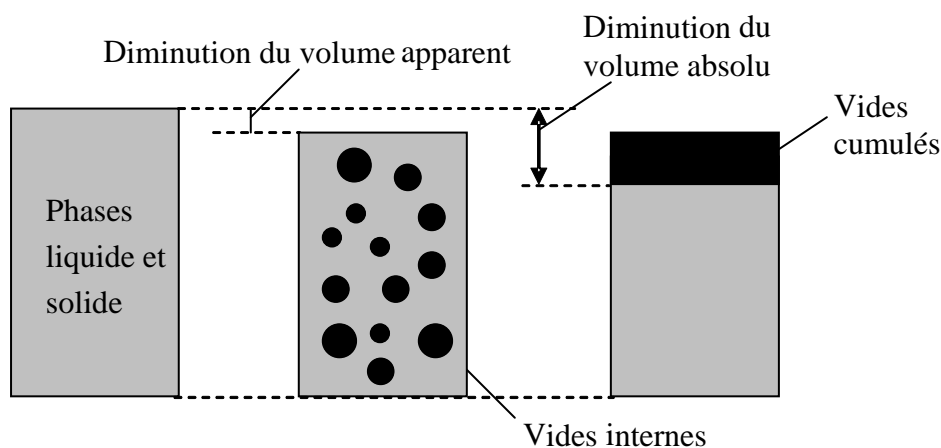


Figure 2.5 : Volume absolu et volume apparent [Bissonnette 2001].

La variation du volume absolu dépend de la densité du C-S-H, la contraction Le Chatelier est de l'ordre de 10% avec une densité de C-S-H de 2.1 g/cm^3 et passe à 3% avec une densité de C-S-H de 1.9 g/cm^3 . Selon la teneur en eau des C-S-H ainsi que de la méthode de séchage [Gartner 2002], différentes valeurs sont proposées dans la littérature. Les valeurs vont de 1.85 à 2.1 g/cm^3 .

Dans le cas du C_3S , pour une hydratation complète et pour une densité de C-S-H de 2 g/cm^3 , la contraction de Chatelier est de l'ordre de 6.6 % (Tableau 2.2).

	C_3S	+ 5.3 H	\rightarrow	$C_{1.7}SH_4$	+ 1.3 CH
Nombre de moles	1	5.3		1	1.3
Masse molaire (g/mol)	228	18		227.4	74
Masse de la réaction (g)	228	95.4		227.4	96.2
Densité (g/cm ³)	3.15	1		2	2.24
Volume de la réaction (cm ³)	72.4	95.4		113.7	42.9

$$V_{\text{réactifs}} = 167.8$$

$$V_{\text{produits}} = 156.6$$

Tableau 2.2 : Bilan volumique de l'hydratation du C_3S

La Figure 2.6 présente la contraction "Le Chatelier" des phases pures ; une nette différence entre les différentes phases est constatée : le C_3A a la contraction "Le Chatelier" la plus élevée et le C_2S la plus faible.

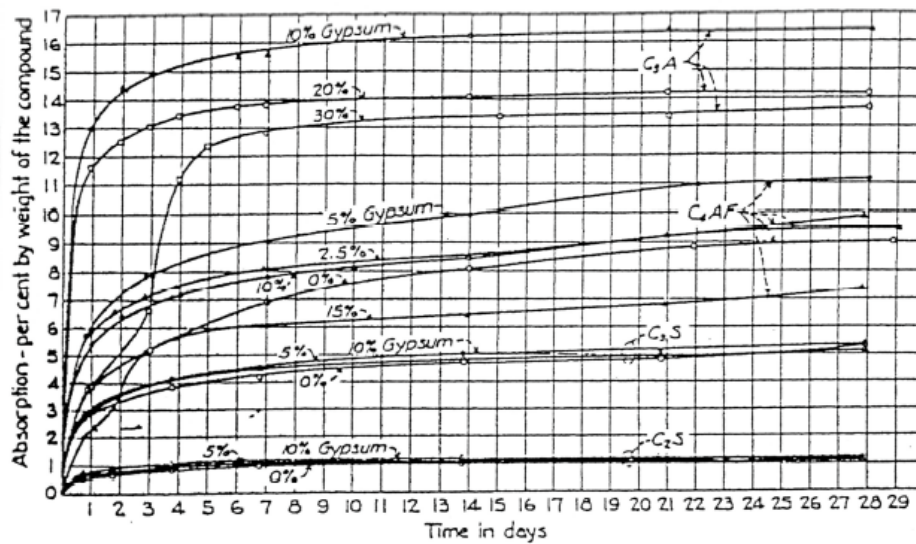


Figure 2.6: Contraction Le Chatelier mesurée pour différentes phases pures. [Powers 1935].

2.3.1 Mesure de la Contraction Le Chatelier

Deux principaux types de techniques sont à envisager lorsqu'on parle de mesure de la contraction Le Chatelier: la méthode dilatométrique et la méthode gravimétrique.

2.3.1.1 Méthode dilatométrique

Cette méthode correspond à celle développée initialement par Le Chatelier. Le volume absolu est mesuré en introduisant un échantillon de pâte de ciment dans un tube à essai (Figure 2.7). Le tube est alors rempli par de l'eau distillée et scellé avec un bouchon en silicone enfermant une pipette graduée. Une goutte de liquide de paraffine est ajoutée au dessus de l'eau pour empêcher l'évaporation. Les tubes sont placés dans un bain d'eau à température constante. Le niveau liquide de paraffine dans la pipette est mesuré soit ponctuellement soit en continu, ceci dépendra du système utilisé s'il est automatisé ou non. La réduction d'eau correspond au changement de volume absolu dans l'échantillon.

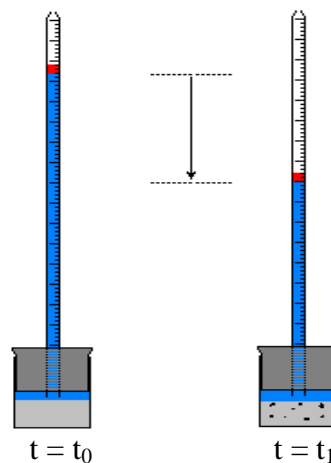


Figure 2.7: Mesure du retrait chimique par la méthode dilatométrique.

2.3.1.2 Méthode gravimétrique

Dans cette méthode, le récipient contenant l'échantillon, immergé dans un bain thermostaté, est suspendu à une balance à haute précision (Figure 2.8) permettant de mesurer le changement du poids à chaque instant de la pâte de ciment dû au retrait chimique.

Boivin [2001] a montré que les résultats obtenus par la méthode gravimétrique sont équivalents à ceux obtenus par la méthode dilatométrique.

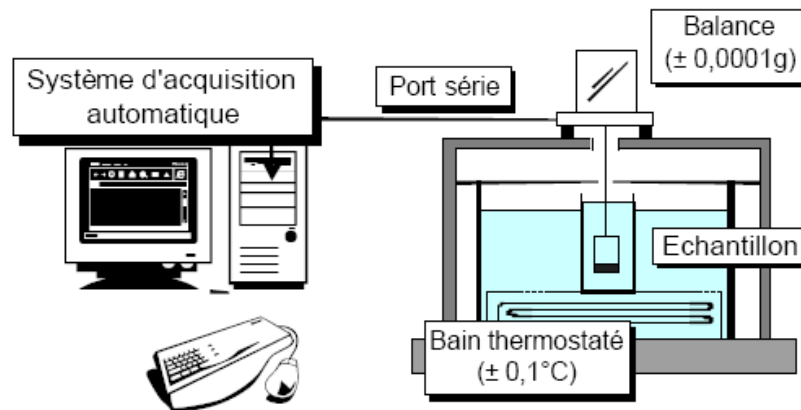


Figure 2.8: Mesure du retrait chimique par la méthode de pesage [Mounanga 2003].

Pour ces deux méthodes de mesure, Geiker [1983] ainsi que Boivin [2001] ont montré qu'un effet d'échelle apparaît d'autant plutôt que le rapport E/C diminue. Boivin [2001] a montré que cet effet disparaît pour un rapport E/C = 0.50 et pour une épaisseur atteignant 3.5 cm.

2.4 Déformations endogènes de la pâte de ciment

En conditions endogènes (en condition isotherme, sans échange hydrique avec le milieu extérieur et sans chargement extérieur), l'eau est consommée par le processus d'hydratation. Lorsque le squelette est formé, la contraction Le Chatelier cause l'apparition d'un volume gazeux dans la porosité initialement saturée par de l'eau. Le départ d'eau, combiné à la présence des cavités gazeuses, induit une diminution de l'équilibre de pression d'où le terme de "retrait d'autodessiccation".

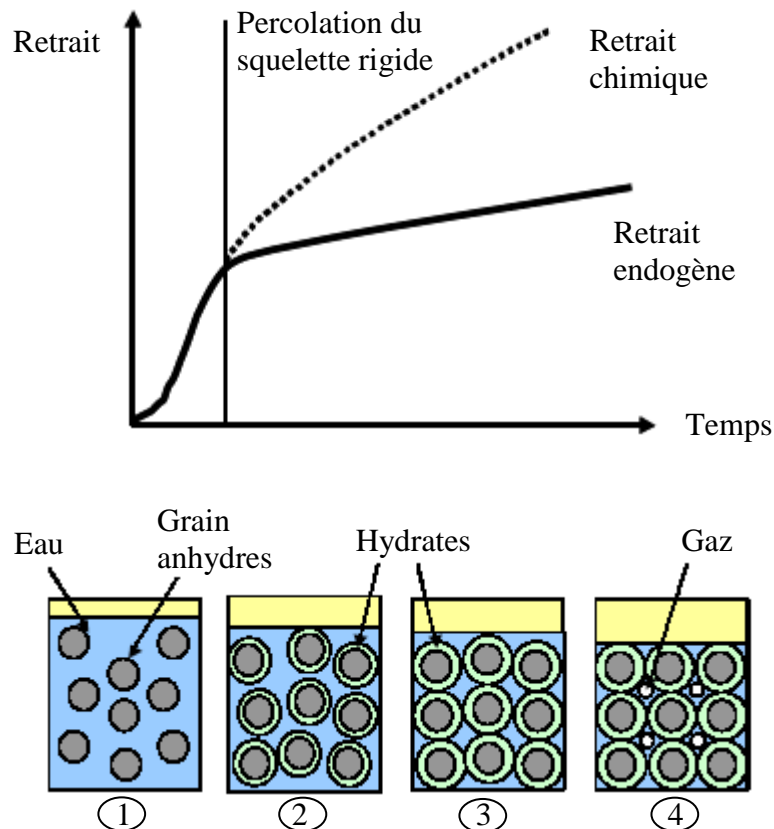


Figure 2.9 : L'autodessiccation comme conséquence de la contraction Le Chatelier [Nawa 2004]

La Figure 2.9 présente les phases d'évolutions des déformations endogènes d'une matrice cimentaire. Durant les phases 1 et 2, l'hydratation débute, les grains solides sont isolés dans la phase liquide; donc le matériau n'oppose aucune résistance aux variations de volume résultant du processus d'hydratation. Les retraits interne et apparent sont donc identiques. Au fur et à mesure que l'hydratation avance, le squelette des grains anhydres et des hydrates se rigidifie;

ceci se traduit par un remplissage progressif de la porosité de la pâte de ciment. Un squelette continu apparaît (phase 3) et à ce moment, les deux courbes du retrait externe et chimique se séparent c'est le seuil de percolation. Pendant la quatrième phase, le matériau a un comportement de solide poreux qui commence à s'opposer aux déformations chimiques imposées. Ainsi, un volume gazeux apparaît dans la porosité capillaire initialement saturée en eau afin de compenser les contraintes dues aux variations de volume. Ce départ d'eau, combiné à la présence des cavités gazeuses, se traduit par une dépression capillaire d'où le phénomène d'autodessiccation.

2.4.1 Le retrait endogène

2.4.1.1 Les mécanismes des déformations endogènes

Le retrait d'autodessiccation est un phénomène complexe où différents phénomènes physiques et mécaniques sont impliqués. Ces derniers peuvent inter-réagir entre eux et plusieurs de ces mécanismes couplés sont encore mal compris. On distingue souvent trois mécanismes pour expliquer le retrait endogène :

- La variation de la dépression capillaire traduisant l'autodessiccation au sein de la porosité capillaire.
- La variation de la tension superficielle liée à la diminution de l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée.
- La variation de la pression disjonctive liée aux molécules d'eau adsorbée sur le squelette solide.

2.4.1.2 La variation de la pression capillaire

Ce mécanisme est relié à l'apparition d'un ménisque à l'interface liquide-gaz dans la porosité initialement saturée d'eau. Ces ménisques impliquent une tension dans la phase liquide qui induit une compression dans le squelette solide.

L'effet de la tension capillaire sur les parois des pores est déduit des lois de LAPLACE et de KELVIN:

$$p_g - p_l = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad \text{Eq.2. 5}$$

$$p_l - p_g = \frac{RT\gamma}{M} \ln(HR) \quad \text{Eq.2. 6}$$

Où p_l [Pa] et p_g [Pa] sont, respectivement, la pression de l'eau et de la phase gazeuse, σ [N m⁻¹] est la tension superficielle de l'interface liquide-gaz, θ [rad] est l'angle de mouillage, r [m] le rayon du pore où le ménisque existe, R [J mol⁻¹ K⁻¹] la constante des gaz parfaits, HR [%] est l'humidité relative, γ [Kg m⁻³] est la masse volumique de l'eau, T [K] est la température et M [Kg mol⁻¹] est la masse molaire de l'eau.

La combinaison de ces deux lois (Eq. 2.7) donne une relation entre la dépression capillaire Δp [Pa], le rayon du pore où le ménisque existe et l'humidité relative.

$$\Delta p = p_g - p_l = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} = -\frac{RT\gamma}{M} \ln(RH) \quad \text{Eq.2. 7}$$

L'équation 2.7 montre que la décroissance de l'humidité relative entraîne une augmentation de la dépression capillaire qui peut varier de 0 à 30 MPa quand l'humidité relative varie de 100% à 80 %.

2.4.1.3 Variation de la tension superficielle

La tension superficielle est importante pour les faibles humidités relatives (Ferraris [1987]). Elle résulte de la dissymétrie des forces d'attraction que subissent les atomes au voisinage de la surface. Selon le mécanisme de variation de tension superficielle, l'adsorption d'eau sur le squelette solide provoque une relaxation de sa tension superficielle qui se traduit par un gonflement. Inversement, un départ d'eau adsorbée augmente la tension superficielle du squelette solide ce qui engendre du retrait (Figure 2.10).

Bangham [1937] a proposé une équation qui relie la variation de contrainte développée par l'adsorption d'eau sur l'interface et la déformation de la microstructure:

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda \Delta \sigma \quad \text{Eq.2. 8}$$

Où l [m] est la longueur, Δl [m] le changement de longueur, λ [s²/ kg] le coefficient de proportionnalité et $\Delta\sigma$ [N/m] est la variation de la tension superficielle de l'interface avec l'eau adsorbée.

Récemment Konders [1997] a appliqué cette approche pour la modélisation du retrait endogène d'une pâte de ciment durcissante.

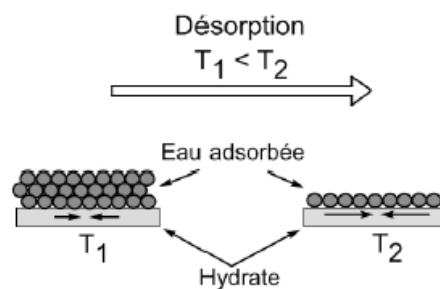


Figure 2.10 : Représentation schématique de la tension superficielle [Bresson 2006].

2.4.1.4 Variation de la pression disjonctive

La pression disjonctive est la pression qui se produit dans les zones d'adsorption gênée (zones où la distance entre deux parois solides est inférieure à 26.3 Å [Bazant 1972]) (Figure 2.11). Cette pression croît avec l'augmentation de l'humidité relative du système. Elle atteint son maximum quand le spécimen est saturé, et conduit donc à l'expansion du matériau. En revanche, les deux surfaces se rapprochent quand l'HR décroît d'où le phénomène de retrait.

La pression disjonctive est définie par Ferraris et al [1987] comme la résultante de deux forces attractives (les forces de Van der Waals et les forces capillaires) et deux forces répulsives (les forces d'interactions de la double-couche électriques et les forces structurales). Elle varie avec l'humidité relative et la teneur en Na^+ et K^+ présente dans la solution des pores [Belzung et al 2005].

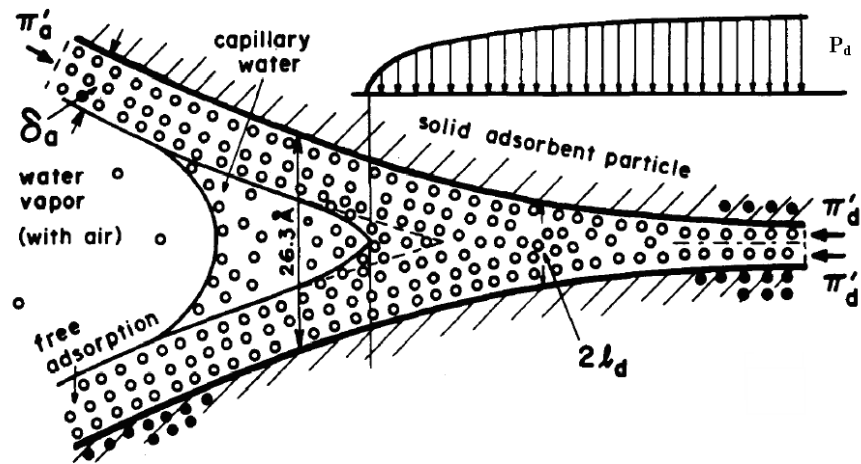


Figure 2.11 : Représentation schématique de la pression disjonctive dans les zones d'adsorption gênée, Bazant [1972]

Selon Beltzung et al [2005], la variation de la tension superficielle, qui est à l'origine principale du retrait et du gonflement dans les régions à basse humidité, peut être décrite par l'équation de Bangham (équation 2.8), alors que la pression disjonctive joue un rôle important à humidité relative élevée ($> 50\%$) tandis que la pression capillaire joue seulement un rôle secondaire.

Se Basant sur les résultats expérimentaux de Ferraris [1986], Hua [1992] a conclu que l'influence du mécanisme de la variation de la pression disjonctive est négligeable quand l'humidité relative est au-dessus de 80% . Selon lui, l'effet de la dépression capillaire est la cause principale du changement de volume de la pâte de ciment quand l'humidité relative change de 100% à 80% .

Selon Van Breugel [2001], il est difficile de juger duquel des deux mécanismes est le dominant : la dépression capillaire ou la variation de la pression disjonctive.

2.4.2 Le gonflement endogène

Les origines du gonflement qui se produit en conditions isothermes n'ont pas été complètement élucidées. Le phénomène de ressuage est considéré par BjØntegaard [1999] comme la première cause du gonflement, en particulier pour les matériaux cimentaires avec des rapports E/C élevés. Toutefois, deux autres mécanismes ont été mis en évidence, le

premier correspond à la formation d'ettringite et à la croissance des phases cristallines de la portlandite qui génère des pressions sur les parois des pores. Le mécanisme s'applique plutôt à la pâte de ciment avec un rapport E/C supérieur ou égal à 0.4 [Ogawa 1982, Jensen 2000, Baroghel 2001, BjØntegaard 2004].

Le deuxième mécanisme de gonflement correspond aux cas des matrices à faible rapport E/C. Les hydrates formés occupent un volume plus grand que les grains de ciment anhydre initiaux et à cause du fait que l'espace poreux dans la pâte ayant une faible porosité est limité, la croissance des hydrates entraîne l'apparition d'une contrainte interne qui tend à augmenter le volume externe [Odler 1972, Van Breugel 2001].

2.5 Les paramètres influençant l'évolution des déformations

endogènes

2.5.1 Le rapport eau/ciment

Le rapport E/C est le paramètre majeur influençant le retrait d'autodessiccation. En effet, plus le E/C est faible, plus l'amplitude du retrait endogène est grande et plus le retrait commence au jeune âge (Figure 2.12) [Charron 2001, Baroghel 2001, Tazawa 1995, Justnes 1996, Zhang 2003]. Ce phénomène est expliqué par le fait que la diminution de l'humidité relative interne est d'autant plus intense à faible rapport E/C, spécialement au jeune âge.

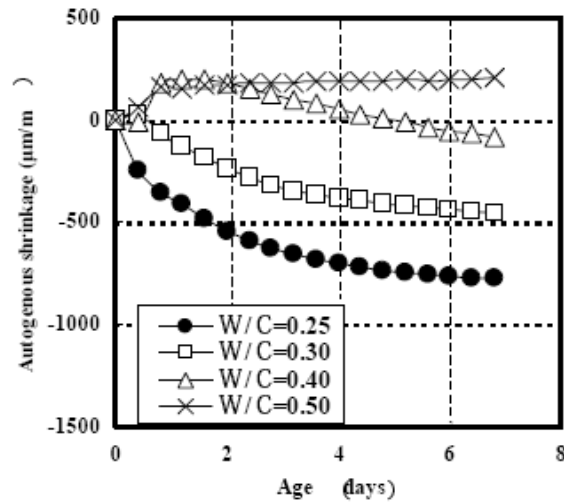


Figure 2.12 : Influence du rapport E/C sur le retrait endogène de la pâte de ciment, [Nawa 2004].

2.5.2 La composition du ciment

La composition du ciment influence l'évolution du retrait endogène, à la fois, par sa finesse et sa composition minérale. Un ciment plus fin accélère le développement du retrait endogène (Figure 2.13) et le changement d'humidité relative interne [Tazawa 1995 ; Jensen 2000]. Concernant sa composition, Baroghel [2001] et Tazawa [1995] montrent que le retrait endogène dépend principalement de la teneur du ciment en aluminat C_3A : il est d'autant plus grand que la teneur en C_3A est importante. En effet, la phase C_3A du ciment représente le retrait chimique le plus important par rapport aux autres phases (Figure 2.6).

Cependant, Jensen [2000] a observé que l'augmentation de la teneur en C_3A mène à une diminution du retrait endogène ainsi que de l'humidité relative interne, qu'il attribue à l'expansion due à la formation d'ettringite. Ces divergences dans les résultats montrent que l'influence de la composition minéralogique du ciment sur le retrait endogène n'est pas encore élucidée.

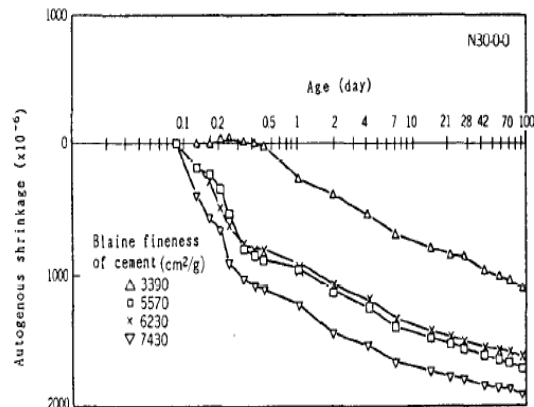


Figure 2.13: Influence de la finesse du ciment Portland sur le retrait endogène [Tazawa 1995].

2.5.3 La fumée de silice

La fumée de silice augmente le retrait endogène [Jensen 1996, Baroghel 2001, Zhang 2003], car elle conduit à un réseau poreux plus fin [Jensen 1996]. L'intensité des dépressions capillaires engendrée par l'autodessiccation est alors plus grande ; ce qui mène à un retrait endogène plus important (Figure 2.14).

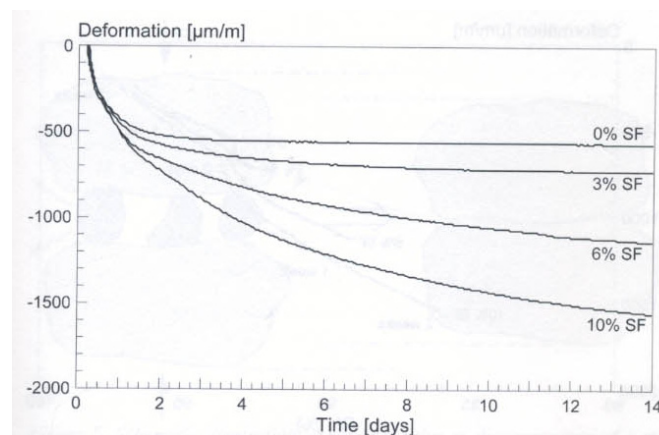


Figure 2.14 : Le retrait endogène après la prise pour des pâtes de ciment à $E/C= 0.35$, [Jensen 1996].

2.5.4 L'effet de la température

Le concept de maturité introduit le temps requis pour qu'une pâte de ciment à une température de référence (généralement 20°C) réalise le même niveau d'évolution que celui sous l'influence de l'histoire réelle de la température.

Pour déterminer l'influence de la température sur les déformations et les contraintes développées dans des bétons ordinaires et de hautes performances, deux approches ont été considérées (Jensen [1999], Turcy [2002], Lura [2001]) : la première consiste à déterminer l'influence de la température sur des matériaux soumis à différentes températures isothermes. La seconde consiste à déterminer cette influence dans des conditions dites naturelles, c'est-à-dire sous des conditions de températures réelles simulant l'évolution de la température dans le matériau durant son hydratation.

Turcy [2002] a montré que le principe de maturité permettait de prévoir assez correctement l'évolution du retrait endogène des pâtes de ciment ($E/C=0.25$) en conditions isothermes entre 10 et 40 °C (Figure 2.15).

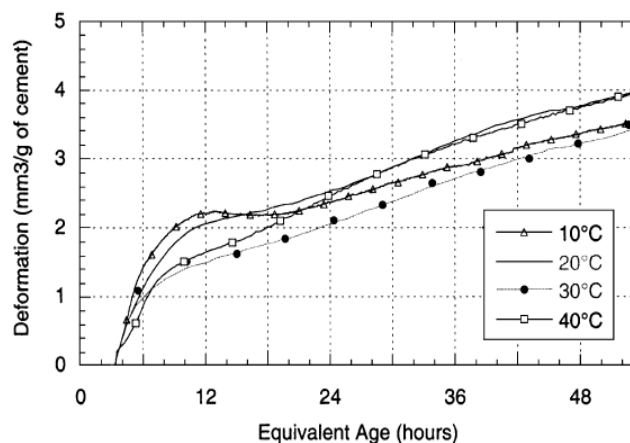


Figure 2.15 : La déformation endogène de pâtes de ciment pour différentes températures en fonction de leur maturité, [Turcy 2002].

Bjøntegaard [1999] a effectué des essais de retrait libre sur des bétons contenant des adjuvants ayant un rapport $E/C = 0.4$ pour différentes histoires thermiques (naturelle continue, naturelle en dents de scie, isotherme, isotherme en dents de scie, poly-isotherme). A différentes températures isothermes, il a observé que le retrait endogène augmente aussi bien

pour une réduction ou une augmentation de la température par rapport aux résultats obtenus à 20 °C. Ces résultats montrent que les effets de la température sur le retrait endogène ne peuvent pas être décrits par le concept de maturité. La caractérisation du retrait endogène est donc difficile, puisque les résultats obtenus dans des conditions isothermes sont fondamentalement différents de ceux mesurés dans des conditions d'évolution réaliste de la température. Ces résultats confirment aussi ceux obtenus par Radocea [1998], qui montrent également que le concept de maturité ne peut pas être appliqué pour décrire les effets de la température sur le retrait endogène. Charron [2003] explique ce phénomène par l'interaction complexe, d'au moins, de trois paramètres qui modifient le développement des dépressions capillaires dans les pores, et par conséquent la cinétique du retrait endogène. La température de cure modifie le processus d'hydratation et donc l'évolution du processus d'autodessiccation, la distribution de la taille des pores des hydrates formés et la tension à l'interface vapeur-liquide dans le réseau des pores.

En conditions naturelles, Bjøntegaard [2001] a montré que le retrait endogène présente une amplitude très différente selon l'historique de la température imposée lors des autres essais (essai poly-isotherme, essai en dents de scie, essai avec une phase de refroidissement, essai en continue et essai isotherme), sans qu'il soit possible de tirer une tendance d'évolution générale (Figure 2.16).

En résumé, l'influence de la température sur le retrait endogène n'est pas encore totalement élucidée, d'autres investigations sont donc indispensables.

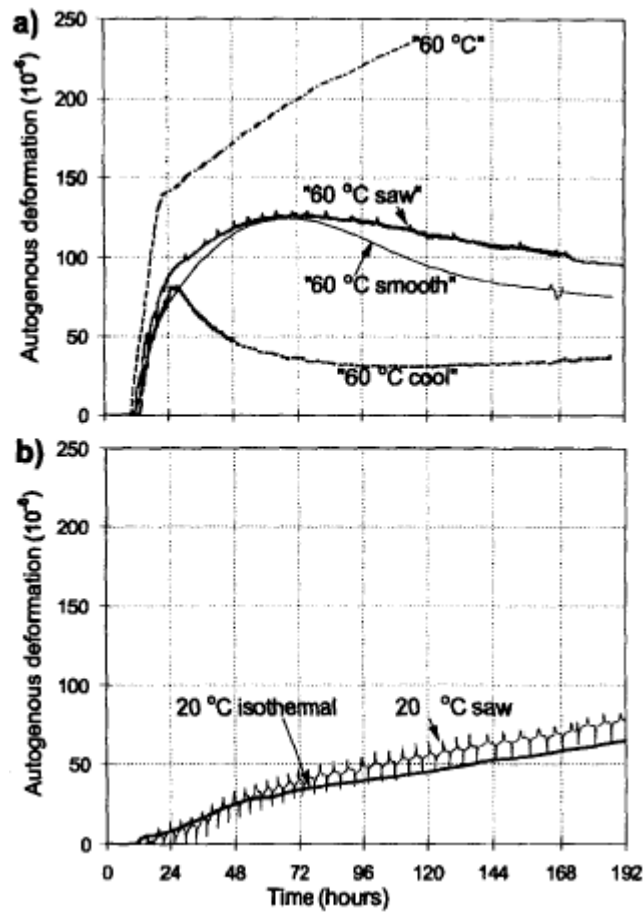


Figure 2.16: Déformation endogène avec des températures de 60°C (a) et 20°C (b),
Bjøntegaard [2001]

2.6 Les techniques de mesure des déformations endogènes

Il existe deux grandes classes de méthodes de mesure des déformations endogènes : les mesures linéiques et les mesures volumiques.

2.6.1 Les mesures linéiques

Les mesures linéiques des déformations endogènes consistent généralement à mesurer le changement de longueur de l'éprouvette par l'emplacement d'un transducteur au bout de l'échantillon. Deux groupes peuvent être distingués: les mesures verticales et horizontales. Des nombreux dispositifs de mesure basés sur l'un des deux principes ont été développés. Parmi les différents travaux réalisés, on peut citer, pour :

Les mesures verticales: Boivin [2001] coule ces échantillons dans des cylindres en Téflon (PTFE) de diamètre de 2 cm et de hauteur 16 cm (Figure 2.17). Après coulage sous vibrations, l'éprouvette est mise en rotation jusqu'à la prise à une vitesse de 4 tours/min. Dès que le démoulage est fait, les éprouvettes sont emballées avec une double couche de papier aluminium adhésif. Les mesures sont ensuite effectuées verticalement au rétractomètre. La longueur de référence est celle du prisme au moment de démoulage.

Les mesures horizontales: Jensen et Hansen [1995] ont développé un dispositif qui permet de mesurer les déformations linéiques de l'échantillon juste après le moulage. Ce dispositif consiste en un moule plissé appelé dilatomètre qui permet, grâce à sa souplesse (très faible module d'élasticité), de transformer les déformations volumiques en déformations linéiques avant la prise (Figure 2.18).

Les mesures linéiques de déformations endogènes sont très sensibles à la direction de la mesure et les deux configurations de l'essai (vertical ou horizontal) montrent un désaccord entre leurs résultats aux moins dans la période qui précède la prise. Ce phénomène s'explique par une perte d'homogénéité avant la prise dans le cas de la mesure verticale suite à la sédimentation du matériau. Barcelo [1999] suppose que la déformation endogène peut ne pas être isotrope même après la prise, et ceci peut expliquer, en partie, la différence entre les deux techniques.

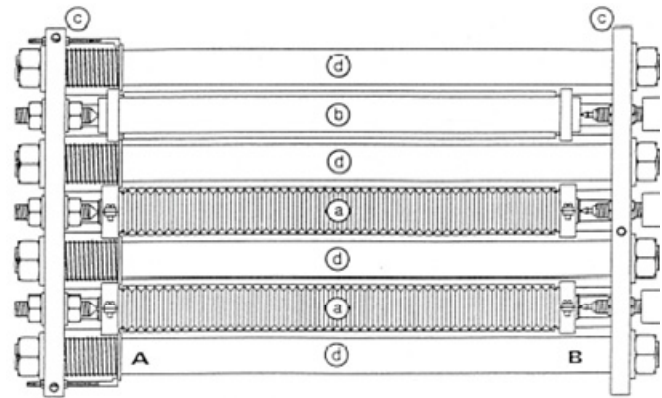
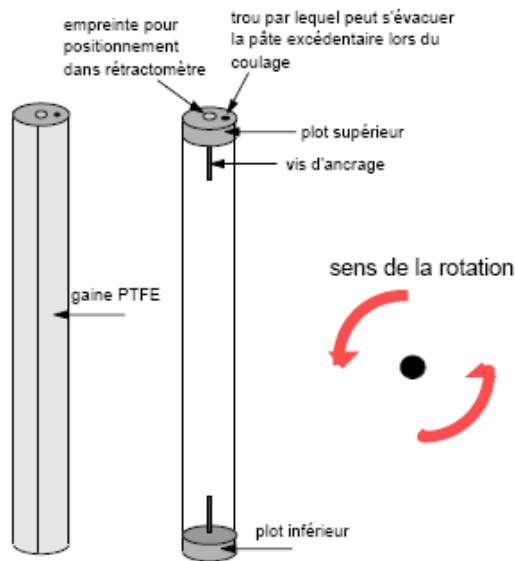


Figure 2.17: Schéma des éprouvettes de retrait linéique [Boivin 2001].

Figure 2.18: Le dilatomètre : dispositif développé par Jensen et Hansen [Jensen 1995].

2.6.2 Les mesures volumiques

La mesure volumétrique de la déformation endogène est fréquemment effectuée en plaçant la pâte fraîche de ciment dans une membrane en Latex immergée dans l'eau. Le changement du volume de la pâte de ciment est déterminé à travers une pesée hydrostatique pour laquelle les différences de pesée sont converties en différences de volume (Figure 2.18).

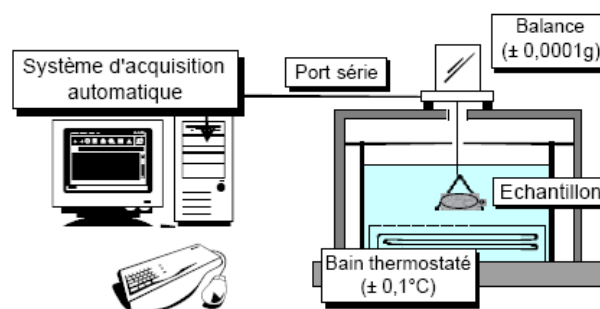


Figure 2.19: Schéma du dispositif de mesure de retrait endogène volumique [Mounanga 2003].

Un avantage de la méthode volumétrique est la possibilité de commencer les mesures juste après le coulage. En revanche, la présence d'eau de ressuage entre la membrane et le matériau fausse la mesure de retrait endogène. En effet, pendant le processus d'hydratation et après la prise, l'eau est réabsorbée de nouveau dans la pâte de ciment comme une conséquence de la Contraction le Chatelier. De cette façon la réduction interne de volume peut être incorrectement mesurée comme une déformation externe provoquant ainsi une surestimation de retrait endogène. Afin d'éviter le problème de ressuage, les échantillons ont été mis en rotation perpendiculairement à leur axe [Justnes 1996] (Figure 2.20).

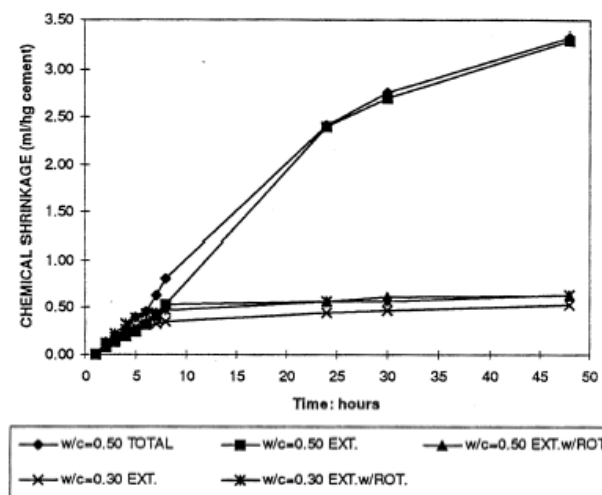


Figure 2.20: Influence de ressuage sur la mesure des déformations endogènes [Justnes 1996]

De plus, Buil [1979] montre que durant la prise, la pression provoquée par un ballon en caoutchouc serré pourrait endommager la structure faible de la pâte de ciment. La perméabilité de membranes utilisées est aussi une source d'erreur ; par exemple une membrane remplie d'eau exposée à un air ayant une faible humidité relative perd à peu près 0.5% de sa teneur en eau par jour, Lura [2005].

Une différence significative entre les résultats des deux techniques (volumétrique et linéique) est toujours présente. Même dans des conditions soigneusement contrôlées, la méthode volumétrique peut donner des résultats de 3 à 4 fois plus élevés que la technique linéique (Figure 2.21) selon le type de pâte de ciment et les conditions expérimentales.

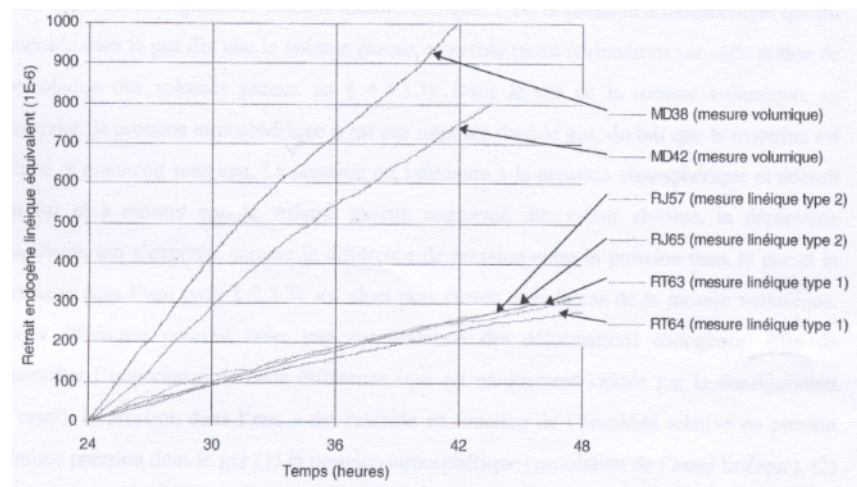


Figure 2.21 : Comparaison des mesures volumiques, des mesures linéiques type 1 (mesure verticale) et des mesures linéiques type 2 (mesure horizontale) après 24 heures, [Boivin 2001].

2.7 Modélisation du retrait endogène

2.7.1 Approche basée sur la dépression capillaire

Hua [1992, 1995] a étudié le retrait endogène à une échelle macroscopique et microscopique.

Pour calculer le retrait endogène, il a appliqué le mécanisme de la dépression capillaire qui peut être déterminée expérimentalement par la porosimétrie par intrusion au mercure (PIM):

$$\Delta P = \frac{\gamma_e \cos \theta_e}{\gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} p_{Hg} \quad \text{Eq.2. 9}$$

Où ΔP [Pa] est la dépression capillaire, γ_e [J.m⁻²] tension superficielle de l'eau-vapeur d'eau, γ_{Hg} [J.m⁻²] tension superficielle du mercure-vide, θ_e [rad] angle de mouillage de l'eau sur la paroi solide (hydrates) et θ_{Hg} [rad] angle de mouillage du mercure sur la paroi solide (hydrates).

a) A l'échelle macroscopique : c'est à dire à l'échelle du volume élémentaire représentatif, Hua [1995] suppose que la phase liquide est continue. A l'état d'équilibre, la dépression capillaire est donc uniforme. La pâte de ciment est considérée comme un milieu macroscopiquement homogène et isotrope. La dépression capillaire produit donc une contrainte macroscopique hydrostatique égale au produit de la dépression capillaire et la porosité totale (Eq. 2.10). Dans ce modèle, les propriétés viscoélastiques vieillissantes de la pâte de ciment sont déterminées expérimentalement à travers des essais de fluage.

$$\Sigma = p \Phi \quad \text{Eq.2. 10}$$

Où Σ [Pa] est la contrainte macroscopique, p [Pa] la dépression capillaire et Φ la porosité totale du matériau.

Une bonne concordance a été trouvée entre le modèle et les mesures pour la pâte de ciment ayant comme rapport E/C= 0.42 mais pas pour la pâte ayant un rapport E/C=0.27. Les résultats montrent que le retrait endogène est plus important à long terme pour la pâte à E/C=0.42 que pour celle ayant le rapport E/C= 0.27 (Figure 2.22). En effet selon Hua, plus le

rapport E/C est grand est plus le degré d'hydratation est important. Ainsi l'humidité relative décroît ce qui engendre un retrait endogène plus grand à long terme.

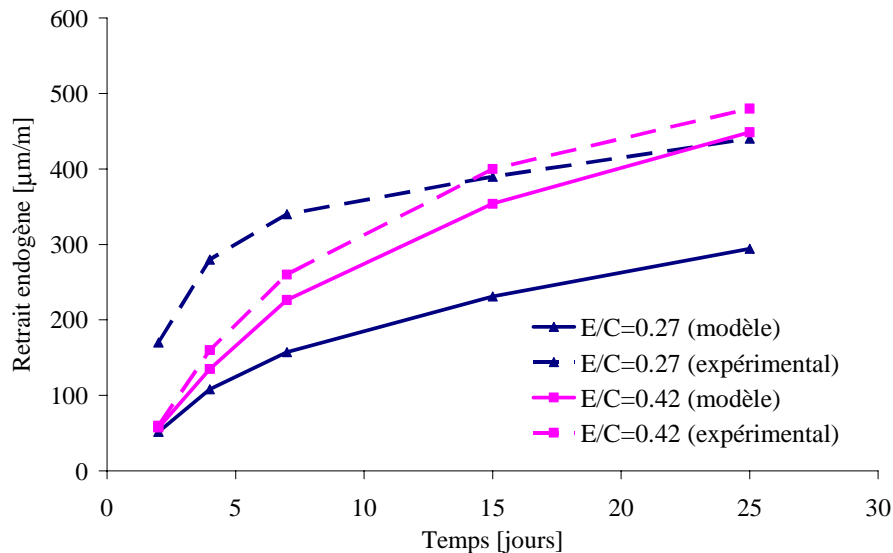


Figure 2.22 : Comparaison entre le modèle et les mesures expérimentales [Hua 1992, 1995].

b) A l'échelle microscopique : la pâte de ciment est considérée comme un matériau hétérogène vieillissant avec des constituants non vieillissants. L'histoire de chaque phase est prise en considération. La microstructure est considérée comme périodique et tous les grains de ciment anhydre sont sphériques et identiques. Une bonne corrélation est encore trouvée à cette échelle entre les résultats numériques et expérimentaux pour un rapport de $E/C=0.42$.

Les deux approches donnent une concordance relativement bonne avec l'expérience et montrent l'importance de l'effet visqueux de la pâte de ciment dans le développement du retrait endogène, mais ces deux approches restent tributaires des données expérimentales telles que le degré d'hydratation, la distribution des tailles des pores et les propriétés mécaniques.

En se basant sur la micromécanique multi-échelle, combinée à un modèle d'hydratation analytique de type Powers (Bernard [2003]), Pichler [2007] a utilisé la dépression capillaire pour prédire le comportement macroscopique d'un matériau cimentaire.

Se basant toujours sur la dépression capillaire comme force motrice du retrait endogène, plusieurs auteurs ont tenté de modéliser le comportement de matériaux poreux en utilisant une approche poro-élastique, ou la déformation est décrite par la loi suivante :

$$\varepsilon_L = \frac{S\sigma_c}{3} \left(\frac{1}{K_p} - \frac{1}{K_s} \right) \quad \text{Eq.2. 11}$$

Avec σ_{cap} la dépression capillaire, S le degré de saturation, K_p le module drainé et K_s le module de compressibilité de la phase solide.

Il faut se rappeler que cette relation n'est exacte que dans le cas saturée. Bentz et al. [1998] ont appliqué cette équation au Vycor et ont montré qu'elle sous-estime la déformation due au retrait. Lura [2003] l'a appliquée aux pâtes de ciment et a montré qu'elle sous-estime la déformation aux premiers instants, même si l'on arrive à reproduire une partie de la courbe de déformation. Coussy [2004] l'a appliquée aux pâtes de ciment mais sans comparaison avec des résultats expérimentaux. Plus récemment, Vlahinic [2008] propose une autre version de la loi de comportement poro-élastique pour le cas partiellement saturée :

$$\varepsilon_L = \frac{\sigma_c}{3} \left(\frac{1}{K_p} - \frac{1}{\bar{K}(S)} \right) \quad \text{Eq.2. 12}$$

Où $\bar{K}(S)$ représente le module de compressibilité effectif du milieu poreux formé par la phase solide et la phase gazeuse nouvellement créée par l'autodessiccation. La comparaison avec des résultats expérimentaux obtenus sur le retrait hydrique montre une sensible amélioration par rapport à l'Eq.2.11.

2.7.2 Approche basée sur la tension superficielle

Koenders [1997] considère que la tension superficielle est la cause principale de déformation endogène. En utilisant une analyse thermodynamique, la variation de la tension superficielle du squelette solide est déterminée à partir du modèle microstructural de HYMOSTRUC. Trois phases sont considérées : l'eau libre, l'eau adsorbée et la phase gazeuse et. En appliquant le premier principe de la thermodynamique et la conservation du travail dans un pore capillaire isolé, la relation suivante entre la tension superficielle du squelette solide et la pression de la phase gazeuse est obtenue:

$$\sigma = RT \int \Gamma \ln\left(\frac{P_g}{P_0}\right) \quad \text{Eq.2. 13}$$

Où σ [N.m⁻¹] la tension superficielle, R [J mol⁻¹ K⁻¹] constante de gaz parfait, $\frac{P_g}{P_0}$ [%]

l'humidité relative, T [K] la température et Γ [mol m⁻²] est le nombre de moles d'eau adsorbées à la paroi solide par unité de surface.

Pour relier la surface de tension à la déformation, l'équation de Bangham [Eq.2.8] est utilisée. Par conséquent, Koenders a modélisé la déformation endogène pour une humidité relative de 0 à 100% en utilisant le même mécanisme basé sur la tension superficielle au niveau de la couche d'eau adsorbée (Figure 2.23), mais en introduisant une non-linéarité par la dépendance de la constante λ avec l'HR à partir de 40%.

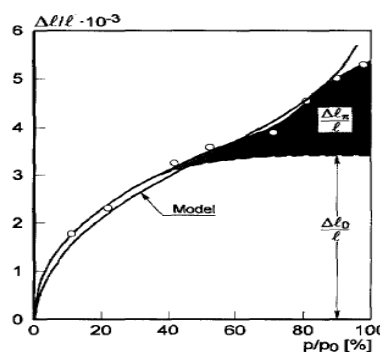


Figure 2.23: Gonflement de la pâte de ciment en fonction de l'humidité relative. Koenders [1997]

2.8 Conclusions

Parmi les mécanismes exposés dans ce chapitre, seul le mécanisme de la dépression capillaire explique le développement du retrait endogène au sein des pâtes de ciment utilisées dans cette thèse. En effet, nous travaillons avec des humidités relatives supérieures à 90% et ce mécanisme est le plus significatif dans cette marge d'humidité relative (Hua [1992] et Lura [2003]). La méthode linéique ainsi que la méthode volumique seront utilisées pour la mesure du retrait endogène. A la suite de la dépendance de ces modèles numériques cités dans ce chapitre vis-à-vis des résultats expérimentaux, on a essayé au sein de cette thèse de développer un modèle pour le calcul du retrait endogène qui sera indépendant de tout résultat expérimental.

Références

- [1] Bangham D.H., [1937], 'The Gibbs adsorption equation and adsorption on solids'. *Trans.far.Soc.*83, pp. 805-811, cité par [Hua 1992].
- [2] Baroghel-Bouny V., [1994], 'Caractérisation des pâtes de ciments et des bétons, méthodes, analyse, interprétations', Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [3] Baroghel-Bouny V. and Kheiberk A., [2001], 'Effect of mix-parameters on autogenous deformations of cement pastes–microstructural interpretations'. *Concrete Science and engineering*, Vol.3, p.23-38.
- [4] Barcelo L., [2001], 'Influence des caractéristiques des ciments sur la structuration et le comportement dimensionnel des matériaux cimentaires au jeune âge'. Thèse de doctorat, ENS Cachan.
- [5] Barcelo L., Boivin S., Rigaut S., Acker P. [1999], 'Linear versus volumetric autogenous shrinkage measurement: Material behaviour or experimental artefact'. *Proc, 2nd Int. Res. Sem. On self-desiccation and its importance in concrete technology*, Sweden, p. 109-125.
- [6] Bazant Z.P., [1972], 'Thermodynamics of hindered adsorption and its implications for hardened cement paste and concrete'. *Cement and Concrete Research*, vol.2, n°1, p. 1-16.
- [7] Beltzung F., Wittmann F.H., [2005], 'Colloidal mechanisms of Hygral volume change of hardened cement paste'. *Concreep-7, Creep, Shrinkage and durability of concrete and concrete structures*, Ed by G. Pijaudier- Cabot, B.Gérard, P.Acker, Nantes, France.
- [8] Beltzung F., Wittmann F.H., [2005], 'Role of disjoining pressure in cement based materials'. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n°12, p.2364-2370.
- [9] Bentz D.P., Snyder k.A., Stutzman P.E. [1997], 'Hydration of Portland cement: the effect of curing conditions'. <http://ciks.cbt.nist.gov/garbocz/10ticc/hydcure.html>.
- [10] Bentz D.P., E.J.Garboczi, D.A. Quenard, [1998], 'Modelling drying shrinkage in reconstructed porous materials: Application to porous Vycor glass, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*6 , p.211-236.
- [11] Bentz D.P., Garboczi E.J., Haecker C.-J., Jensen O.M. ,[1999], 'Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials'. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n°10, p. 1663-1671.
- [12] Bernard O. et al, [2003], 'A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials'. *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 1293-1309.

- [13] Bjøntegaard, Ø. [1999], 'Thermal dilation and autogenous deformation as driving forces to self-induced stresses in high performance concrete'. Thèse de Doctorat, NTNU Division of Structural Engineering: Trondheim (Norvège), 256 p
- [14] Bjøntegaard Ø., Hammer T.A., Sellevold E.J. [2004], 'On the measurement of free deformation of early age cement paste and concrete'. Cement and Concrete Composites, vol. 26, p. 427-435.
- [15] Bjøntegaard Ø., Sellevold E.J., [2001], 'Interaction between thermal dilatation and autogenous deformation in high performance concrete'. Materials and Structures, vol. 34, p. 266-272.
- [16] Bjøntegaard Ø., Sellevold E.J., [2000], 'Interaction between thermal dilation and autogenous deformation in high performance concrete'. Actes du congrès RILEM Shrinkage 2000. Ed. par : V. Baroghel-Bouny, et P.-C. Aïtcin, Paris : RILEM p. 43-56.
- [17] Bissonnette B., Marchand J., Charron J.P. [2001], 'Early age behavior of cement-Based materials'. Materials Science of Concrete VI, Edited by S. Mindess and J. Skalny p. 243-326.
- [18] Boivin S., [2001], 'Retrait au jeune âge du béton développement d'une méthode expérimental et contribution à l'analyse physique du retrait endogène'. Thèse de doctorat, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [19] Bresson A., [2006], 'Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge'. Université Laval, Québec.
- [20] Buil M., [1979], 'Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissant'. Rapport de recherche LPC n°92, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [21] Byfors J., [1980], 'Plain concrete at early ages', in, Research 3:80, Swedish cement and concrete research institute, Stockholm, Sweden.
- [22] Charron J.P., Marchand J. and Bissonnette B., [2001], 'Early age deformations of hydrating cement systems : comparison of linear and volumetric shrinkage measurements'. Concrete Science and engineering, Vol.3, September, p.168-173.
- [23] Charron J.P., [2003], 'Contribution à l'étude du comportement au jeune âge des matériaux cimentaires en conditions des déformations libre et restreinte'. Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada.
- [24] Coussy O., Dangla P., Baroghel-Bouny V., [2004], 'the equivalent pore pressure and the swelling and shrinkage of cement-based materials'. Materials and structures Vol.37, p.15-20.
- [25] Feldman R.F., Sereda P.J. [1968], 'A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties'. Matériaux et constructions, vol. 1, No.6, p. 509-520.

- [26] Ferraris C.F and Wittmann F.H., [1987], 'Shrinkage mechanisms of hardened cement paste'. Cement and Concrete Research, vol. 17, n°3, p.453-464.
- [27] Ferraris C.F., [1986], 'Mécanisme du retrait de la pâte de ciment durcie. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Fédérale : Lausanne (Suisse), 1986.
- [28] Gartener E.M., Young J.F., Damidot D.A., Jawed I. [2002], 'Hydration of Portland cement'. Structure and performance of cements, Bensted and Barnes (eds.), Spon press.
- [29] Geiker M. [1983], 'Measurement of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion model'. Thesis, Technical University of Denmark.
- [30] Hua C., [1992], 'Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante'. Thèse de doctorat, ENPC.
- [31] Hua C., Acker P., Ehrlacher A., [1995], 'Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste'. Cement and Concrete Research, Vol.25, No.7, pp.1457-1468.
- [32] Jensen O.M., Hansen P.F. [1995] , 'A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste, Materials and structures, vol. 28, 406-409.
- [33] Jensen O.M., Hansen P. [1996], 'Autogenous deformation and change of the relative humidity in silica fume-modified cement paste'. ACI Materials Journal, vol. 93, n°6, p. 539-543.
- [34] Jensen O.M., Hansen P.F., [1999], 'Influence of temperature on autogenous deformation and relative humidity change in hardening cement paste'. Cement and Concrete Research vol. 29, n°4, p. 567-575.
- [35] Jensen O.M., [2000], 'Influence of cement composition on autogenous deformation and change of the relative humidity'. Actes du congrès RILEM Shrinkage 2000. Ed. par: Baroghel-Bouny, V. et Aïtcin, P.-C., Paris : RILEM p.143-153.
- [36] Justnes H., Van Gemert A., Verboven F., Sellevold E.J., [1996], 'Total and external chemical shrinkage of low w/c ratio cement pastes'. Advances in Cement Research, vol. 8, n°31, p. 121-126.
- [37] Koenders E., Van Breugel,K. [1997], 'Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste'. Cement and Concrete Research vol. 27, n°10, p. 1489-1499.
- [38] Kondo R., Diamond M., [1974], 'Phase composition of hardened cement paste', The VI Inter.Cong. on Chemeistry of cement, Moscou.
- [39] Lura P., Breugel K.V., Marumaya I., [2001], 'Effect of curing temperature and type of cement on early age shrinkage of high performance concrete'. Cement and Concrete Research, vol. 33, p. 1867-1872.

- [40] Lura P., Jensen O.M., Van Breugel K. [2003], 'Autogenous shrinkage in high-performance cement paste: An evaluation of basic mechanisms'. *Cement and Concrete Research*, vol. 33, p. 223-232.
- [41] Lura P., [2005], 'Volumetric measurement in water bath- an inappropriate method to measure autogenous shrinkage strain of cement paste'. Technical report DTU, Denmark.
- [42] Mounanga P., [2003], 'Comportement des matrices cimentaires au jeune âge : relation entre évolution chimique et déformations chimique et endogènes'. XXI^{ème} Rencontres Universitaires De Genie Civil 2003.
- [43] Mounanga P., Khelidj A., Loukili A, Barogel-Bouny V., [2004], 'Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach'. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 255-265.
- [44] Mindess S. , Young J.F., [1981], 'Concrete', Prentice-Hall, Inc: Englewood Cliffs, NJ. 1.
- [45] Nawa T., Horita T., [2004], 'Autogenous shrinkage of high-performance concrete'. Proceeding of the international Workshop on Microstructure and Durability to predict Service Life of concrete Structures, Sapporo, Japan.
- [46] Odler I., Yudenfreund M., Skalny J., Brunauer S., [1972], 'Hardened Portland Cement Paste of low porosity III. Degree of hydration. Expansion of paste. Total porosity'. *Cement and Concrete Research*, vol. 2, p.464-480.
- [47] Ogawa K., [1982], 'C₄A₃S̄ Hydration, ettringite formation, and its expansions mechanisms: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl; conclusions '. *Cement and Concrete Research*, vol. 12, p. 247-256.
- [48] Powers T.C, [1965], 'Mechnisms of shrinkage and reversible creep of hardening cement paste' in Proc. Int. Symp. 'Structure of Concrete and its behaviour under load', London Cem.& Concr. Ass., London, 319-344.
- [49] Powers T.C, [1935], 'Absorption of water by Portland cement paste during the hardening process. 'Industrial and engineering chemistry, vol 27, N°7.
- [50] Picheler C., Lackner R., Mang H. A. [2007], 'A multiscale micromechanics model for the autogenous-shrinkage deformation of early-ages cement-based materials'. *Engineering Fracture Mechanics* vol. 74, p. 34-58.
- [51] Radocea A., [1998], 'Autogenous volume change at very early age'. *Magazine of concrete Research*, vol.50, p. 107-113.
- [52] Richardson I.G., [2000], 'The nature of the hydration products in hardened cement pastes'. *Cement and Concrete Composites* vol. 22, p. 97-113.
- [53] Scrivener K., [1984], 'The development of microstructure during the hydration of Portland cement', PhD thesis, University of London.

- [54] Taylor H.F.M., [1997], 'Cement chemistry', Thomas Telford, London.
- [55] Tazawa E.I., Miyazawa S., [1995], 'Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste'. Cement and Concrete Research vol. 25, n°2, p. 281-287.
- [56] Turcry P., Loukili A., Barcelo L., Casabonne J. M., [2002], 'Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage thermal deformation of cement paste at early age? '. Cement and Concrete Research, vol. 32, n°9, p. 1443-1450.
- [57] Van Breugel K., [2001], 'Numerical modelling of volumes changes at early ages- Potential, pitfalls and challenges'. Materials and Structures, vol. 34, p. 293-301.
- [58] Valhnic I., Jennings H.M., Thomas J.J, [2008], 'A constitutive model for drying shrinkage of a partially saturated porous material'. Submitted to Journal of the mechanics and Physics of solids.
- [59] Wittmann F.H., [1968], 'Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste'. Materials and Structures, vol. 1, n°6, p. 547-552.
- [60] Zhang M.H., Tam C.T., Leow M.P., [2003], 'Effect of water-to-cementitious materials ratio and silica fume on the autogenous shrinkage of concrete'. Cement and Concrete Research, vol. 33, n°10, p. 1687-1694.

Chapitre 3 Caractérisation de la microstructure

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'analyser l'influence des caractéristiques de la pâte de ciment et du développement de sa microstructure sur les mécanismes qui se produisent au niveau microscopique, menant au développement des forces internes, qui sont à l'origine des déformations endogènes. Des expériences ont été réalisées sur des pâtes de ciment blanc avec différentes finesses et différents rapports E/C. En se basant sur l'influence de ces deux paramètres, une compréhension plus complète de l'évolution de l'hydratation du ciment, du retrait chimique, du développement des différentes phases dans le matériau et de la structuration du réseau capillaire est faite. Cette investigation a pour but de mettre en évidence les correspondances et les corrélations existant entre l'évolution du matériau, à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique.

Dans ce chapitre, plusieurs techniques ont été utilisées telles que la calorimétrie isotherme pour mesurer le degré d'hydratation de la pâte, le MEB pour l'étude de la microstructure, la DRX pour quantifier les différentes phases cristallines présentes dans le matériau, l'ATG pour déterminer la quantité de portlandite et la PIM pour caractériser la distribution des pores.

3.2 Matériaux

Les deux ciments utilisés sont des ciments blancs d'Aalborg. Les détails de leurs compositions minéralogiques et chimiques sont montrés respectivement dans le Tableau 3.1 et le Tableau 3.2

Les caractéristiques physiques comme la densité, la surface spécifique sont données dans le Tableau 3.3. Les distributions granulométriques des deux ciments, mesurées par granulométrie-LASER (Malvern mastersizer) sont présentées à la Figure 3.1.

Phases	Formule	Fraction massique (%)		
		<i>Ciment fin</i>	<i>Ciment grossier</i>	<i>Déviations standard</i>
Alite	C ₃ S	67.5	68.2	2.23
Belite	C ₂ S	23.6	23.1	1.41
Ferrite	C ₄ AF	-	-	0.95
Aluminate	C ₃ A	3.8	3.6	0.74
Lime	C	0.9	0.6	0.4
Periclase	M	0.3	0.0	0.32
Gypse	CaSO ₄ -2H ₂ O	0.0	0.0	0.58
Hemihydrate	CaSO ₄ -0.5H ₂ O	1.0	0.7	0.81
Anhydrite	CaSO ₄	1.4	2.7	0.63
Portlandite	Ca(OH) ₂	0.5	0.6	0.40
Quartz	S	0.0	0.0	0.40
Calcite	CaCO ₃	0.0	0.0	0.50
Arcanite	K ₂ SO ₄	0.8	0.5	0.41

Tableau 3.1 : Composition minéralogique des ciments (DRX / Analyse Rietveld).

Note:

- Toutes les valeurs sont données en pourcentage massique. Les valeurs inférieures à 0.5 sont douteuses et peuvent être négligées.
- L'analyse Rietveld est normalisée à 100 % du pourcentage massique.

- Notation: C = CaO, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, S = SiO₂, M = MgO.

Constituants	Fraction massique (%)		
	<i>Ciment fin</i>	<i>Ciment grossier</i>	<i>Déviations standard</i>
CaO	68.67	68.76	0.40
SiO ₂	24.68	24.42	0.40
Al ₂ O ₃	2.113	2.059	0.20
Fe ₂ O ₃	0.4261	0.4111	0.10
MgO	0.578	0.579	0.10
P ₂ O ₅	0.454	0.497	0.01
K ₂ O	0.064	0.0656	0.04
Na ₂ O	0.174	0.188	0.03
MnO	0.0117	0.0128	0.01
TiO ₂	0.0468	0.0463	0.01
SO ₃	1.815	2.122	0.10
La perte au feu	0.97	0.84	0.33

Tableau 3.2 : Composition chimique des ciments (XRF).

	Ciment fin	Ciment grossier
Densité (kg/m ³)	3135	3129
Surface spécifique (m ² /kg)	397.3	294.4

Tableau 3.3 : Densité et surface spécifique des ciments.

A partir de l'analyse minéralogique et chimique de ces deux ciments, on peut aisément considérer qu'il s'agit du même clinker broyé, puisque la différence entre leurs compositions est minime. Par conséquent, dans la suite de cette étude, on considère que les deux ciments ne

différent que par leur finesse respective. Le Blaine du ciment dit « fin » est égal à $397.3 \text{ m}^2/\text{kg}$, celui du ciment dit « grossier » est égal à $294.4 \text{ m}^2/\text{kg}$.

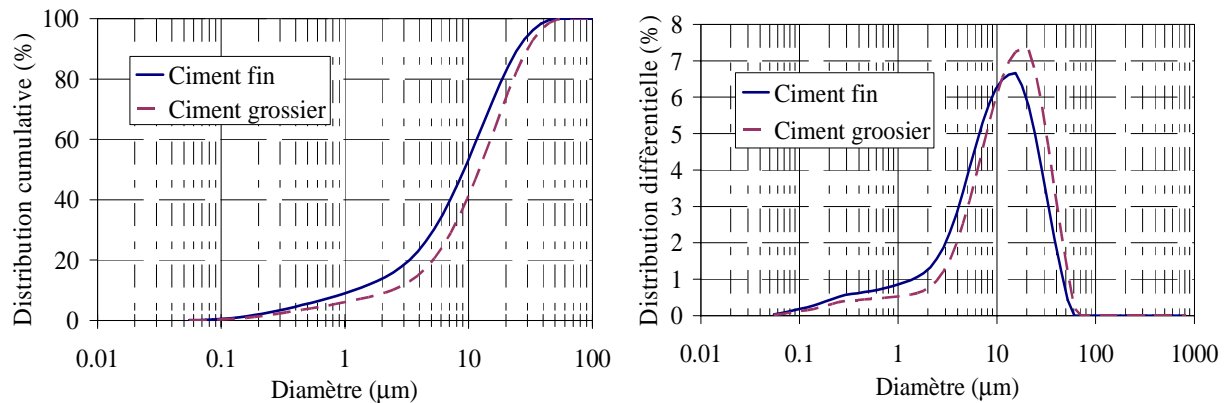


Figure 3.1: Distribution granulométrique des deux ciments blancs (granulométrie- LASER).

d_{50} (ciment fin) = $9.91 \mu\text{m}$.

d_{50} (ciment grossier) = $13.05 \mu\text{m}$.

3.3 Procédures expérimentales

3.3.1 Paramètres expérimentaux

Les trois rapports E/C étudiés, pour chaque ciment, sont E/C=0.30 ; 0.36 et 0.42. On s'intéresse ici plutôt aux faibles rapports E/C puisque l'amplitude du retrait endogène varie en sens inverse de la variation du rapport E/C. Pour E/C = 0.40, Buil [1990] a mesuré au bout de 20 jours, sur des pâtes de ciment, une humidité relative d'environ 88 % pour E/C = 0.30 et 95% pour un rapport E/C = 0.40. Alors que pour des pâtes ayant un rapport E/C > 0.5, la diminution d'humidité relative est très faible et très lente [Baroghel 1994].

La finesse du ciment est un paramètre influant sur le retrait endogène car elle influence l'hydratation [Tazawa et Miyazawa 1995, Jensen 2000].

3.3.2 Préparation des mélanges

Chaque pâte de ciment est réalisée en mélangeant 1800g de ciment avec de l'eau distillée, en respectant le rapport eau/ciment désiré. Les constituants sont pesés à 0.001 gramme près. Le

malaxage est fait à l'aide d'un malaxeur Hobart de 5l. L'eau déminéralisée est ajoutée au début, suivie par la poudre. Le malaxage est effectué à vitesse lente pendant 3 min, suivi par deux minutes d'arrêt, pendant lesquelles le fond et les bords du bol sont raclés à l'aide d'une pale. Finalement, le malaxage est repris pendant 2 min à vitesse rapide.

L'eau et le ciment sont stockés dans une salle à $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ jusqu'au moment de l'essai.

3.3.3 Préparation des échantillons

Après malaxage, la pâte de ciment est coulée dans 11 récipients cylindriques scellés ($3.2 \times 6.8 \text{ cm}^2$) (Figure 3.2) sous vibration manuelle afin d'évacuer les bulles d'air. Les éprouvettes sont placées sous conditions scellées dans un bain thermostaté à 20°C , lui-même placé dans une chambre climatique ayant comme température $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

A chaque âge considéré, un échantillon est démoulé à l'aide d'un dispositif à air comprimé (Figure 3.3), spécialement conçu afin d'éviter l'endommagement de l'éprouvette. Une lamelle d'épaisseur 0.2 cm est alors découpée et analysée par DRX afin de déterminer les différentes phases présentes dans le matériau à cet âge. La lamelle découpée est stockée dans l'isopropanol (considéré comme un produit non agressif vis-à-vis de la microstructure des pâtes cimentaires) pendant une semaine afin de stopper l'hydratation, puis placée dans un dessiccateur pour son séchage et pour prévenir une éventuelle carbonatation. Cette opération est répétée chaque jour, depuis le gâchage jusqu'au dixième jour. Chaque lamelle est découpée en trois parties : la première est utilisée pour l'examen au MEB, la deuxième pour les analyses ATG et la troisième pour la porosimétrie par intrusion au mercure.



Figure 3.2: Moule utilisé pour la confection des échantillons.



Figure 3.3: Dispositif de démoulage.

3.4 Techniques expérimentales

Plusieurs techniques (Tableau 3.4) ont été employées afin de caractériser et suivre l'évolution de l'hydratation des matériaux cimentaires. Dans cette étude, une combinaison de différentes techniques de caractérisation ont été sciemment utilisés afin de mieux comprendre l'évolution des réactions d'hydratation de la pâte de ciment représentant le facteur principal qui conditionne les processus endogènes tels que le retrait et l'humidité relative.

	Degré d'hydratation	Porosité	Teneur en CH	Quantification des autres phases
DRX	x		x	x
MEB	x	x		x
PIM		x		
ATG			x	
Calorimétrie isotherme	x			
Retrait chimique	x			

Tableau 3.4: Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de la microstructure. (Une présentation plus détaillée de ces techniques se trouve en annexe A).

3.5 Caractérisation du développement de la microstructure

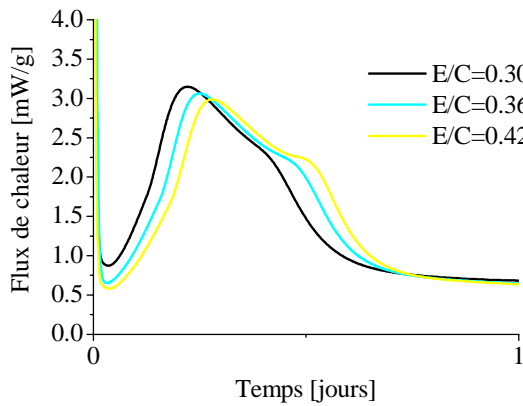
3.5.1 Calorimétrie isotherme

Les Figure 3.4, Figure 3.5 et Figure 3.6 présentent respectivement la chaleur d'hydratation pour le ciment fin et grossier pour un rapport E/C égal à 0.3; 0.36 et 0.42. On remarque clairement que l'hydratation dépend significativement du rapport E/C et de la finesse du ciment utilisé.

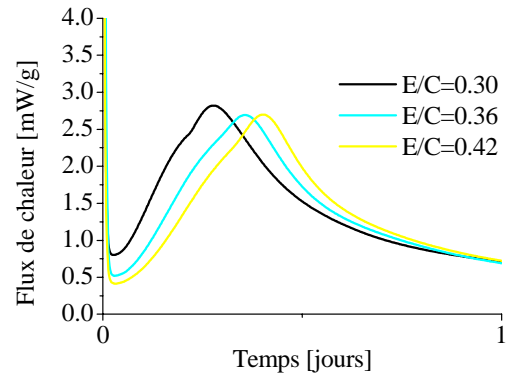
Dans le cas du ciment fin, la première partie présente la dissolution du ciment : la réaction est exothermique et de courte durée (1). Après la période d'induction qui représente un faible dégagement de chaleur (< 1 mW/g), l'hydratation de ciment s'accélère (2). Le maximum de du flux de chaleur est plus intense et rapide lorsque E/C diminue (vers 5h.30 min avec une intensité de 3.13 mW/g pour E/C=0.30 et autour de 7h et ayant comme intensité de 2.92 mW/g pour E/C=0.42). La partie bosselée de la courbe de calorimétrie (3) correspond à la reformation d'Aft. Les changements chimiques responsables de cette réaction secondaire de la phase d'aluminate sont probablement liés à la réaction de l'alite [Scrivener 1989]. Le pic de précipitation du monosulfoaluminate de calcium (4) apparait plutôt et d'une façon plus intense pour les valeurs les plus faible du rapport E/C.

Pour le ciment grossier qui contient un peu plus de sulfate, après la période dormante, la période d'accélération commence (2) et le pic correspondant à la recristallisation d'ettringite (3) à une amplitude plus grande que dans le cas du ciment fin (autour de 7h et ayant pour valeur de 2.8 mW/g).

La Figure 3.7 présente la chaleur d'hydratation pour les deux finesses à E/C = 0.30. En plus du fait que le pic d'hydratation est plus important pour le ciment fin, on constate la forme des courbes est sensiblement différentes entre les deux ciments. En effet, dans le cas du ciment grossier, on a plus de sulfate et moins d'aluminium, ce qui induit une formation de plus d'ettringite et un pic de monosulfoaluminate arrivant plus tard que dans le cas du ciment fin.



a) Ciment fin



b) Ciment grossier

Figure 3.4 : Chaleur d'hydratation du ciment fin et grossier pour différents rapports E/C

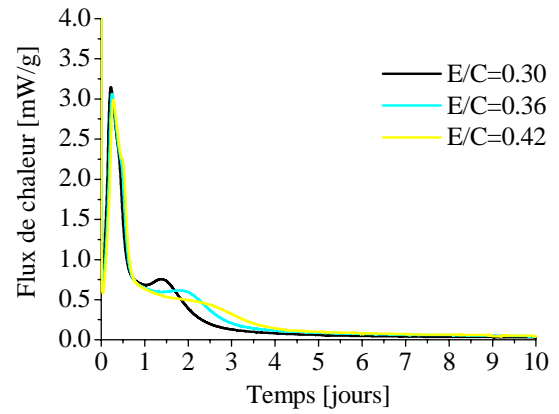
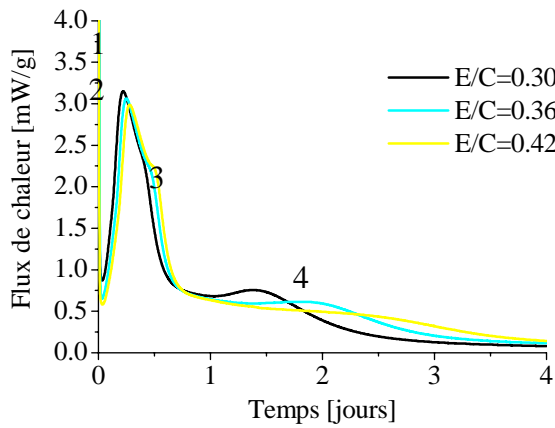


Figure 3.5 : Chaleur d'hydratation du ciment fin pour différents rapports E/C.

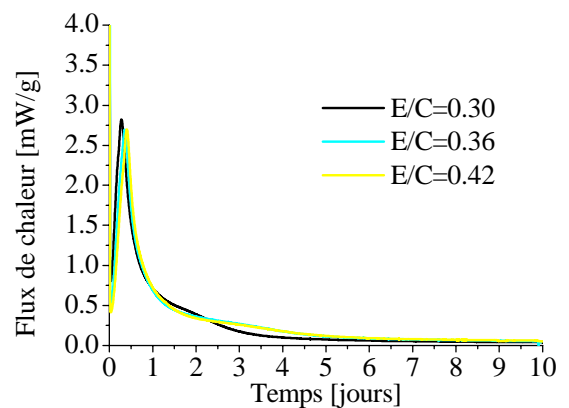
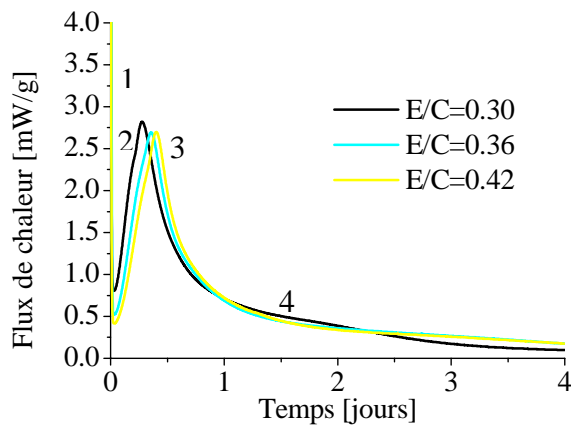


Figure 3.6 : Chaleur d'hydratation du ciment grossier pour différents rapport E/C.

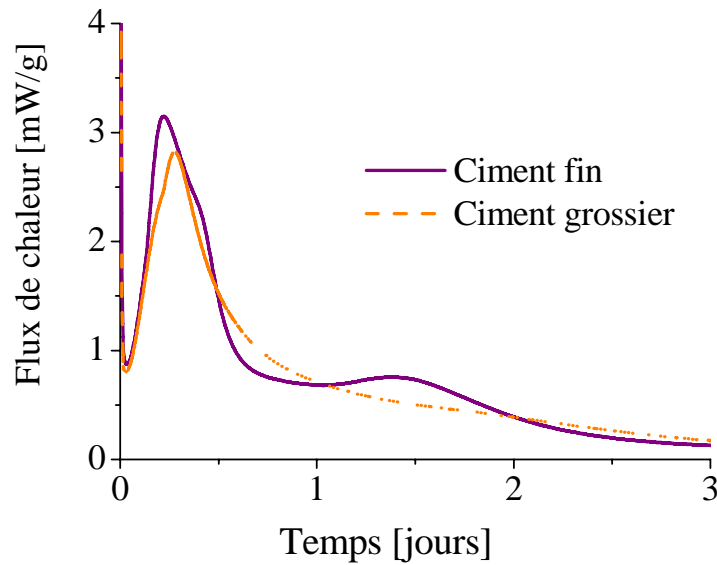


Figure 3.7 : Chaleur d'hydratation pour $E/C=0.30$.

La chaleur d'hydratation cumulée des deux finesses de ciment est représentée respectivement sur la Figure 3.8 et la Figure 3.9. La première partie de l'évolution de flux de chaleur qui représente le pic de dissolution n'est pas pris en considération dans nos calculs. On constate, d'après ces deux figures, que l'effet du rapport E/C n'a pas beaucoup d'influence sur la chaleur cumulée au jeune âge. Par contre, à long terme, on a plutôt tendance à voir une chaleur cumulée plus faible pour les valeurs les plus basses de E/C , en particulier pour $E/C = 0.30$. Le ciment fin présente une chaleur cumulée plus élevée ; pour $E/C = 0.42$ et pour 10 jours, la chaleur cumulée est de l'ordre de 267 J/g pour le ciment fin et de 248 pour le ciment grossier. En effet, plus la surface spécifique est grande, plus la dissolution est rapide et plus le dégagement de chaleur est important.

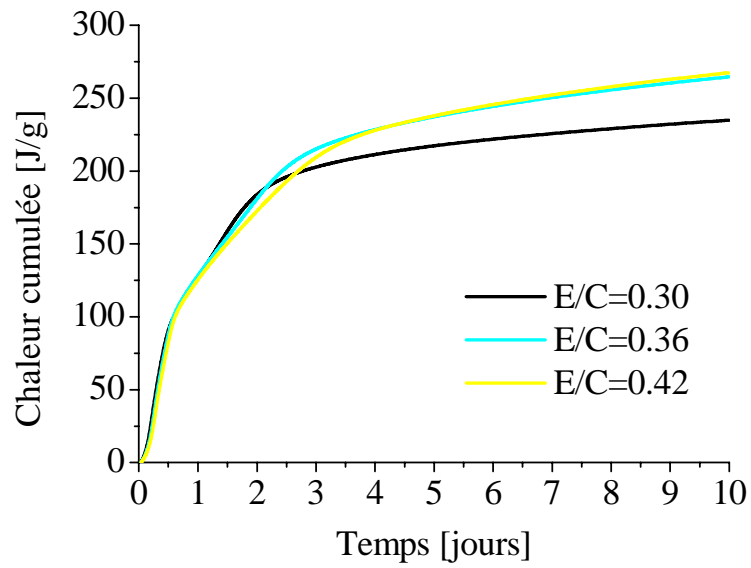


Figure 3.8 : Chaleur cumulée pour différents rapports E/C ; ciment fin.

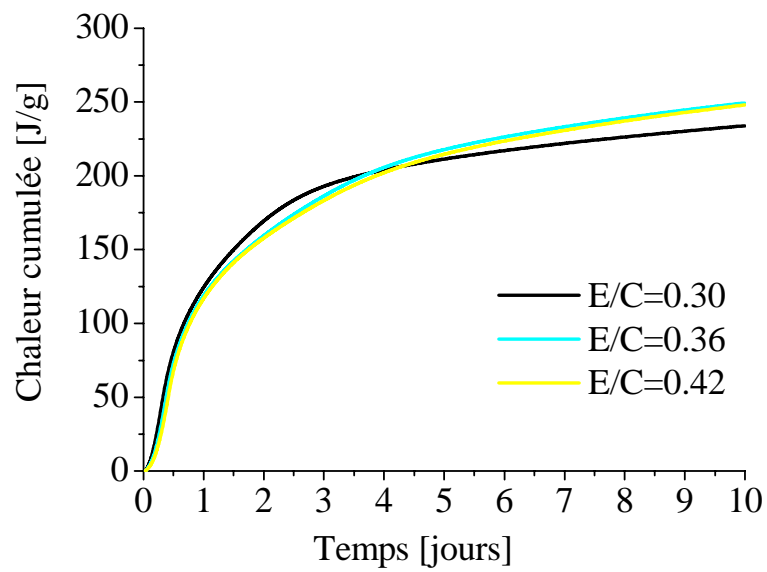


Figure 3.9 : Chaleur cumulée pour différents rapports E/C ; ciment grossier.

3.5.2 Retrait chimique

Le retrait chimique est une conséquence du fait que le volume occupé par les hydrates formés est inférieur au volume des produits d'hydratation. La méthode utilisée pour la caractérisation du retrait chimique est la méthode dilatométrique en continue, basée sur le protocole développé par Geiker [1983]. Le dispositif utilisé ainsi que l'étude de la reproductibilité des mesures sont présentés dans l'annexe A.

La Figure 3.10 présente le retrait chimique mesuré pour les deux ciments avec différents rapports E/C.

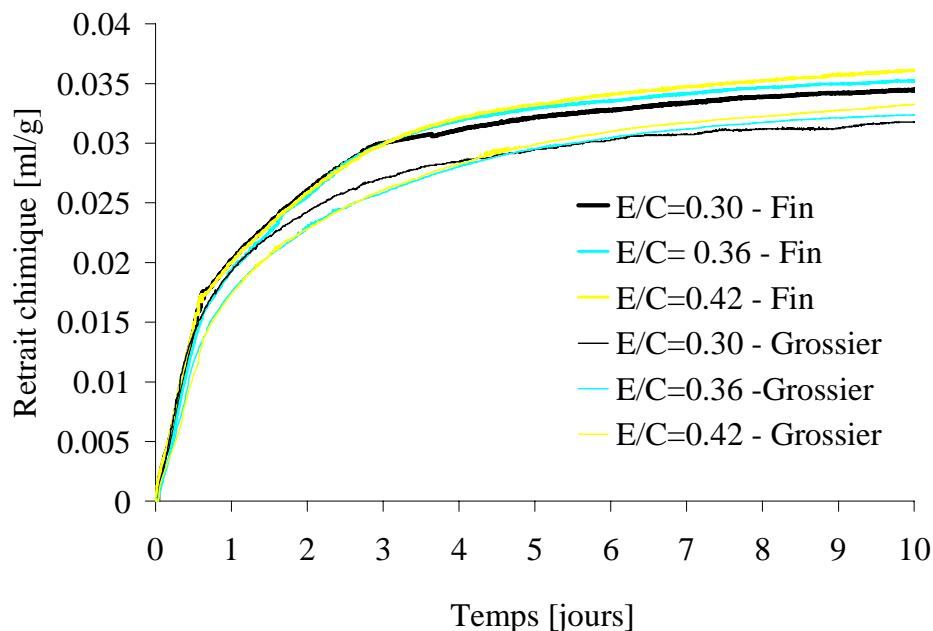


Figure 3.10 : Influence de la finesse et du rapport E/C sur le retrait chimique.

3.5.2.1 Effet du rapport E/C

D'après la Figure 3.10, on remarque que pour le ciment fin, les différents rapports E/C présentent le même retrait chimique jusqu'à l'âge de 3 jours. Au delà, le rapport E/C semble ne pas avoir beaucoup d'influence sur le retrait chimique.

Pour le ciment grossier, par contre, on remarque que le retrait chimique est plus important pour E/C = 0,30 depuis les premières heures d'hydratation jusqu'à 4 jours, comparé aux

rappports $E/C = 0.36$ et $E/C = 0.42$ qui présentent le même retrait chimique. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour la chaleur cumulée. En effet, un dégagement de chaleur plus élevé se traduit par une dissolution plus rapide des anhydres donc une précipitation plus rapide des hydrates et par conséquent une évolution plus rapide du retrait chimique. Après 4 jours, une petite différence entre le retrait chimique pour les différents rapports E/C est constatée.

En conditions scellées et avec l'avancement des réactions d'hydratation, la porosité capillaire commence à se vider de l'eau qu'elle contient. Cette dessiccation est plus rapide pour les faibles rapports E/C ; ce qui mène à un ralentissement plus rapide de la cinétique d'hydratation. Or, dans le cas du retrait chimique, il faut se souvenir que la pâte est toujours en contact avec l'eau. La cinétique d'hydratation n'est pas donc influencée par le rapport E/C ; l'effet du rapport E/C sur le retrait chimique n'a pas donc de sens physique.

3.5.2.2 Effet de la finesse

Concernant la finesse du ciment, plus la surface spécifique est grande et plus la dissolution est rapide; ce qui se traduit par une accélération du retrait chimique. La Figure 3.10 présente l'augmentation du retrait chimique avec la finesse du ciment. Elle est de l'ordre de 0.032 ml/g pour le ciment grossier contre 0.035 ml/g pour le ciment fin à $E/C = 0.36$ à 10 jours. Ceci est en accord avec les résultats trouvés par Bentz [2001].

Pour les différentes finesses et rapports E/C , la réduction du volume commence immédiatement avec le début des mesures et son importance est beaucoup plus grande dans les premières heures ou jours, lors de la formation des hydrates, qu'aux âges plus avancés.

3.5.3 Corrélation entre le retrait chimique et la calorimétrie isotherme

Le degré d'hydratation est déterminé à la fois à partir des résultats de la calorimétrie isotherme et des mesures du retrait chimique :

a) Grâce au suivi du dégagement de chaleur du ciment, le degré d'hydratation peut être déterminé à partir de la calorimétrie isotherme en utilisant l'Eq.3.1 :

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad \text{Eq.3. 1}$$

Avec : Q_t : la chaleur dégagée à l'instant t et Q_∞ : la chaleur totale dégagée au temps infini.

Les différentes enthalpies employées afin de déterminer la chaleur totale dégagée se trouvent en annexe C.

b) Le degré d'hydratation calculé à partir des résultats obtenus par la mesure du retrait chimique est :

$$\alpha = \frac{V(t)}{V(t = \infty)} = \frac{\Delta V(t)}{\Delta V_{C_3S} \cdot M_{C_3S} + \Delta V_{C_2S} \cdot M_{C_2S} + \Delta V_{C_3A} \cdot M_{C_3A}} \quad \text{Eq.3. 2}$$

Où ΔV_i désigne le retrait chimique total en (mm^3/g) produit par une hydratation de 1g de C_3S , C_2S et C_3A , M_i est la fraction massique de C_3S , C_2S et C_3A présente dans le ciment anhydre calculé à partir de la DRX et $\Delta V(t)$: le retrait chimique mesuré à l'instant t.

Afin de simplifier l'équation 3.2, deux hypothèses ont été considérées :

1. La bélite reste inerte pendant les dix premiers jours.

Tenant compte de cette hypothèse, l'équation 3.2 peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{\Delta V(t)}{\Delta V_{C_3S} \cdot M_{C_3S} + \Delta V_{C_3A} \cdot M_{C_3A}} \quad \text{Eq.3. 3}$$

La détermination du degré d'hydratation est donc effectuée selon l'Eq.3.3 en supposant que la stœchiométrie de la réaction reste la même durant tout le processus d'hydratation.

La valeur du retrait chimique du C_3A est égale à 0.2846 ml/g [Mounanga 2004], alors que la valeur finale du retrait chimique du C_3S dépend largement de la densité des C-S-H considérés. Plusieurs valeurs de densité des C-S-H ont été rapportées dans la littérature [Hamlin 2000 et Young 1987]. Ces valeurs dépendent principalement du degré de saturation des spécimens examinés et de la méthode employée. Le Tableau 3.5 présente la variation du volume, en fonction de la densité de C-S-H, lors de l'hydratation complète du C_3S .

Densité des C-S-H (g/cm^3)	2	2.04	2.1
$\Delta V(t = \infty)$ (ml/g)	-0.049	-0.0589	-0.073

Tableau 3.5 : Retrait chimique, à hydratation complète, pour différentes valeurs de densité des C-S-H.

3.5.3.1 Mesure du degré d'hydratation par le retrait chimique

La Figure 3.11 présente l'évolution du degré d'hydratation pour le ciment fin avec un rapport $E/C = 0.42$ pour différentes densités des C-S-H. Le calcul du degré d'hydratation par cette méthode est très sensible aux variations de la densité de C-S-H, une faible variation de la densité de C-S-H induit une variation considérable dans la valeur du degré d'hydratation calculé. Cette méthode a donc besoin d'être calibrée par une autre méthode : ici c'est la technique DRX qui a été choisie. Par comparaison avec le degré d'hydratation obtenu par DRX, la meilleure valeur obtenue pour le degré d'hydratation calculé à partir de retrait chimique correspond à une densité des C-S-H de $2.04 g/cm^3$. En plus de la détermination des changements de volume qui se produisent au sein de la pâte de ciment, la mesure du retrait chimique peut être aussi utilisée afin de déterminer la densité des C-S-H de la pâte de ciment.

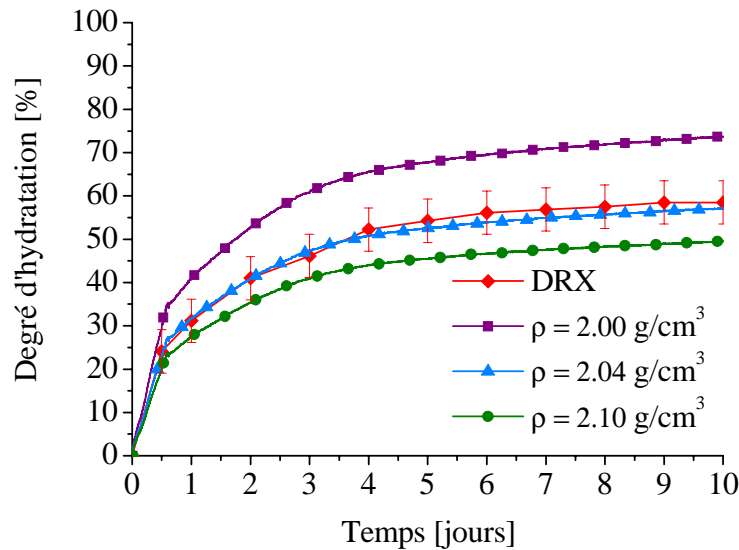


Figure 3.11 : Variation du degré d'hydratation en fonction de la densité des C-S-H utilisée pour la conversion à partir des mesure de retrait chimique (Ciment Fin – E/C = 0.42).

3.5.3.2 Corrélation entre retrait chimique et calorimétrie isotherme

Une relation linéaire entre le retrait chimique et le degré d'hydratation a été établie par Buil [1979]. La même tendance est constatée dans la Figure 3.12 qui présente une relation linéaire entre le degré d'hydratation calculé par mesure du retrait chimique (avec $\rho(\text{C-S-H}) = 2.04 \text{ g/cm}^3$) et celui mesuré par calorimétrie isotherme entre 2 et 70 heures.

Les deux techniques, calorimétrie isotherme et retrait chimique, peuvent être considérées comme complémentaires pour l'étude de l'hydratation des matériaux cimentaires : la sensibilité de la calorimétrie isotherme aux dissolutions des anhydres est bien adaptée pour l'étude de la cinétique d'hydratation au jeune âge. Le retrait chimique, par contre, est plus adapté à un âge plus avancé puisqu'il est plus sensible à la formation des hydrates.

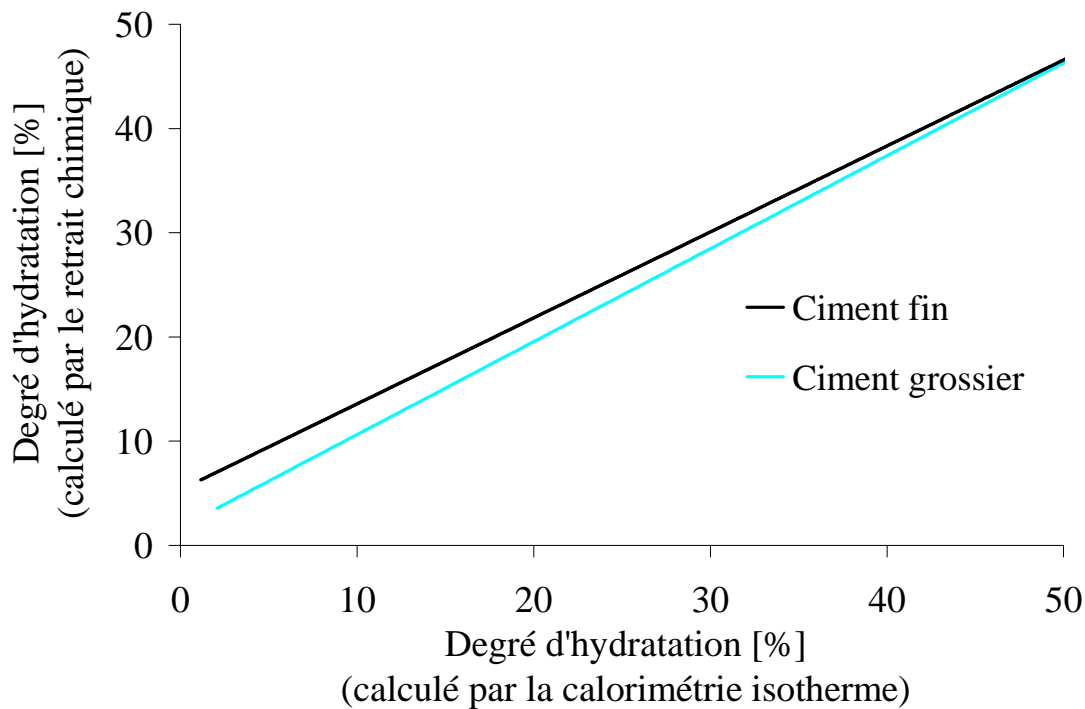


Figure 3.12 : Degré d'hydratation obtenu par calorimétrie isotherme en fonction du degré d'hydratation calculé à partir des mesures du retrait chimique.

3.5.4 Degré d'hydratation

Les Figure 3.13, Figure 3.14, Figure 3.15 et la Figure 3.16 présentent l'évolution du degré d'hydratation pour les deux finesses de ciment à différents rapports E/C obtenus par analyse d'image et DRX. On constate qu'une augmentation de la finesse du ciment favorise une augmentation du degré d'hydratation. En effet, le ciment de plus grande surface spécifique se dissout plus rapidement donnant ainsi un taux de réaction plus élevé.

L'effet du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation est, par contre, moins prononcé. En effet, on remarque l'absence de l'effet du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation pour les premiers jours d'hydratation ; les différents rapports E/C semblent avoir les mêmes degrés d'hydratation. Au-delà du deuxième et du troisième jour respectivement pour le ciment fin et le ciment grossier, le degré d'hydratation, pour E/C = 0.30, est moins important que pour les autres E/C. La cinétique d'hydratation devient plus lente, due à la diminution plus rapide de la quantité d'eau disponible pour l'hydratation.

Selon la Figure 3.17, nous pouvons noter un bon accord entre les degrés d'hydratation calculés par MEB et DRX. Il faut signaler que les résultats obtenus par DRX utilisent la fraction massique des phases, alors que ceux obtenus par MEB emploient la fraction volumique. En tenant compte qu'il n'y a pas de changement de volume total lors de la réaction (c.à.d. $V_{anhydres}(t_0) + V_{eau}(t_0) = V_{anhydres}(t) + V_{hydrates}(t) + V_{porosité}(t)$), les deux définitions de calcul de degré d'hydratation sont alors identiques (annexe B).

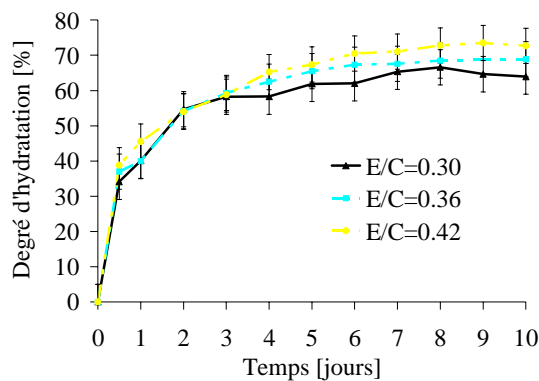


Figure 3.13 : Degré d'hydratation pour le ciment fin à différents rapports E/C. (DRX/Rietveld)

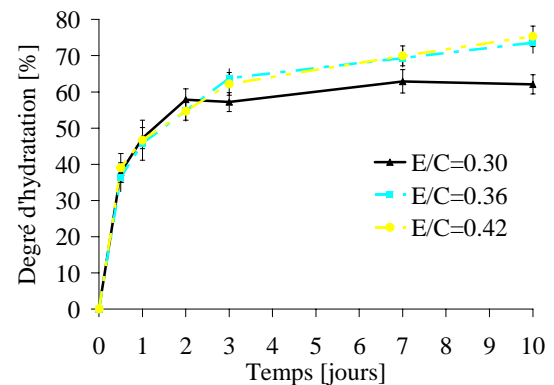


Figure 3.14 : Degré d'hydratation pour le ciment fin à différents rapports E/C. (MEB)

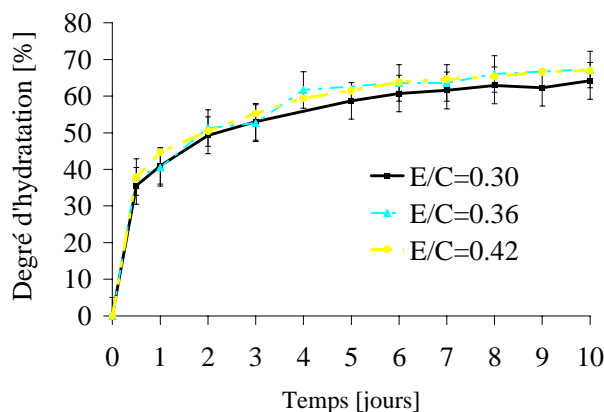


Figure 3.15 : Degré d'hydratation pour le ciment grossier à différents rapports E/C. (DRX/Rietveld)

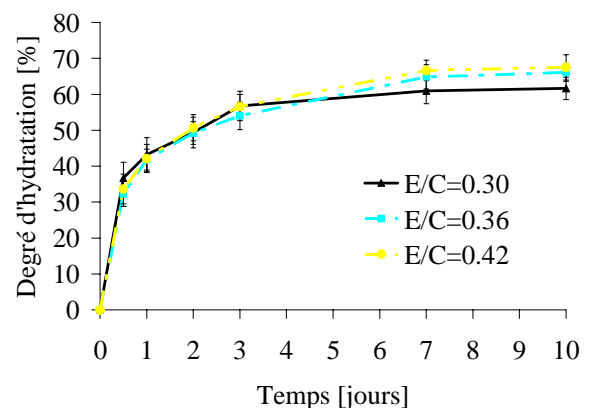


Figure 3.16 : Degré d'hydratation pour le ciment grossier à différents rapports E/C. (MEB)

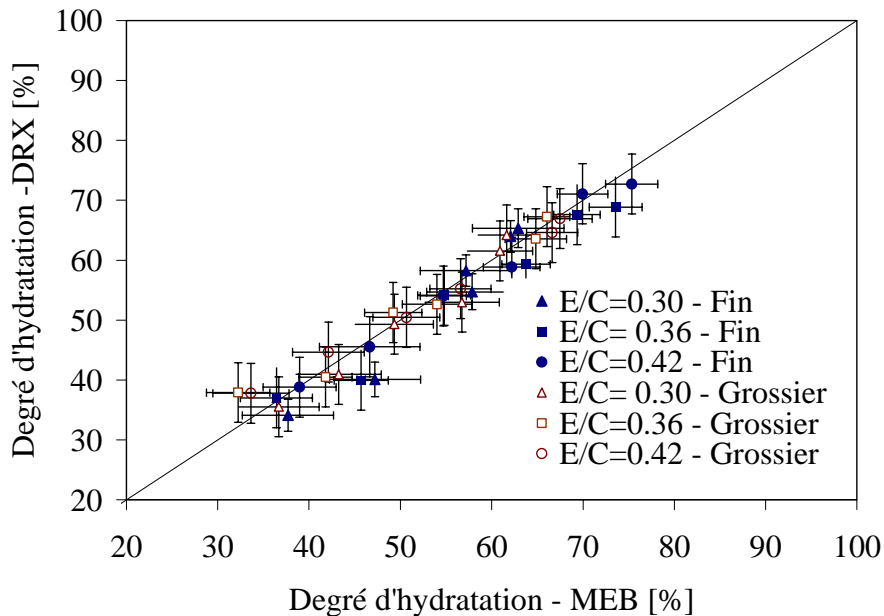


Figure 3.17 : Corrélation entre le degré d'hydratation calculé par MEB et DRX.

3.5.5 Quantification de la portlandite

L'analyse thermogravimétrique est l'une des techniques les plus utilisées pour la quantification de la quantité de portlandite. D'autres méthodes, telles que la diffraction des rayons X et l'analyse d'images, sont aussi utilisées pour la détermination de la quantité de CH ainsi que des autres phases présentes dans la pâte de ciment.

La Figure 3.18 et la Figure 3.19 présentent la fraction de portlandite mesurée par ATG et DRX pour les deux finesses de ciment et pour différents rapports E/C. Une augmentation rapide de la quantité de portlandite a eu lieu au jeune âge pour les 3 rapports E/C. Les deux techniques montrent qu'une augmentation du rapport E/C favorise une augmentation de la quantité de portlandite présente dans la pâte. La quantité de portlandite obtenue pour les différentes finesses est similaire. La différence entre la teneur en CH mesurée par DRX et ATG est comprise dans la barre d'erreur (Figure 3.20).

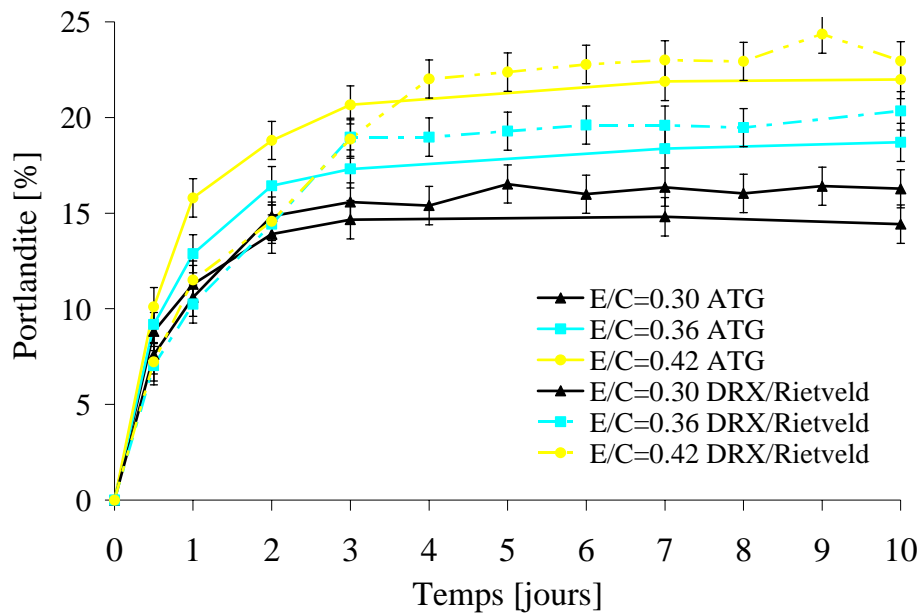


Figure 3.18: Evolution de la fraction massique de la portlandite, ciment fin.

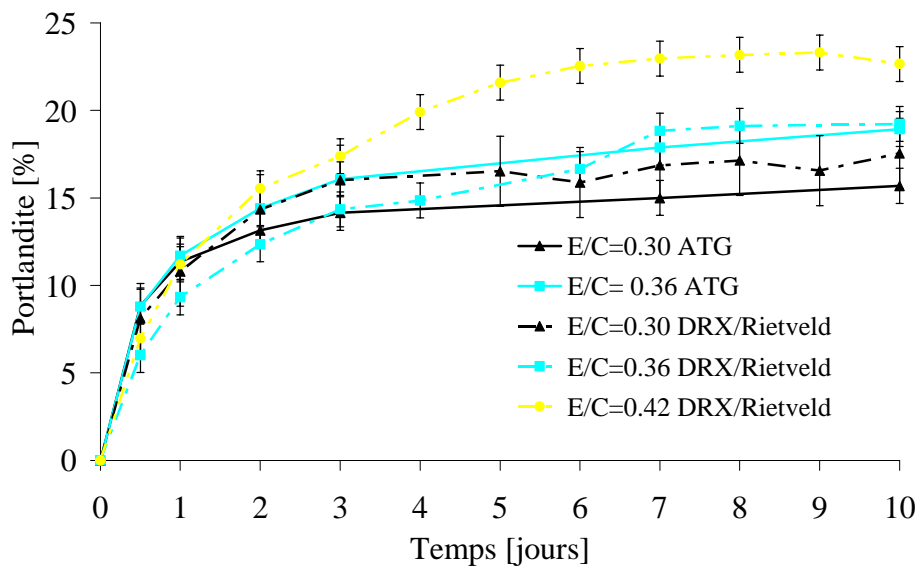


Figure 3.19 : Evolution de la fraction massique de la portlandite, ciment grossier.

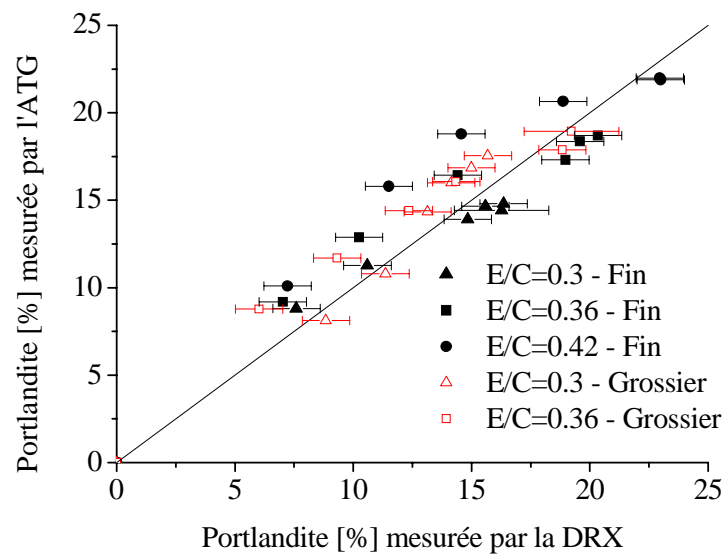


Figure 3.20 : Fraction de la portlandite pour les deux types de ciments (calculé par ATG) par rapport au degré d'hydratation

3.5.6 Quantification des phases anhydres

L'évolution de l'hydratation des différentes phases anhydres présentes dans le ciment est déterminée par DRX. Les Figure 3.21 et Figure 3.22 présentent l'évolution des fractions massiques de ces phases dans le cas du ciment fin, les Figure 3.23 et Figure 3.24 au sein du ciment grossier.

On constate qu'à partir du 2^{ème} jour pour le ciment fin et du 3^{ème} jour pour le ciment grossier, un rapport E/C plus élevé favorise l'hydratation de l'alite. La consommation de l'alite semble être plus rapide pour le ciment fin que le grossier. Pour un rapport E/C=0.36, elle est de l'ordre de 13.70% pour le ciment grossier et 11.70% pour le fin à l'âge de 10 jours. Pour les deux types de ciment et pour les différents rapports E/C utilisés, la bélite reste presque constante pendant toute la période de mesure alors que le C₃A a totalement réagi pendant les 12 premières heures.

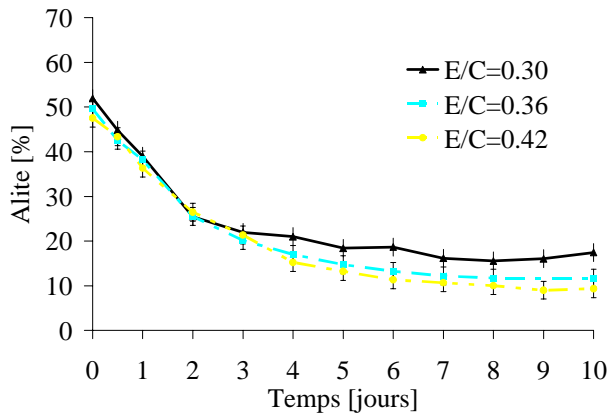


Figure 3.21 : Variation de la fraction massique de l'alite pour le ciment fin (DRX/Rietveld).

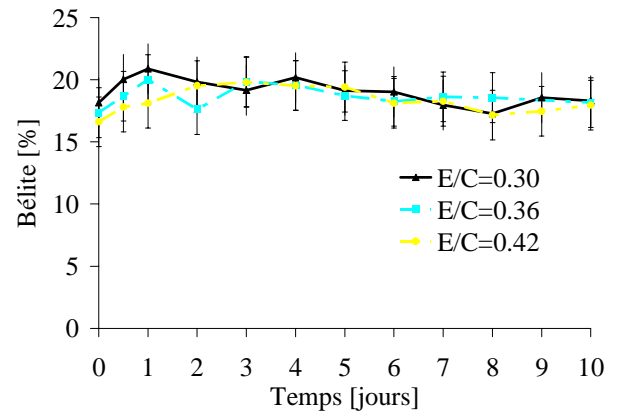


Figure 3.22 : Variation de la fraction massique de la bélite pour le ciment fin (DRX/Rietveld)

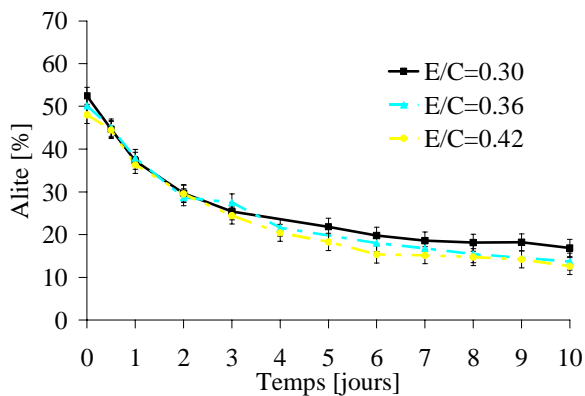


Figure 3.23 : Variation de la fraction massique de l'alite pour le ciment grossier (DRX/Rietveld)

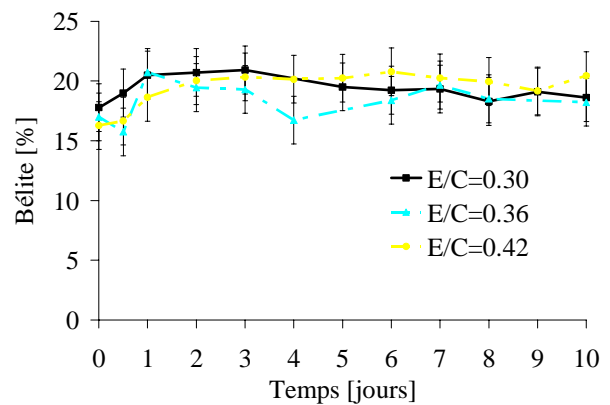


Figure 3.24 : Variation de la fraction massique de la bélite pour le ciment grossier (DRX/Rietveld)

3.6 Evaluation générale du développement microstructural

La caractérisation de l'état microstructural des échantillons est effectuée par microscopie électronique à balayage à différents âges et à différents rapports E/C. Pour E/C=0.30, les observations microscopiques montrent d'abord une microstructure homogène dans les premiers jours, et une microstructure hétérogène à plus long terme, quelle que soit la finesse du ciment considéré. Cette hétérogénéité est plus prononcée dans le cas du ciment fin. Elle apparaît dès l'âge de 2 jours dans le cas du ciment fin (Figure 3.25), et dès l'âge de 3 jours pour le ciment grossier (Figure 3.26). A ces âges, le degré d'hydratation (Figure 3.14 et Figure 3.16) de la pâte de ciment de rapport E/C= 0.30 diverge des autres courbes. Cette hétérogénéité n'existe pas pour les autres rapports E/C, ou du moins, elle n'est pas encore apparue (Figure 3.27).

Cette hétérogénéité correspond à l'apparition de deux zones, une zone dense et une autre moins dense (Figure 3.28). Ce phénomène est probablement dû à l'insuffisance d'eau dans la matrice. Alors que l'espace entre les grains est rempli dans les zones denses, les zones moins denses paraissent très poreuses, et peu de C-S-H interne (inner C-S-H) est observé autour des grains d'alite. Il semble que l'on soit en présence d'une hydratation différentielle, ou à deux vitesses entre les deux zones, induite par la quantité d'eau relativement faible.

A partir des images prises pour les deux finesses de ciment et pour les différents âges d'hydratation, on observe l'apparition de fissures au sein de la pâte de ciment dès 3 jours pour le ciment fin (Figure 3.29) avec un rapport E/C= 0.30. A cet âge, l'humidité relative est de l'ordre de 94 % ; ce qui correspond à une dépression capillaire (selon la loi de Kelvin) de 8 MPa, alors que pour le ciment grossier, les fissures n'apparaissent qu'au 7^{ème} jour. Ces fissures sont réparties au sein de la zone dense, et sont absentes pour les autres valeurs de E/C. En effet, toutes les fissures appartiennent à des échantillons dont l'humidité relative est proche de 94%. L'apparition des fissures dans les zones denses montre que c'est dans ces zones là que l'hydratation est la plus rapide. La densification induit une porosité plus fine, donc une dépression capillaire plus importante, d'où la création de fissures.

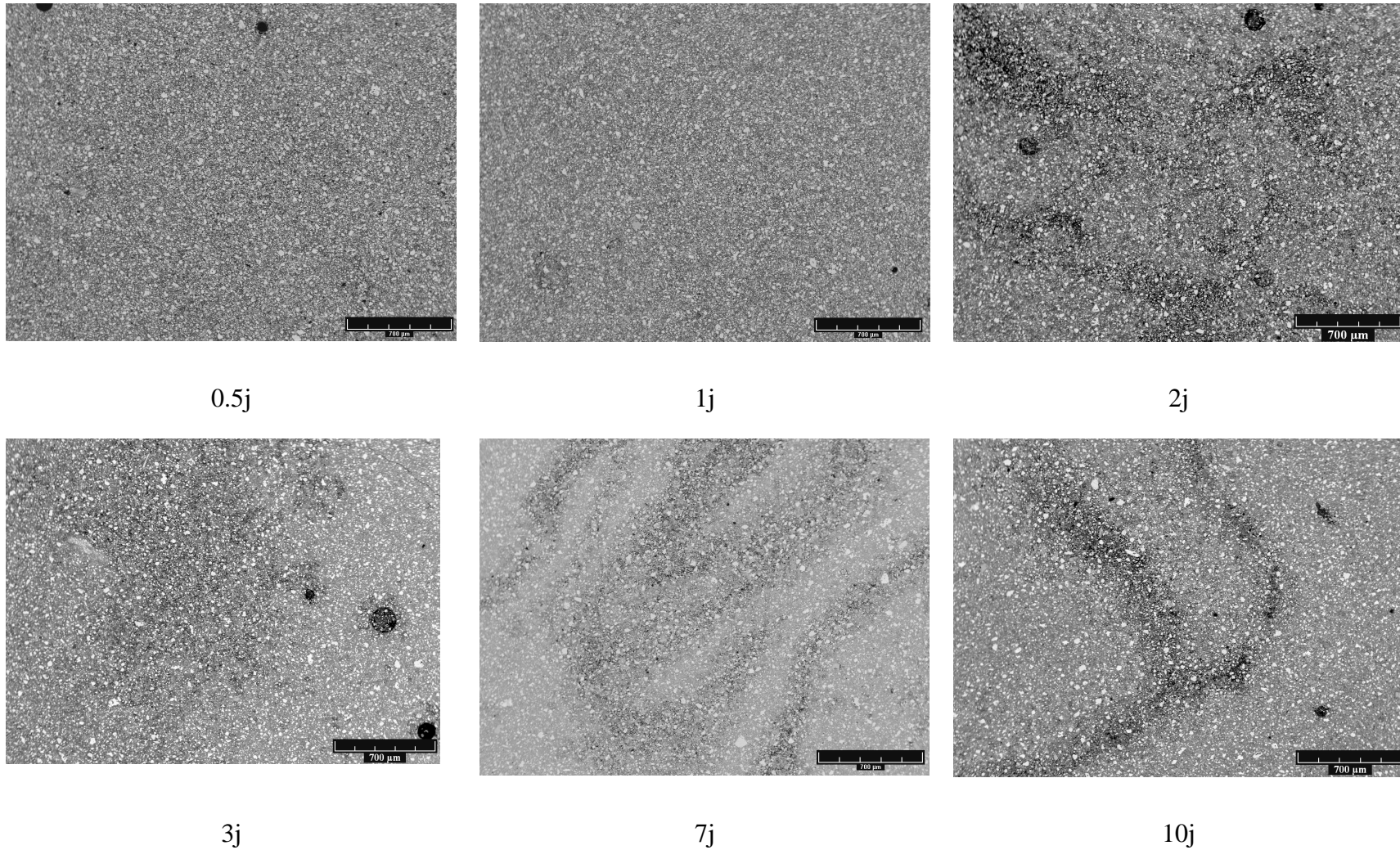


Figure 3.25 : Microstructure de la pâte du ciment fin à différents âges, $E/C = 0.30$.

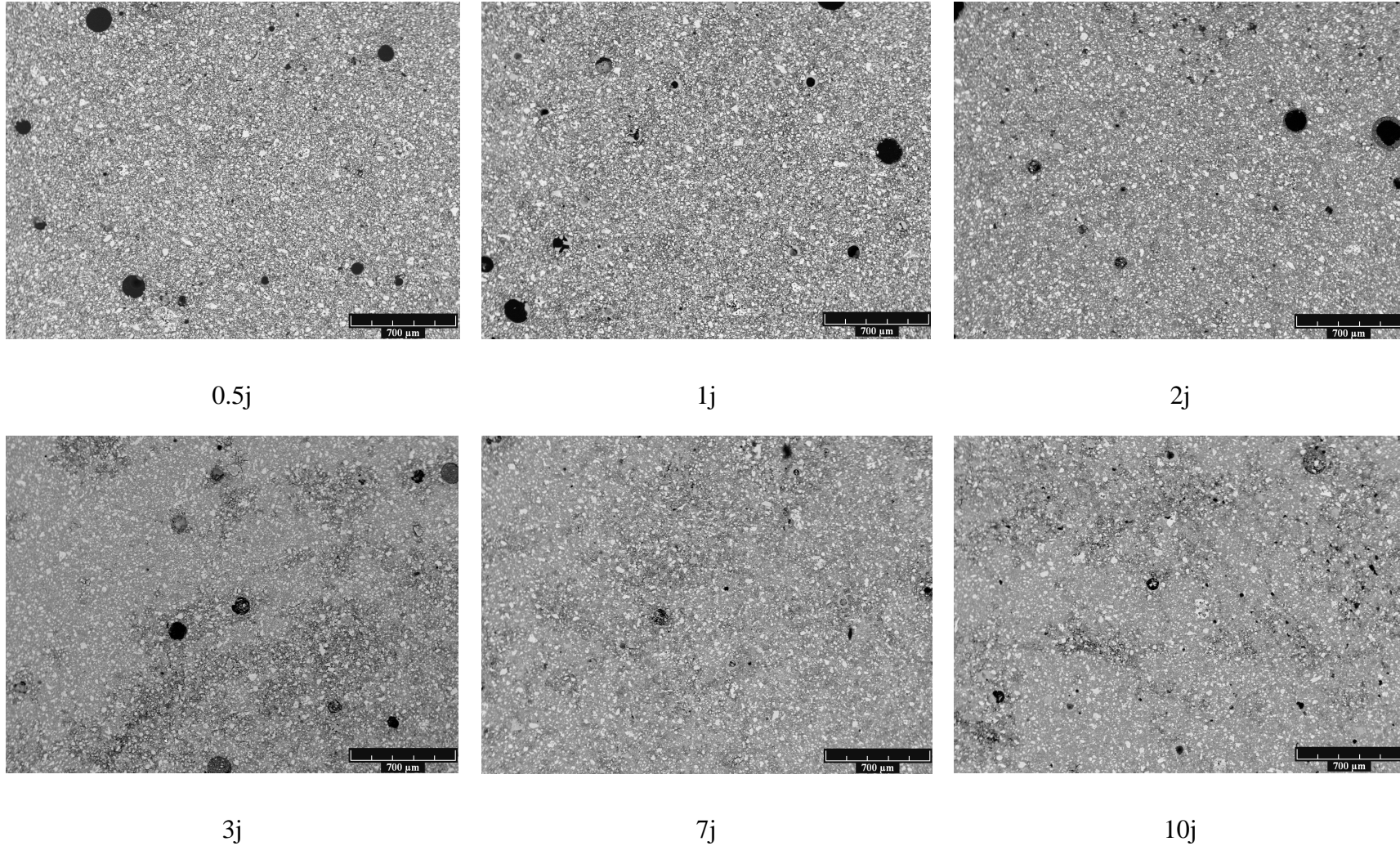
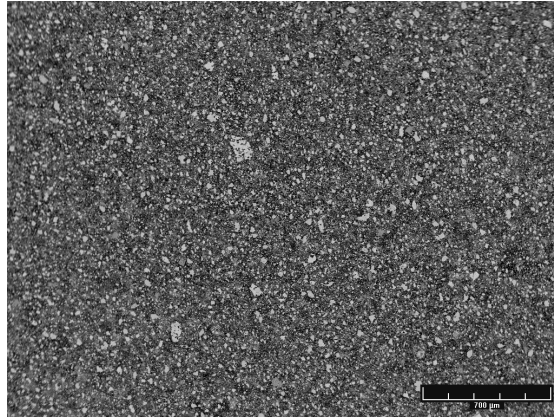
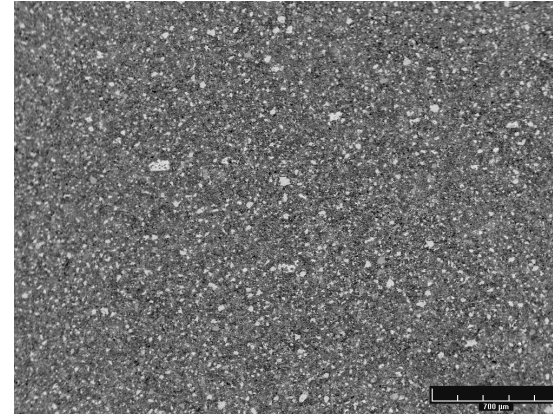


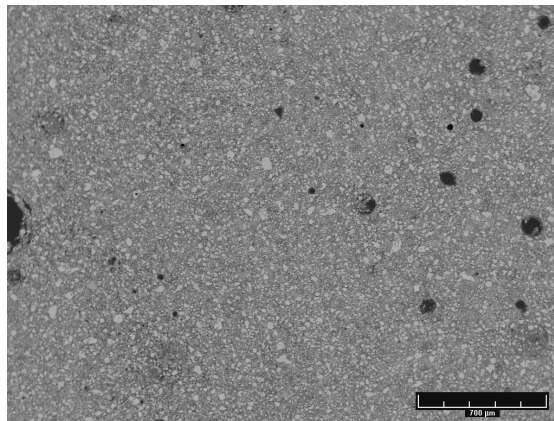
Figure 3.26 : Microstructure de la pâte du ciment grossier à différents âges, E/C = 0.30.



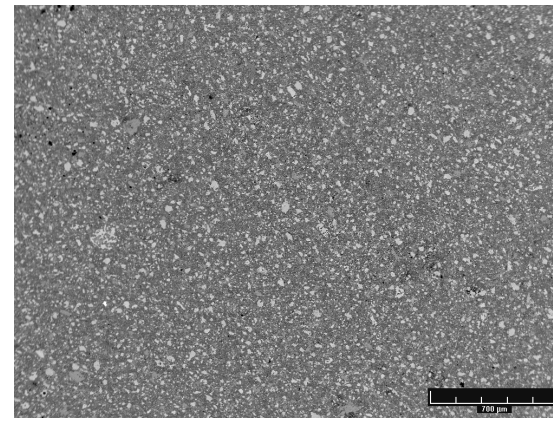
a) Ciment fin E/C = 0.36



b) Ciment fin E/C = 0.42

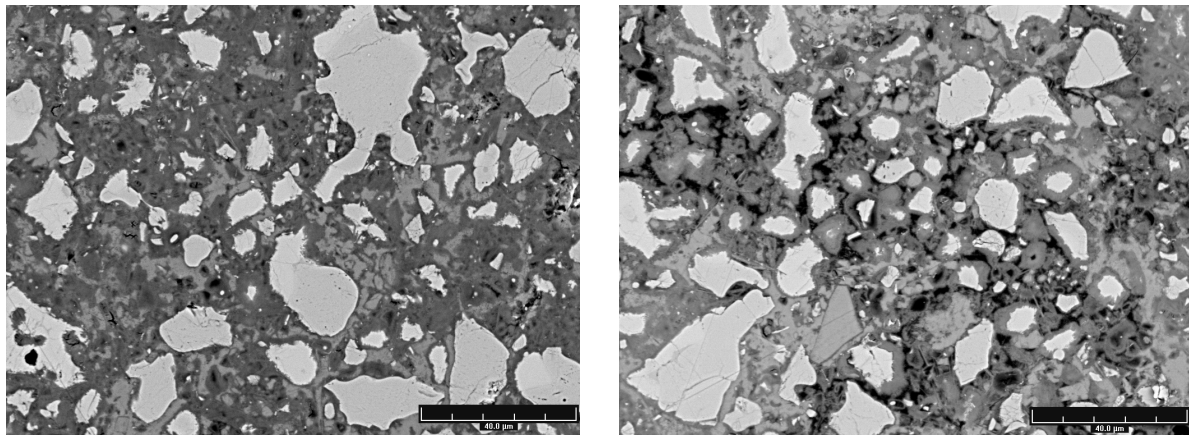


c) Ciment grossier E/C = 0.36



d) Ciment grossier E/C = 0.42

Figure 3.27 : Microstructure de la pâte du ciment grossier et fin à 10j.



a) Zones denses

b) Zones moins denses

Figure 3.28 : Différentes zones au sein de la pâte de ciment ($E/C = 0.30$, ciment grossier ; 3 jours).

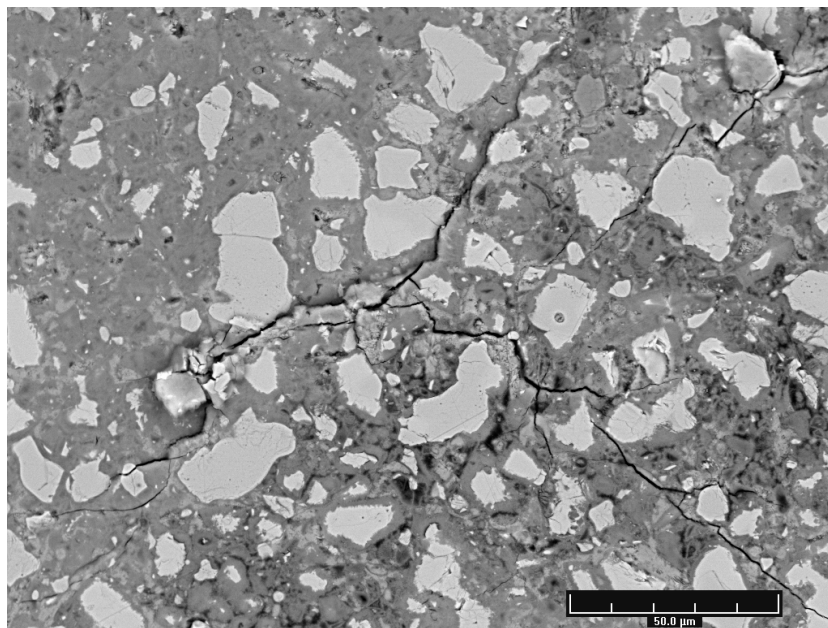


Figure 3.29 : Fissures dans la pâte de ciment fin à 3j pour $E/C = 0.30$.

3.7 Etude de la porosité

La pâte de ciment est un matériau poreux ayant des pores allant de la taille du micron à celle du nanomètre. La distribution de la taille des pores des différents échantillons a été déterminée à l'aide de la porosimétrie par intrusion de mercure, et par analyse d'images obtenues par microscopie électronique à balayage.

3.7.1 Porosité par analyse d'images

Le pourcentage volumique de pores est déterminé par analyse d'images avec une résolution correspondant à un pixel de $0.375 \mu\text{m}$. La microscopie électronique à balayage permet donc l'investigation des pores capillaires ayant uniquement un rayon supérieur ou égal à $0.375 \mu\text{m}$.

Les Figure 3.30 et Figure 3.31 présentent le pourcentage de la porosité présent dans la pâte en fonction du temps d'hydratation. Cette porosité est calculée sur la totalité de l'échantillon c.à.d. que la zone d'étude contient aussi bien les zones denses que poreuses.

La porosité totale diminue avec l'avancement de la période d'hydratation pour les rapports E/C étudiés. A l'instar du degré d'hydratation, la réduction de la porosité capillaire est plus remarquable dans les 3 premiers jours pour les 2 rapports E/C égaux à 0.36 et 0.42. Elle chute, par exemple dans le cas de ciment fin avec $E/C = 0.42$, de 16% à 8%, et de 14% à 6 % pour $E/C = 0.36$.

Pour $E/C = 0.30$, la porosité est plus faible au début de l'hydratation. Toutefois, en raison des limitations de résolution, cette méthode ne peut pas caractériser la porosité la plus fine.

La porosité croît avec l'augmentation du rapport E/C : l'augmentation du rapport E/C implique une augmentation de la quantité d'eau se trouvant entre les particules anhydres d'où une augmentation de la porosité au sein de matériau.

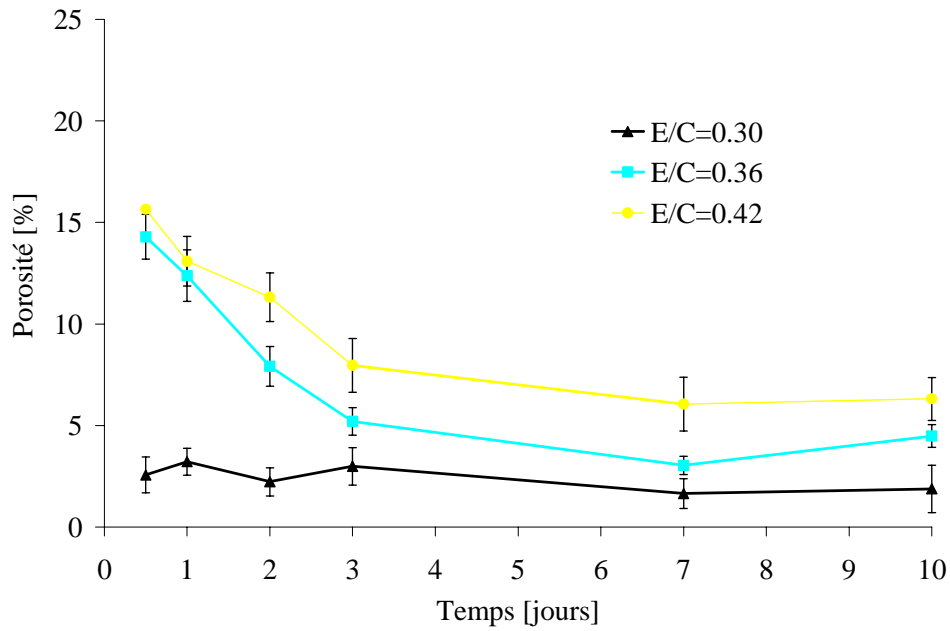


Figure 3.30 : Porosité capillaire pour le ciment fin à différents rapports E/C.

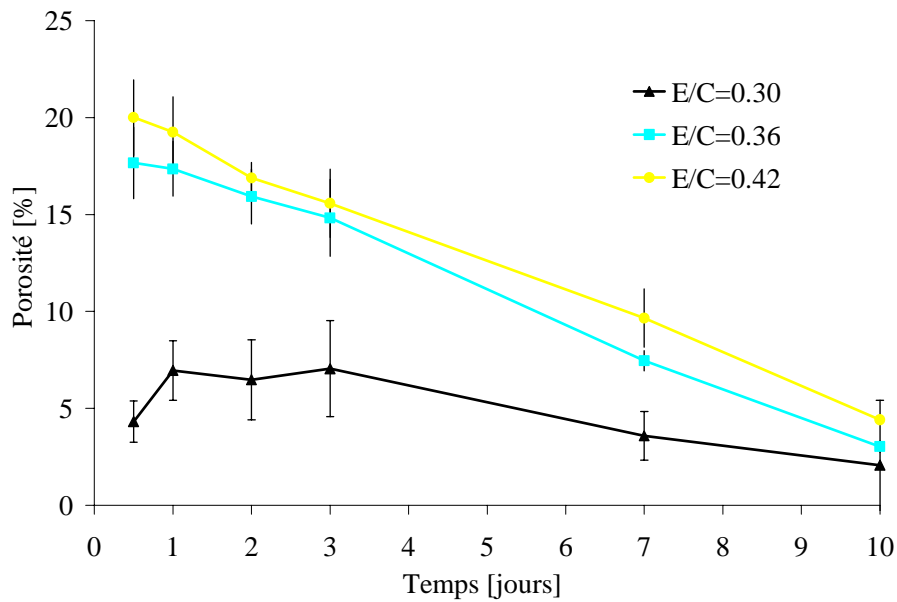


Figure 3.31: Porosité capillaire pour le ciment grossier à différents rapports E/C.

3.7.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure a été effectuée sur des échantillons aux âges d'hydratation suivants : 0.5, 1, 2, 3, 7 et 10 j. Chaque mesure est répétée au moins deux fois : la variation maximale trouvée entre la porosité totale est inférieure à 3%. La Figure 3.32 et la Figure 3.33 présentent la distribution cumulative des pores ($E/C=0.42$) pour le ciment fin et grossier respectivement. Comme attendue, cette distribution diminue avec l'avancement de l'hydratation ainsi qu'avec l'augmentation de la finesse du ciment. En effet, la structure des pores de la matrice cimentaire devient de plus en plus fine avec l'âge et la finesse (Cui [2001], Winslow [1970]). Ceci se traduit par une diminution de l'humidité relative, ce qui est en accord avec les résultats trouvés au §4.3.1.1.

La Figure 3.34 montre l'influence du rapport E/C sur l'évolution de la porosité capillaire. Pour un même volume de vide capillaire et pour un âge donné, le rayon maximum des pores rempli d'eau est beaucoup plus petit pour un rapport $E/C = 0.30$ que pour un rapport égal à 0.42. La porosité devient alors plus fine. Ainsi, on constate une décroissance de la taille du pore « critique » avec l'avancement de l'hydratation et avec la diminution du rapport E/C . Cette taille « critique » ou seuil, est défini par Winslow et Diamond [1970] comme étant le diamètre de pore à partir duquel on remarque une variation importante dans le processus d'introduction de mercure. Un rapport E/C élevé produit un diamètre seuil plus important. Avec l'avancement de l'hydratation, l'espace inter granulaire diminue par le remplissage des hydrates, ce qui induit un diamètre « seuil » plus petit.

On constate un changement de l'allure des courbes avec l'âge et la variation du rapport E/C . En effet, lorsque le temps hydratation augmente ou le rapport E/C diminue, ces courbes présentent 2 pentes différentes. Afin d'avoir plus d'informations sur ce comportement, la dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction des diamètres des pores est présentée dans les Figure 3.35, Figure 3.36, Figure 3.37, Figure 3.38, Figure 3.39 et Figure 3.40 .

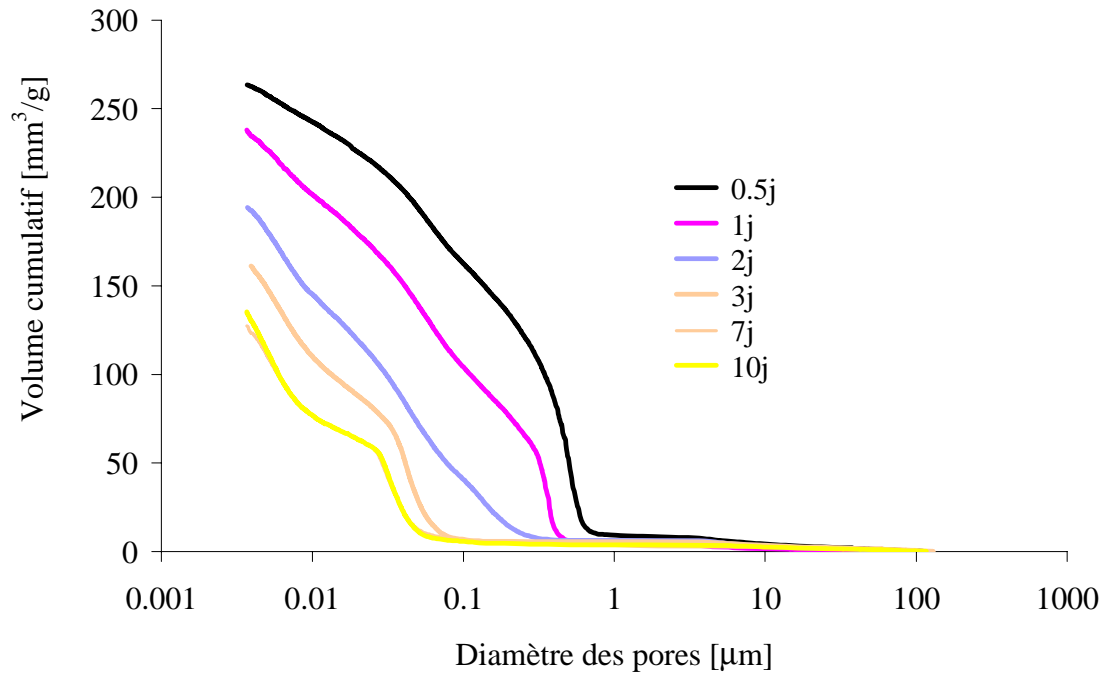


Figure 3.32 : Distribution cumulative des pores, ciment fin ($E/C = 0.42$).

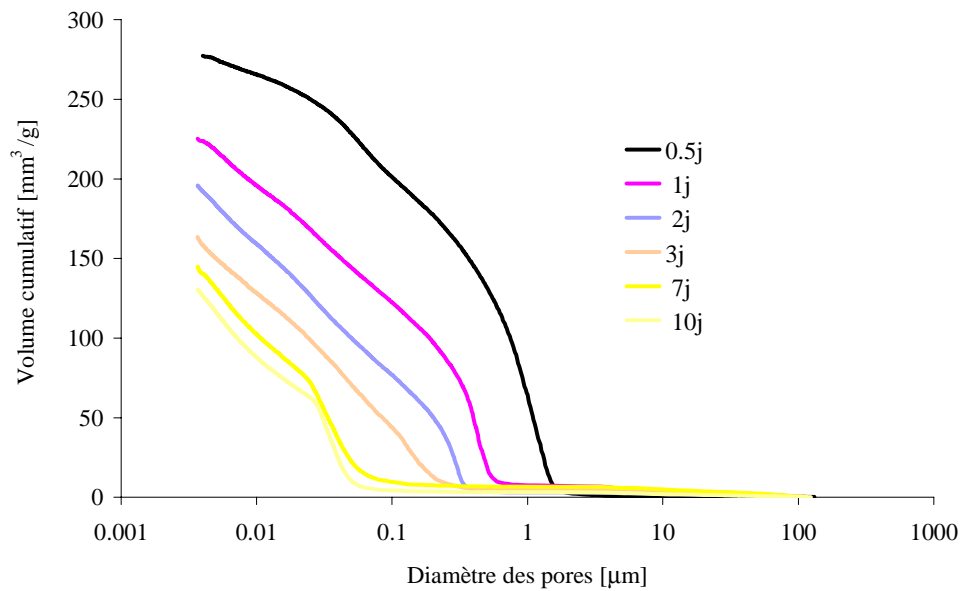


Figure 3.33 : Distribution cumulative des pores, ciment grossier ($E/C = 0.42$).

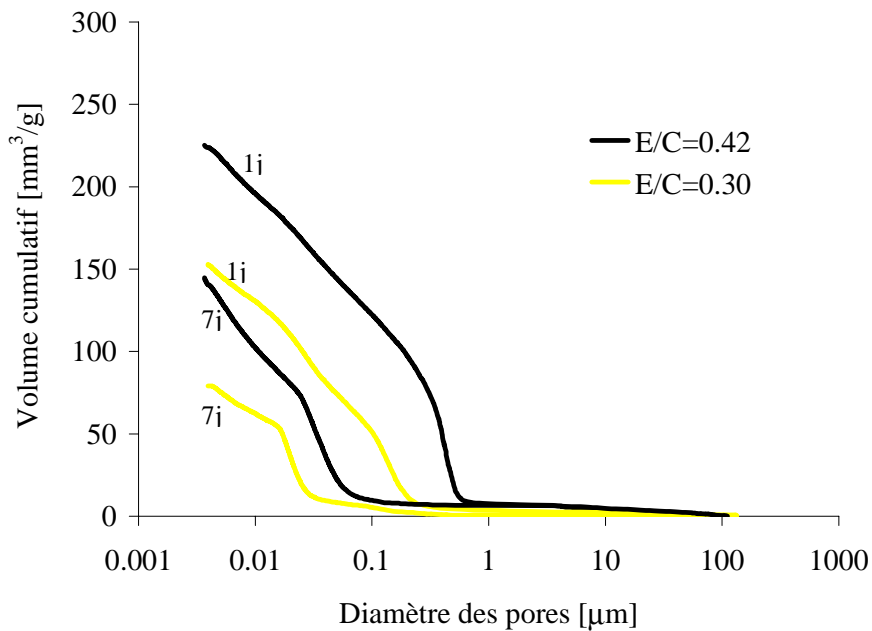


Figure 3.34 : Effet du rapport E/C sur la distribution cumulative des pores, ciment grossier.

Au jeune âge, on remarque la présence de 2 pics pour les différents rapports E/C ainsi que pour les 2 types de ciments étudiés. L'attribution du troisième pic qui apparaît pour les zones des pores de diamètre inférieur à $0.01 \mu\text{m}$ n'est pas encore définie dans la littérature, (C-S-H, endommagement). Nous ne le prendrons pas en compte dans cette étude.

Une répartition bimodale de la porosité au sein des pâtes de ciment est donc présente. Avec l'avancement de l'hydratation le premier pic correspond aux gros pores diminue avec le temps d'hydratation jusqu'à sa disparition. En fonction de la finesse de ciment, la taille des pores correspondant à ce pic se situe entre $0.58 \mu\text{m}$ et $0.04 \mu\text{m}$ pour le ciment fin et 0.7 à $0.04 \mu\text{m}$ pour le ciment grossier. La disparition de ce pic dépend du rapport E/C ainsi que de la finesse. La diminution de E/C favorise la disparition de ce pic, à 3 jours on l'observe encore pour E/C = 0.42 mais pas pour E/C = 0.30 dans le cas du ciment grossier.

	E/C =0.30	E/C =0.36	E/C =0.42
fin	1j	2j	3j
grossier	2j	Entre 3 et 7 jours	Entre 3 et 7 jours

Tableau 3.6 : Disparition du 1^{er} pic pour les deux ciments et pour les différents rapports E/C.

Avec la disparition de ce premier pic, l'intensité du deuxième pic correspondant à des pores de diamètres plus petits augmente. En effet avec l'avancement de l'hydratation et le remplissage de l'espace poreux par les produits d'hydratation, la taille des pores connectés au sein du matériau diminue. Une répartition monodale de la porosité au sein des pâtes de ciment caractérise donc la porosité à un âge plus avancé et les pâtes de ciment apparaissent donc comme un matériau plus homogène à cette échelle. Ce deuxième pic présente une intensité beaucoup plus grande avec l'avancement du processus d'hydratation. Le volume poreux correspondant à ce pic augmente avec l'âge jusqu'à une valeur limite et après une diminution de la porosité est constatée. Cette diminution dépend du rapport E/C, elle vient plutôt avec la diminution du rapport E/C. Le second pic est peu affecté par le rapport E/C ainsi que par la finesse et il est situé entre 0.03 et 0.02 μm (diamètre). Ce type de pores est une caractéristique intrinsèque des hydrates formés et influence peu la perméabilité de la pâte de ciment.

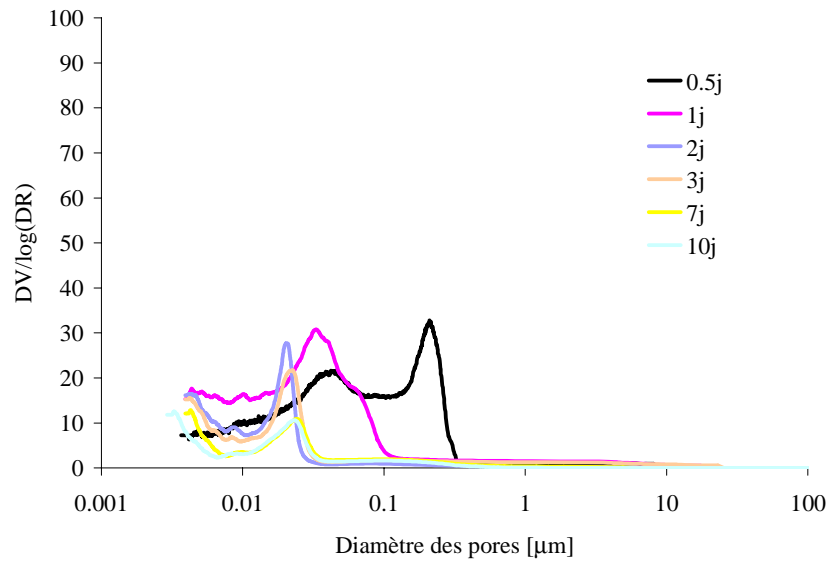


Figure 3.35: La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment fin avec $E/C = 0.30$.

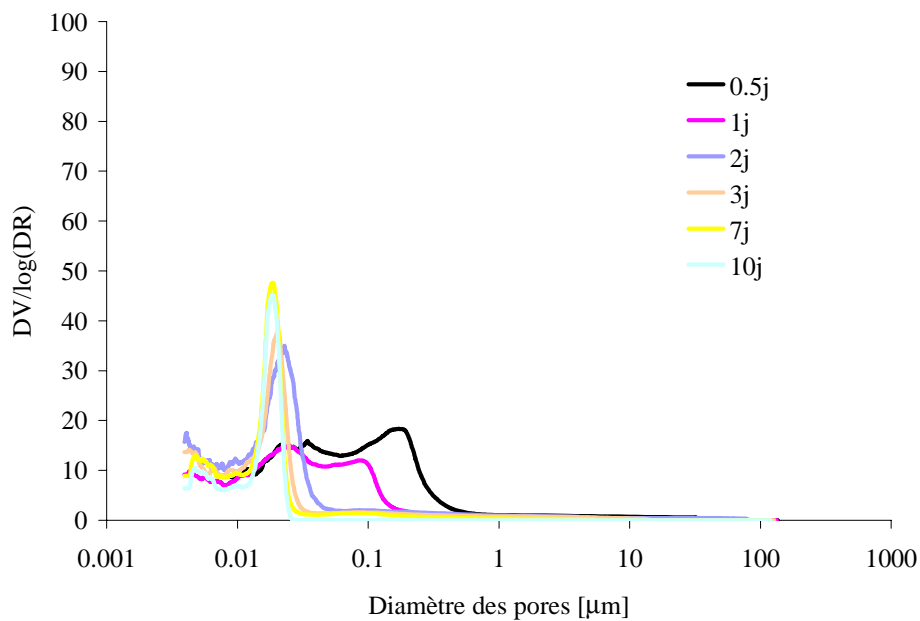


Figure 3.36 : La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment grossier avec $E/C = 0.30$.

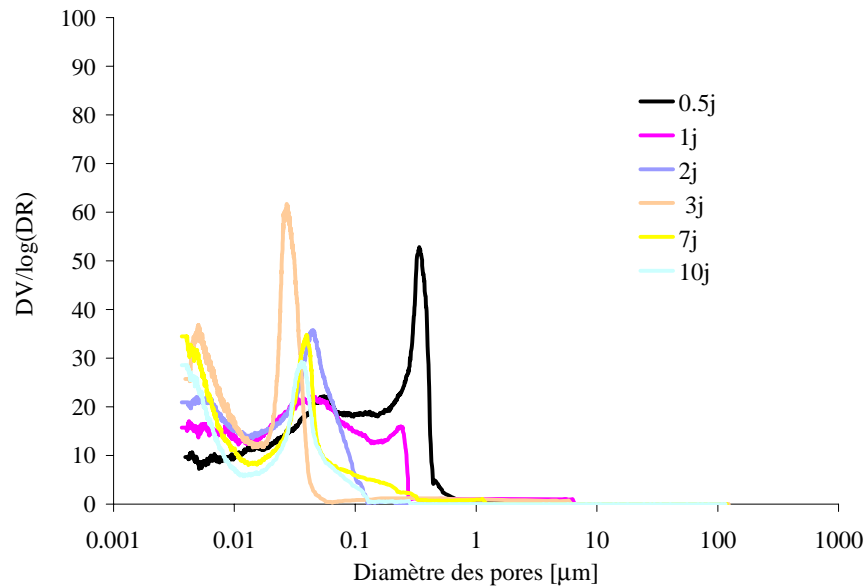


Figure 3.37 : La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment fin avec $E/C = 0.36$.

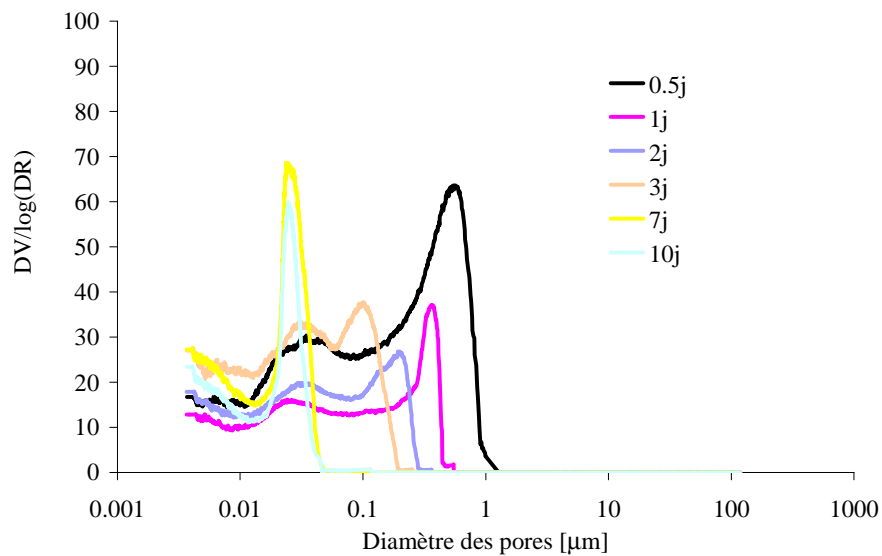


Figure 3.38 : La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment grossier avec $E/C = 0.36$.

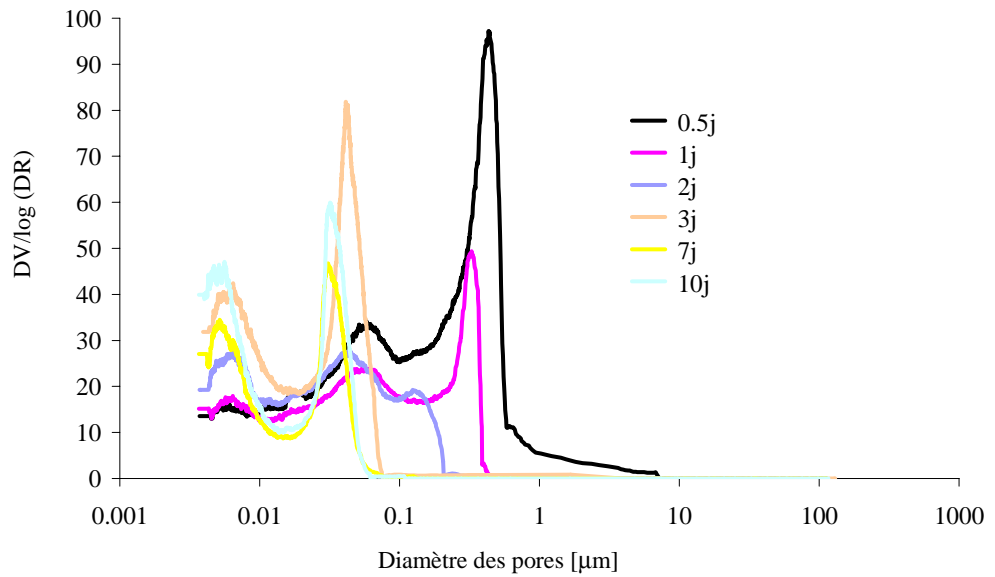


Figure 3.39 : La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment fin avec $E/C=0.42$.

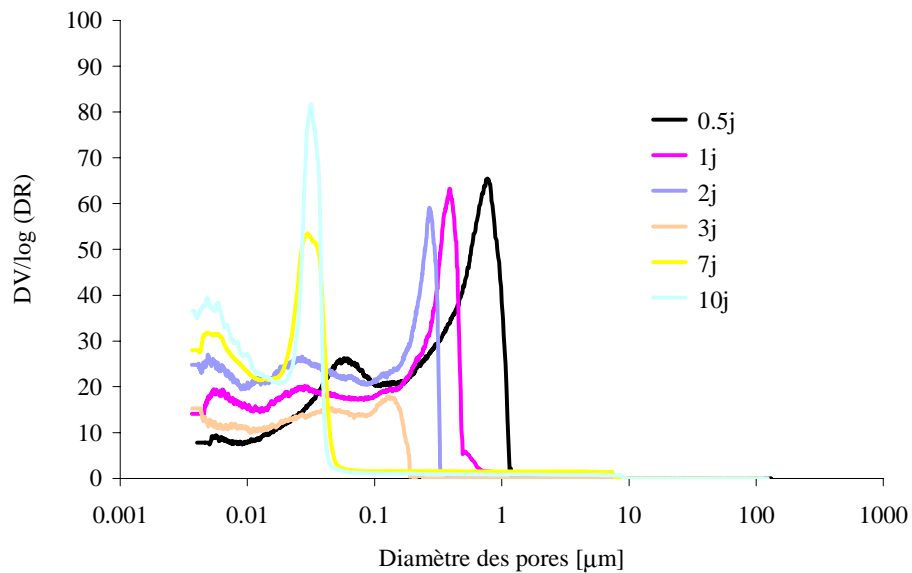


Figure 3.40 : La dérivée du volume d'intrusion de mercure en fonction du diamètre des pores pour le ciment grossier avec $E/C =0.42$

3.7.2.1 Caractérisation de la porosité totale par intrusion de mercure

La porosité totale est une fonction décroissante du rapport E/C et du degré ou du temps d'hydratation. La décroissance est plus prononcée dans les 3 premiers jours pour les deux finesses et pour les différents rapports E/C (Figure 3.41 et Figure 3.42). Elle baisse, par exemple, dans le cas du ciment fin de 40% à 26% entre 0.5 et 3 jours pour $E/C = 0.42$. Cette évolution est attribuée à la variation rapide de l'avancement des réactions chimiques entre ces deux échéances. Nous avons vu dans le paragraphe 3.5.4 que le degré d'hydratation passe de 0 à 60 % ; ce qui conduit à un développement rapide de la microstructure, d'où à une diminution rapide de la porosité totale au sein de l'échantillon. Concernant l'effet de la finesse, on constate une différence, pour la même valeur de E/C, entre les porosités totales. L'écart est plus accentué au jeune âge qu'à long terme.

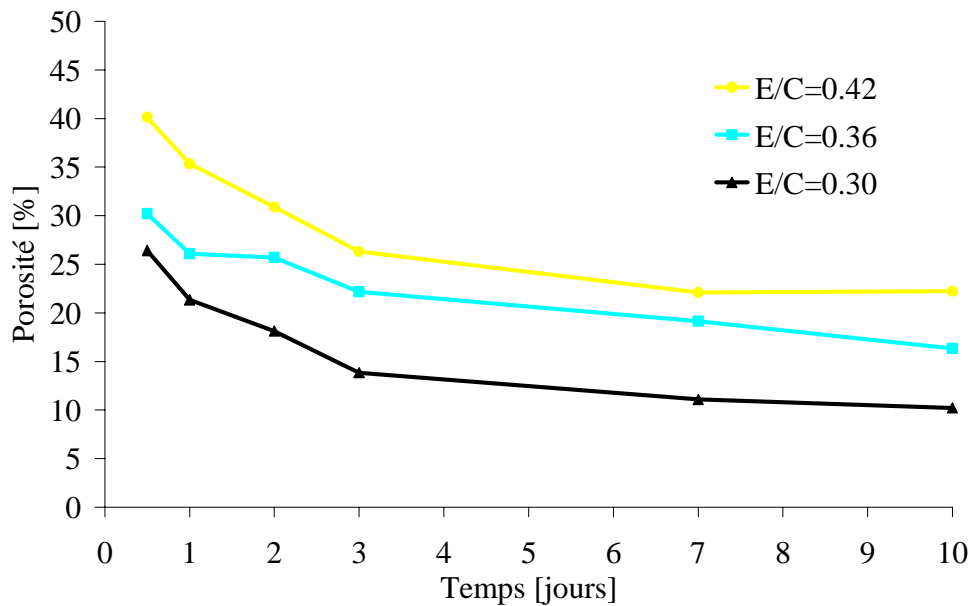


Figure 3.41 : Porosité totale, ciment fin.

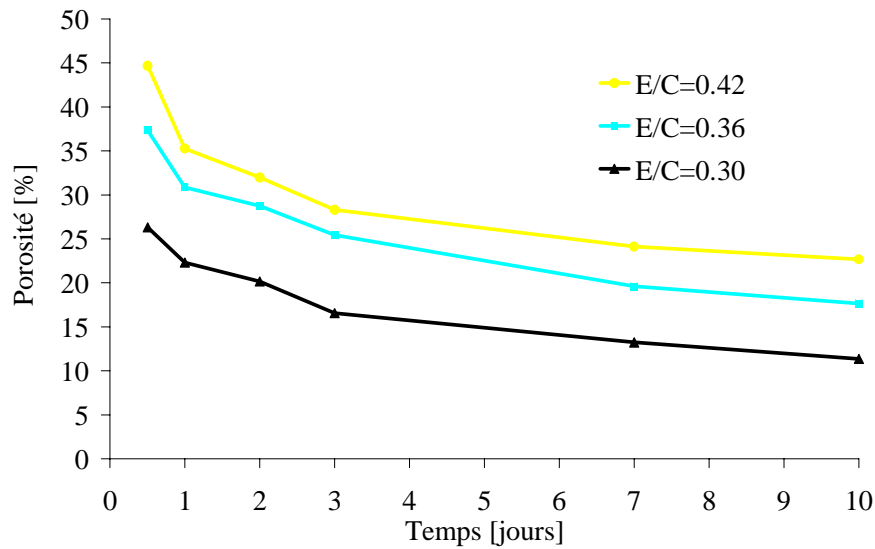


Figure 3.42 : Porosité totale, ciment grossier.

3.7.3 Comparaison entre porosité calculé par MEB et par PIM

La Figure 3.43 et la Figure 3.44 présentent, respectivement, la porosité calculée par l'analyse des images/MEB et par le PIM en fonction de la porosité théorique. Cette dernière est définie par la relation suivante :

$$\Phi_{théorique} = 1 - \alpha f_{C_3S} - \alpha f_{C_3S} \times 1.54 - \alpha f_{C_3S} \times 0.596 - f_{C_3A} \times 7.952 \quad \text{Eq.3. 4}$$

Avec α est le degré d'hydratation du ciment déterminé par MEB et f_i la fraction volumique des phases.

Ces résultats montrent clairement que la MEB sous-estime, en général, la valeur de la fraction de la phase poreuse. Ceci est dû au fait que la microscopie électronique à balayage permet seulement l'investigation des pores capillaires ayant un rayon supérieur à la taille du pixel utilisé pour l'analyse des images, seuls les pores ayant un rayon supérieur à $0.375 \mu\text{m}$ sont pris en compte. Par contre, la prosimètre au mercure tend plutôt à surestimer, dans la plupart des cas, la porosité. Ceci est dû probablement, à l'endommagement créé lors de l'application de la pression de mercure.

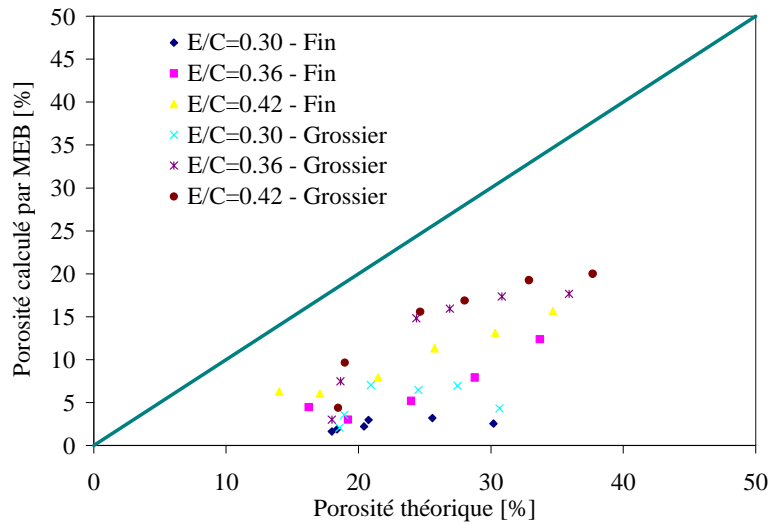


Figure 3.43 : Porosité capillaire calculé par MEB en fonction de la porosité théorique.

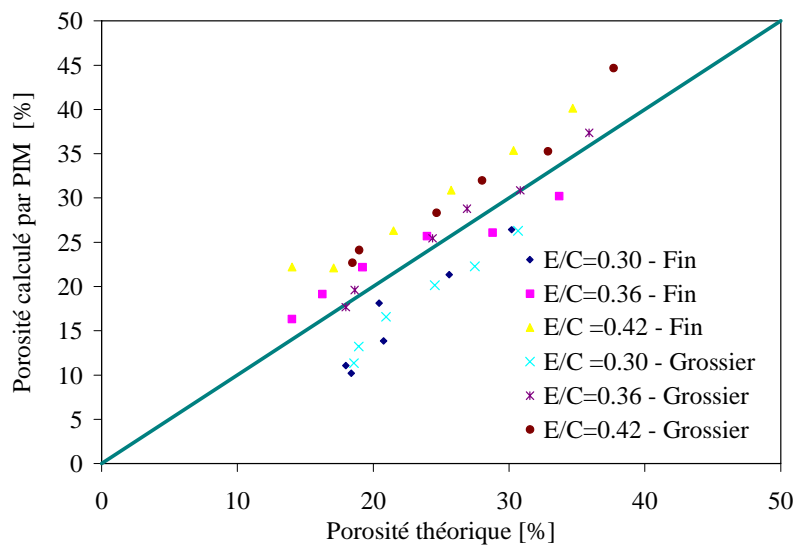


Figure 3.44 : Porosité capillaire calculé par PIM en fonction de la porosité théorique.

3.8 Conclusions

Parmi les principaux enseignements qui découlent de ce chapitre, consacré à la caractérisation de la microstructure de pâtes de ciments sous conditions endogènes, on peut en déduire les points suivants :

- Le rapport E/C n'a pas d'effet significatif sur le retrait chimique.
- La mesure du retrait chimique peut être utilisée pour estimer la densité des C-S-H.
- La porosité effective se situe quelque part entre celle donnée par le MEB et celle obtenue par PIM.
- En conditions scellées, les pâtes de faibles rapports E/C ont tendance à développer une microstructure hétérogène composée de zones de densités différentes, synonyme de degrés d'hydratation différents.

Références

- [1] Arandigoyen, M. and Alvarez J.I., [2006] ' Blended pastes of cement and lime : Pore structure and capillary porosity. *Applied Surface Science*. 252 (23): p. 8077-8085.
- [2] Baroghel-Bouny V., [1994], 'Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthodes, analyses, interprétations', Laboratoire centrale des ponts et chaussées.
- [3] Bentz D.P., Jensen O.M., Hansen K.K., Olesen J.F., H.Stang and C.J.Haecker, [2001], 'Influence of cement particle size distribution on early age autogenous strain and stresses in cement based materials' *Journal of the American Ceramic Society* 84 pp. 129–135.
- [4] Buil M., [1979], 'Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante ', Rapport de recherche LCPC, N°92.
- [5] Buil M., [1990], 'Comportement physicochimique du système ciment-fumées de silice', *Anales de l'ITBTP*, N°483, série béton 271.
- [6] Cui L., Gahyadi J. H. [2001], ' Permeability and pore structure of OPC paste', *Cement and Concrete research*, Vol.34, pp. 277-282.
- [7] Gallé C. ,[2001], 'Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry – a comparative study between oven-, Vacuum-, and freeze drying ', *Cement and Concrete research*, Vol.31, No.10, pp. 1467-1477
- [8] Geiker M., [1983], 'Studies of Portland cement hydration by Measurements of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion Model', Institute of Mineral Industry Technical University of Denmark.
- [9] Hamlin M., Jennings, [2000], 'A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste'. *Cement and Concrete Research* 30 pp. 101-116.
- [10] Jensen O.M., [2000], 'Influence of cement composition on autogenous deformation and change of the relative humidity'. *Actes du congrès RILEM Shrinkage 2000*. Ed. par: Baroghel-Bouny, V. et Aïtcin, P.-C., Paris : RILEM p.143-153.
- [11] Mounanga P., Khelidj A., Loukili A, Barogel-Bouny V., [2004], 'Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach'. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 255-265.
- [12] Odler, I. [1998], 'Hydration, setting and hardening of Portland cement', *LEA's chemistry of cement and concrete*.
- [13] Scrivener K.L., [1989] , 'The microstructure of concrete', in: J.P. Skalny (Ed.), *Materials Science of Concrete I*, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1989, pp. 127-161.

[14] Tazawa E.I., Miyazawa S., [1995], 'Influence of cement and admixture on autogenous shrinkage of cement paste'. Cement and Concrete Research vol. 25, n°2, p. 281-287.

[15] Thomas M.D.A, [1989], 'The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste ', Advances in Cement research, Vol.2, No.5, pp. 29-34.

[16] Van breguel K., [1991], 'Simulation of hydration and formation of structures in hardening cement-based materials'. Thèse de Doctorat, Delft University of Technology.

[17] Winslow D.N., Diamond S., [1970], 'A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement', Journal of Maerials, Vol.5, No.3,pp. 564-585.

[18] Young J.F., Hansen W., [1987], 'Volume relationships for C-S-H formation based on hydration stoichiometries'. Mater Res. Soc. Symp Proc 85 pp. 313-322.

Chapitre 4 Evolution des propriétés mécaniques et des déformations endogènes

4.1 Introduction

Les propriétés mécaniques de la pâte de ciment à différents rapports E/C et à différentes finesses sont présentées dans ce chapitre. L'humidité relative ainsi que les déformations endogènes ont été mesurées. L'objectif de ces investigations est de déterminer les propriétés mécaniques ainsi que les déformations endogènes de la pâte de ciment en fonction des différents rapports E/C et des différentes finesses et de générer ainsi des résultats en vue de la validation de la modélisation détaillée dans le chapitre 5.

4.2 Evolution des modules élastiques

4.2.1 Technique de mesure

La méthode par ultrasons est utilisée pour la caractérisation des propriétés mécaniques. Cette technique permet à travers la propagation des ondes acoustiques longitudinales et transversales d'étudier le développement des propriétés mécaniques d'un matériau au cours du temps. Un système ASA [Boumiz 1995] pour la génération et la détection des impulsions, ainsi que le traitement des signaux transmis dans l'échantillon a été utilisé (Figure 4.1). Il comporte un générateur d'impulsions, une cellule de mesure et un ordinateur pour l'acquisition des données. La présentation de la méthode opératoire de la technique ainsi que le principe de la méthode sont présentés en annexe D.



Figure 4.1 : Système utilisé pour la détermination des propriétés élastiques.

4.2.2 Détermination des propriétés mécaniques

La Figure 4.2 présente l'évolution des vitesses des ondes longitudinales et transversales pour le ciment grossier à $E/C = 0.36$. On remarque qu'au début de la mesure, la vitesse longitudinale vaut 1500 m/s, ce qui correspond à la vitesse de propagation dans l'eau. Ceci montre que le matériau se trouve plutôt dans l'état liquide. On assiste à une croissance rapide- synonyme d'une accélération du durcissement du matériau- de deux vitesses d'ondes dans les premiers 20 heures, ensuite à une décélération. Dans le cas de l'onde de cisaillement, le premier signal est mesuré autour de 4 heures. Ce qui correspondant environ au temps de prise mesuré par la méthode de Vicat.

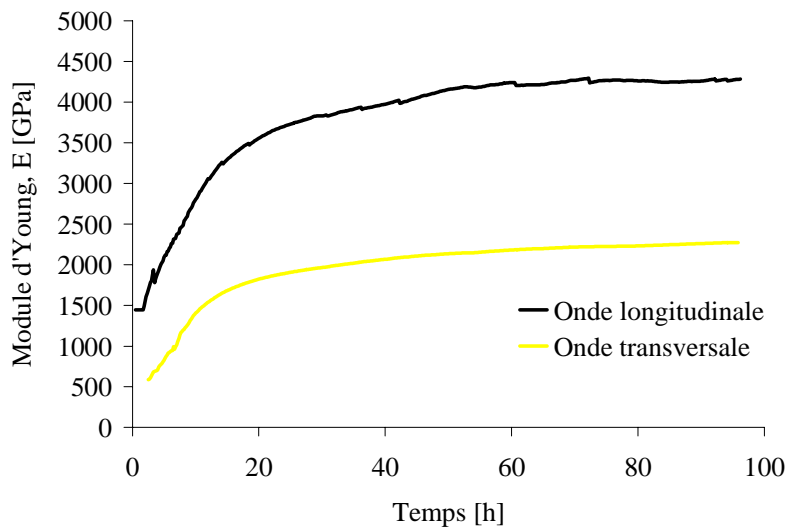


Figure 4.2: Evolution des vitesses transversale et longitudinale pour le ciment grossier ($E/C = 0.36$).

4.2.2.1 Reproductibilité des mesures :

La détermination du module d'élasticité est répétée sur trois gâchées différentes pour le même ciment grossier et le même rapport E/C . Les résultats sont illustrés sur la Figure 4.3 qui montre une bonne reproductibilité de l'essai.

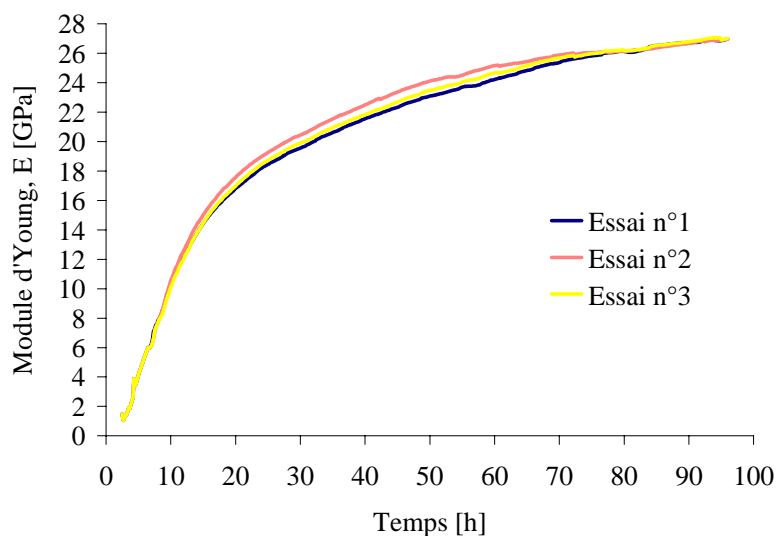


Figure 4.3 : Reproductibilité du module d'Young, ciment grossier, $E/C = 0.36$.

4.2.2.2 Mesure de la température

La variation de la température au sein de nos échantillons est mesurée tout au long de l'essai, On remarque une variation maximale de 9°C dans tous nos échantillons. Un exemple de mesure de la température est présenté dans la Figure 4.4, le maximum de la température mesuré est aux alentours de 6h. Ce pic de température correspond au maximum du flux de chaleur détecté par la calorimétrie isotherme.

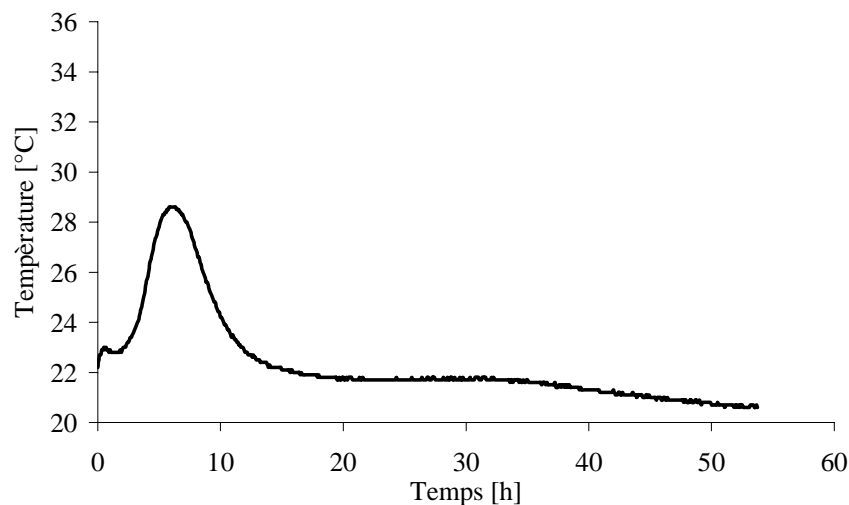


Figure 4.4 : Evolution de la température au sein de l'échantillon, ciment fin , E/C = 0.30

4.2.2.3 Evolution des propriétés mécaniques

La Figure 4.5 et la Figure 4.6 présentent l'évolution du module d'Young pour le ciment fin et le ciment grossier respectivement. Une augmentation du module d'Young est constatée avec la diminution du rapport E/C. Après 4 jours, le module atteint la valeur de 29 GPa pour E/C = 0.30 contre 25 GPa pour E/C = 0.42 pour le ciment grossier. On constate aussi qu'une augmentation de la finesse du ciment favorise un développement plus rapide du module d'élasticité. Les allures de toutes ces courbes montrent une augmentation très forte aux jeunes âges et une évolution plus lente à un âge plus avancé lorsque l'hydratation de la pâte ralentit. Il semble aussi que le rapport E/C a plus d'effet sur le ciment fin que le ciment grossier.

La Figure 4.7 et la Figure 4.8 présentent l'évolution en fonction du temps du coefficient de Poisson. La valeur de ce dernier évolue entre une valeur proche de 0.5, qui correspond à celle

d'un liquide incompressible (l'eau), et entre 0.25, valeur plus proche de la valeur habituelle des matériaux cimentaires.

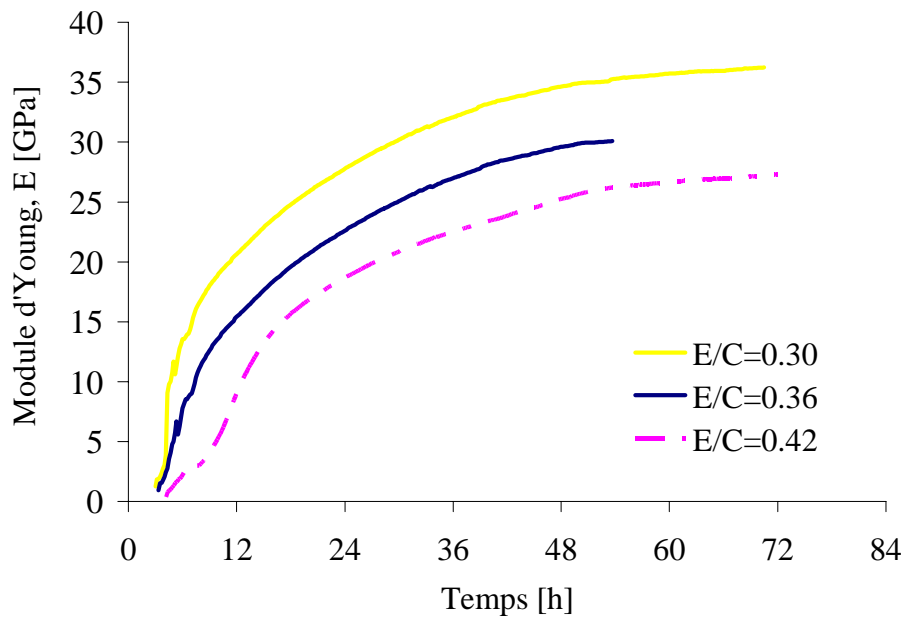


Figure 4.5: Module d'Young, ciment fin.

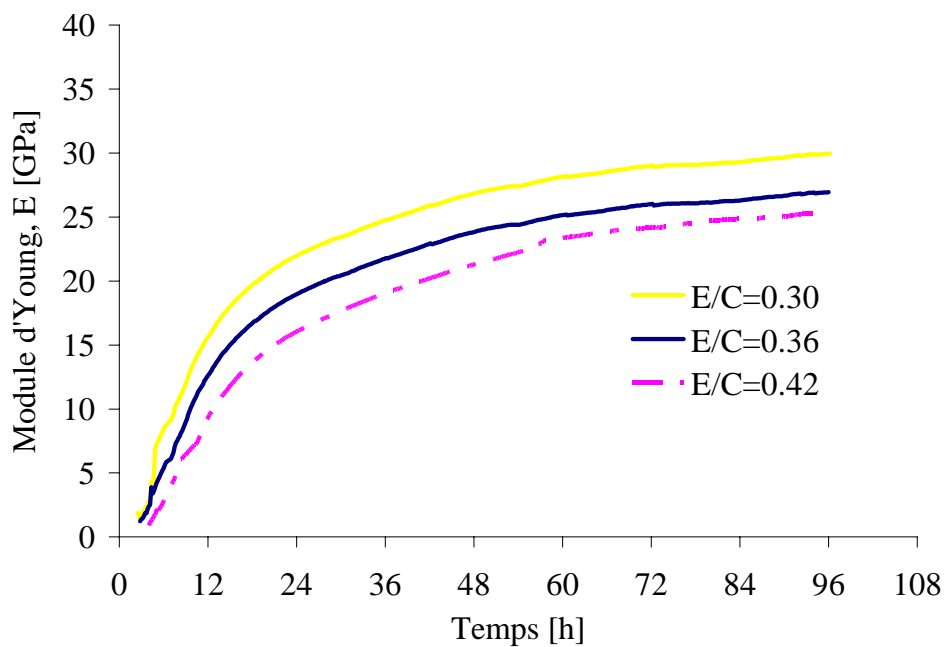


Figure 4.6 : Module d'Young, ciment grossier.

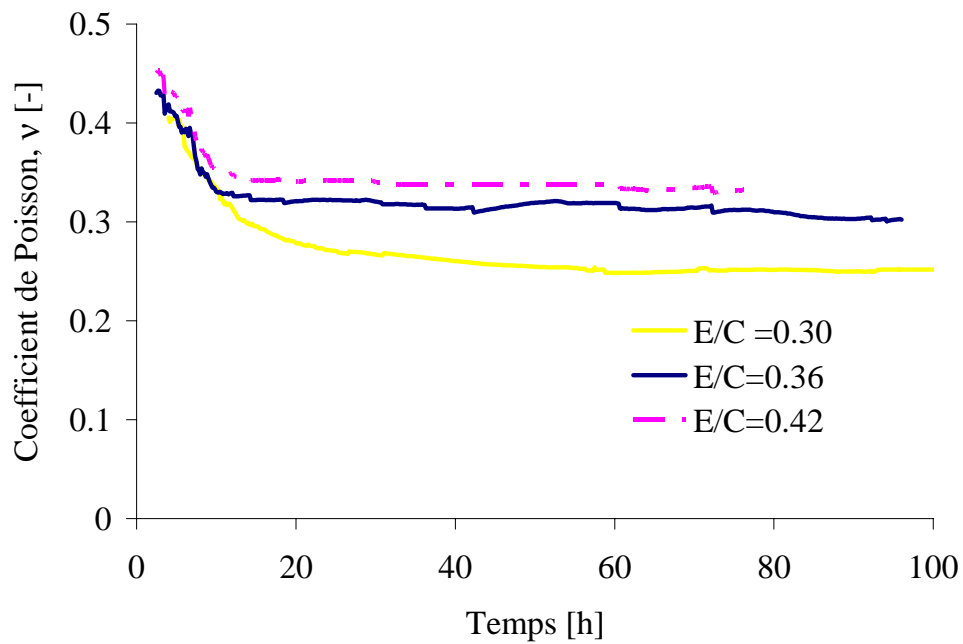


Figure 4.7 : Evolution du coefficient de Poisson, ciment fin.

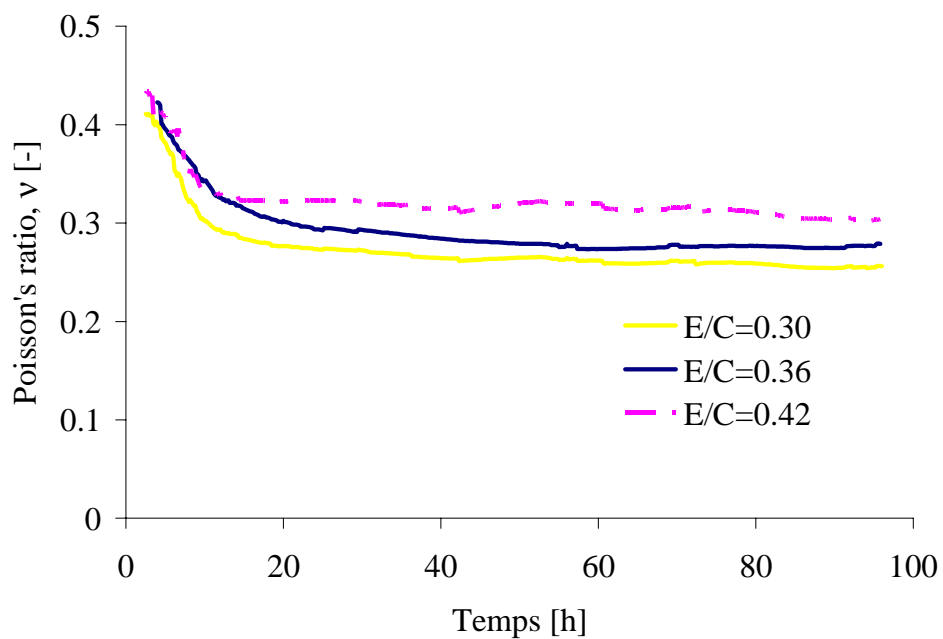


Figure 4.8 : Evolution du coefficient de Poisson, ciment grossier.

4.3 Déformations et humidité endogènes

4.3.1 Mesure de l'humidité relative interne

L'humidité relative endogène a été mesurée par une station Rotronic HygroPalm (Figure 4.9) équipée d'une sonde d'AW-DIO qui permet la mesure des variations d'humidité et de température (Figure 4.9). L'erreur de mesure maximum de la sonde est inférieure à 0.5 %. L'essai est réalisé en moulant 10g de pâte dans une cuvette thermo-statiquement contrôlée à une température maintenue à $20.25 \pm 0.25^\circ\text{C}$. L'humidité relative et la température dans les échantillons sont mesurées toutes les 5 minutes.

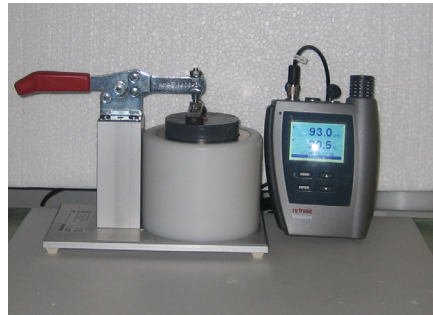


Figure 4.9 : Dispositif expérimental pour le suivi de l'humidité relative.

La Figure 4.10 montre la sensibilité de l'appareillage à la température de la pièce. En effet, cette dernière induit des fluctuations de la température mesurée à l'intérieur de la cellule, ce qui engendre une perturbation dans la mesure de l'humidité relative interne. Cette grande sensibilité de la mesure de l'humidité relative avait été également observée par Boivin [2001]. Une faible fluctuation de la température engendre une très grande variation dans la mesure de l'humidité relative. Une augmentation de la température engendre aussi une augmentation dans la variation de l'humidité relative interne [Jensen 1999]. Pour minimiser les effets de ces fluctuations de température extérieure sur la mesure, nous avons placé la cellule hygroscopique dans une boîte de polystyrène expansé, utilisé comme système isolant. La température, dans l'espace gazeux se trouvant au dessus de l'échantillon, est devenue ainsi plus stable, d'où la mesure beaucoup plus stable de l'humidité relative interne (Figure 4.11).

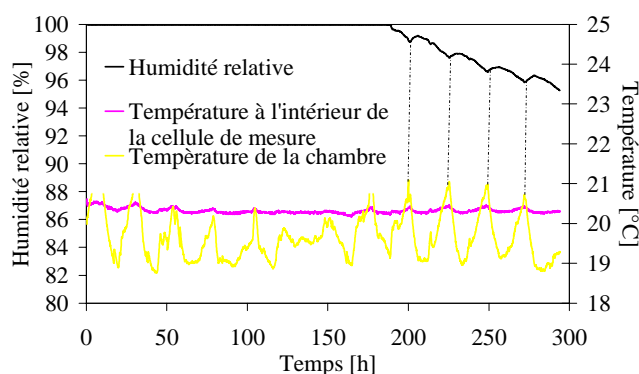


Figure 4.10 : Effet de la température extérieure sur la température et l'humidité relative internes. (ciment grossier, E/C = 0.42)

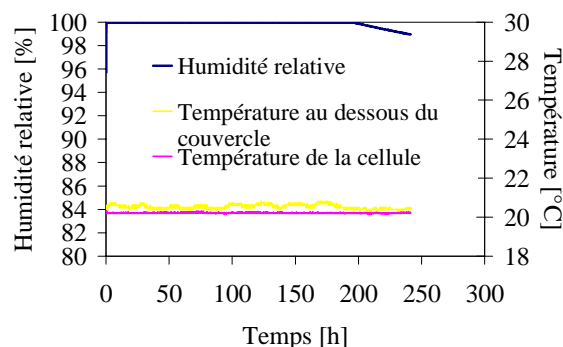


Figure 4.11 : Effet du système isolant sur la température et l'humidité relative internes. (ciment grossier, E/C = 0.42)

4.3.1.1 Evolution de l'humidité relative endogène

La Figure 4.12 présente l'évolution de l'humidité relative endogène pour les deux ciments et pour les différents rapports E/C. Le temps de dé-saturation (l'échéance à laquelle l'humidité relative mesurée est inférieure à 100%) est d'autant plus court que le rapport E/C est plus faible, et que la finesse est plus grande.

Aussi, La cinétique d'auto-dessiccation (pente de la courbe) est donc d'autant plus rapide que le rapport E/C est plus faible. En effet, l'humidité relative atteint, au bout de dix jours dans le cas du ciment fin, 93.82% pour E/C = 0.30 contre 96.82 % pour E/C = 0.42. Ces tendances ont été rapportées aussi par Sellevold [1994], Baroghel [1994] et Jaouadi [2007], qui ont mis en évidence la diminution de l'HR avec la diminution du rapport E/C utilisé. L'effet de la finesse de la pâte de ciment s'exprime clairement sur la forme des courbes obtenues. En effet, dans le cas du ciment fin, les courbes sont très raides au début mais elles ont tendance à se stabiliser rapidement au bout de quelques jours, qui correspond à un arrêt presque de l'hydratation. Cette stabilisation de l'autodessiccation est synonyme d'un quasi-arrêt de l'hydratation par manque d'eau.

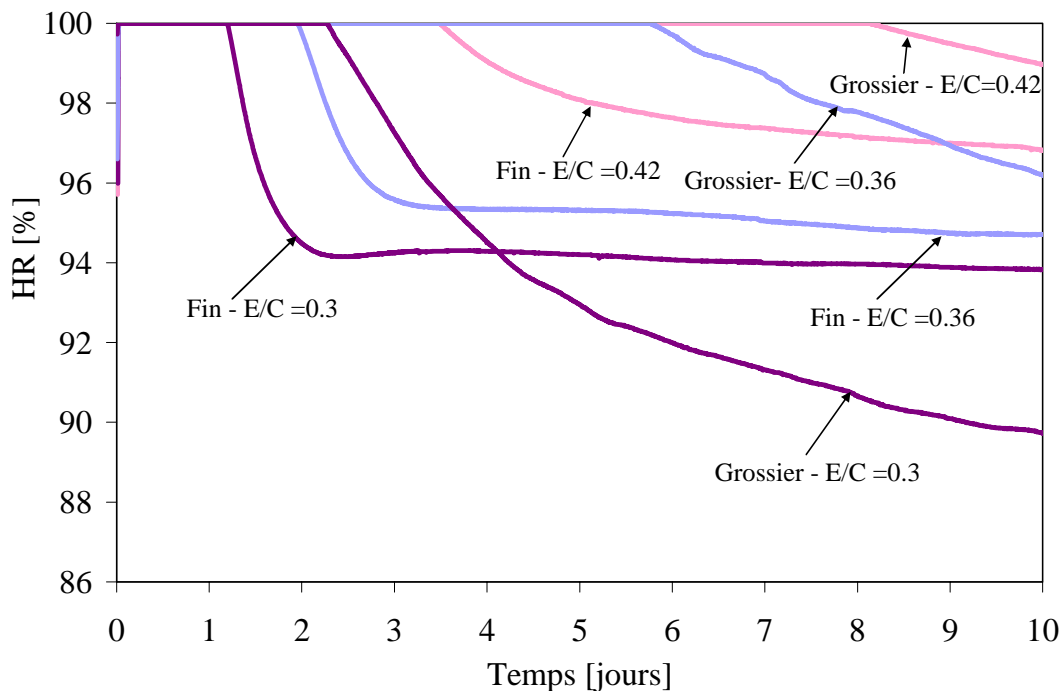


Figure 4.12 : Evolution de l'Humidité relative pour les différents types de ciment et pour les différents rapports E/C.

4.3.2 Mesure du retrait endogène

4.3.2.1 Mesure linéique

a) Dispositif et protocole de mesure

Un dispositif basé sur le travail de Jensen [1995] a été conçu pour la mesure des déformations linéiques (Figure 4.13). Le principe repose sur le coulage de la pâte de ciment dans un moule plissé très souple. Au cours de l'essai, une attention particulière est faite au coulage, qui se fait sous vibration, afin d'éviter la formation des bulles d'air. Pour chaque mesure, trois échantillons sont préparés en même temps. Le moule a comme longueur 320mm, et comme diamètre 22 mm. Les trois échantillons sont immergés dans un bac d'eau maintenu à température constante de 20°C à l'aide d'un bain thermostaté. Chaque échantillon est supporté par deux barres en acier inox polies afin de diminuer le frottement entre le moule et les tiges. La déformation est mesurée à l'aide des deux palpeurs axiaux Tesa GT 22 DC.

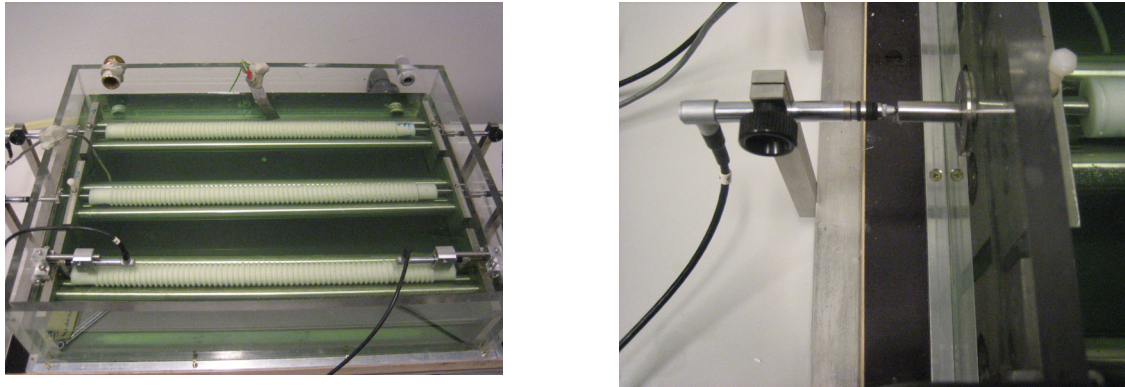


Figure 4.13 : Dispositif de mesure linéique.

b) Répétabilité des mesures

La Figure 4.14 présente les trois courbes issues des mesures linéiques réalisées, en même temps sur trois éprouvettes appartenant à la même gâchée. Le faisceau de courbes obtenues est large, l'écart maximum entre ces courbes est de $900 \mu\text{m}/\text{m}$. On remarque que la variabilité est importante sur les déformations avant le pic qui correspondent approximativement au début de la prise. Cependant, en prenant pour origine le temps de prise déterminé par le test Vicat, on améliore grandement la reproductibilité des mesures (Figure 4.15). La différence maximale entre les trois courbes est ainsi réduite à $131 \mu\text{m}/\text{m}$. La mauvaise reproductibilité des mesures avant la prise est probablement due à l'inadaptation de la méthode linéique aux mesures à très jeune âge. En effet à cet âge, l'ancrage entre le dilatomètre et la pâte reste difficile à assurer. Cet artefact a été également rapporté par Jensen [1995]. Par conséquent dans la suite de ce travail, on prendra dorénavant l'origine des déformations linéique au temps de prise.

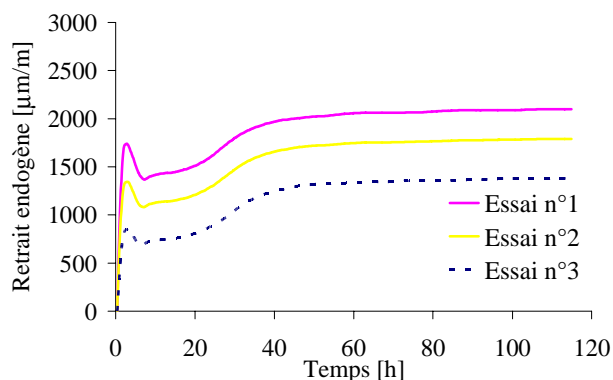


Figure 4.14 : Reproductibilité des mesures de retrait endogène, ciment fin ($E/C = 0.30$).

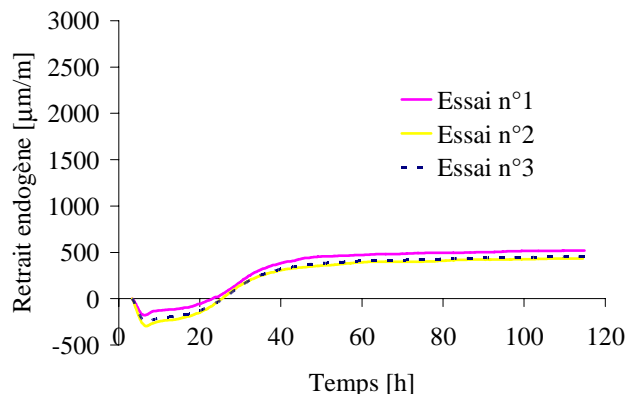


Figure 4.15 : Reproductibilité des mesures de retrait endogène, ciment fin ($E/C = 0.30$). L'origine de la déformation correspond au temps de prise.

c) Mesures du retrait endogène

La mesure du retrait endogène est effectuée pour les deux ciments en faisant varier le rapport E/C . Les résultats sont présentés respectivement dans la Figure 4.16 et la Figure 4.17 pour le ciment fin et grossier. Toutes ces courbes de déformations linéiques horizontales présentent une phase de gonflement juste après le début de prise mesuré par le test de Vicat (Tableau 4.1). La durée de ce gonflement dépend du rapport E/C ainsi que de la finesse de ciment. Alors que dans le cas du ciment fin, ce gonflement se poursuit jusqu'à 8 h pour $E/C = 0.36$ et 10 h pour $E/C = 0.42$. Pour le ciment grossier, il se poursuit jusqu'à 36h pour $E/C = 0.36$ et jusqu'à 42h pour $E/C = 0.42$. A la suite de ce gonflement, on observe un plateau qui se poursuit, dans le cas du ciment fin, jusqu'à 26 h pour $E/C = 0.36$ et 41 h pour le $E/C = 0.42$. Cependant, on constate que ce phénomène n'est pas observé dans le cas $E/C = 0.30$. Cette stagnation dure plus longtemps avec l'augmentation du rapport E/C . Par la suite on remarque le commencement du retrait endogène qui apparaît plus accentué avec la diminution du rapport E/C ainsi qu'avec l'augmentation de la finesse du ciment. Ceci est en concordance avec les mesures de l'humidité relative.

Ce gonflement ne peut pas être attribué aux déformations d'origine thermique, puisque on travaille dans des conditions isothermes ; la variation de la température mesurée au sein de

l'échantillon ne dépasse pas le 1°C. Il ne peut pas être attribué aussi à la formation d'ettringite et à la croissance de la portlandite car cette quantité reste presque constante pendant toute la période d'étude (d'après l'analyse Rietveld). La quantité d'ettringite présente dans nos matériaux est aux alentours de 6% pour les différents rapports E/C et les deux finesses étudiées.

D'après ces deux figures, on remarque qu'une augmentation de E/C ainsi qu'une diminution de la finesse favorise une augmentation du gonflement ; ceci renforce l'idée que le gonflement observé dans nos échantillon est du au ressuage.

	E/C = 0.30	E/C = 0.36	E/C = 0.42
Ciment fin	2h.40	3h.05	4h.08
Ciment grossier	3h.13	3h.50	4h.26

Tableau 4.1 : Temps de prise mesuré par le test Vicat.

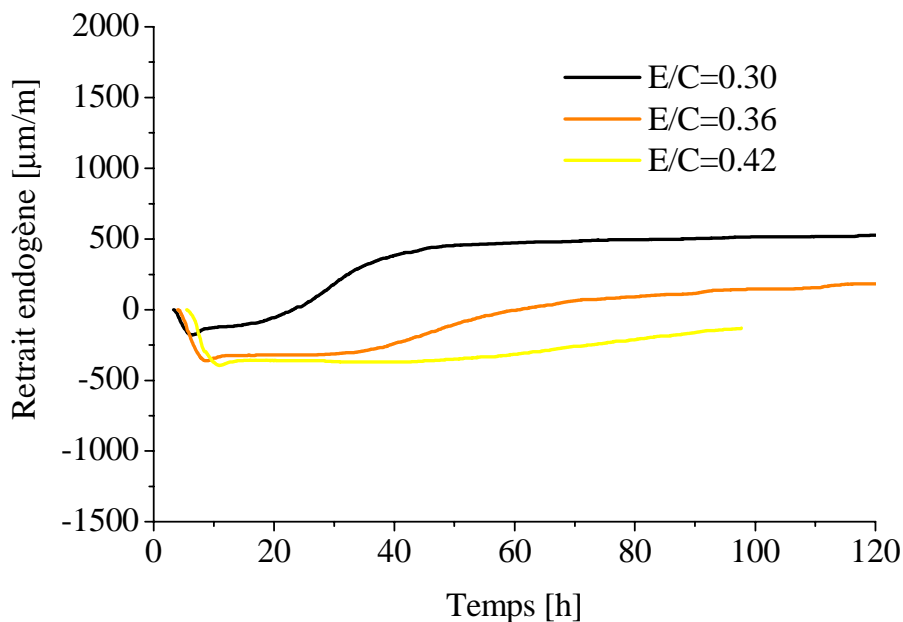


Figure 4.16 : Déformations endogènes pour les différents rapports E/C, ciment fin.

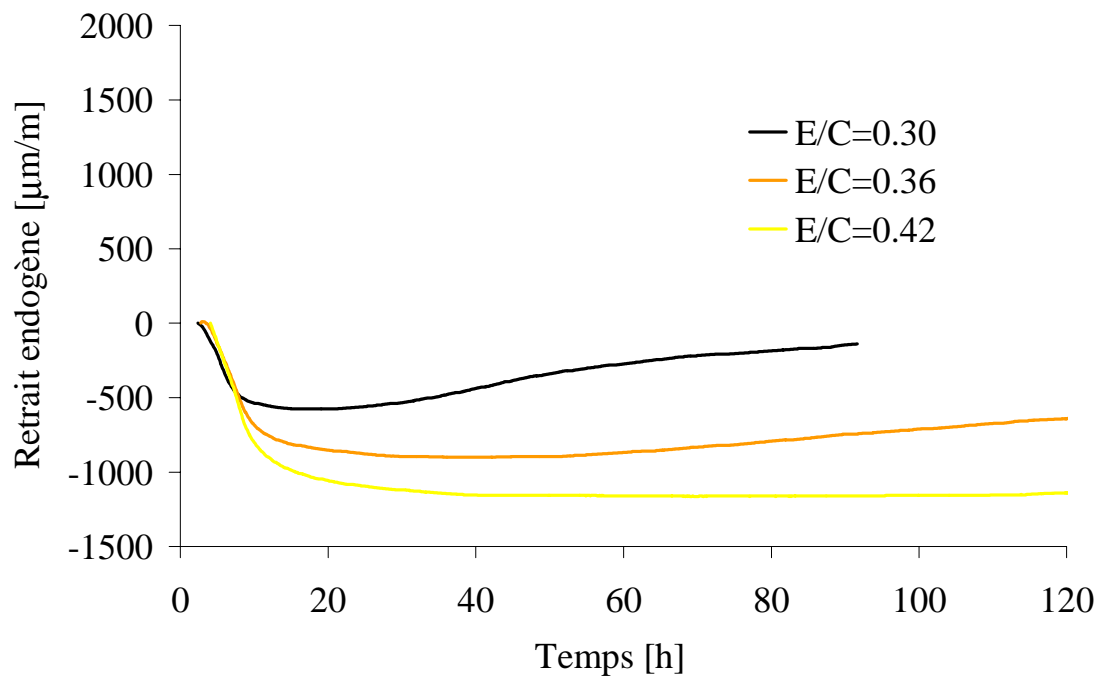


Figure 4.17 : Déformation endogène pour les différents rapports E/C, ciment grossier

A fin de comparer le retrait d'autodessiccation produit dans nos échantillons, on a pris comme origine de déformation la fin de la phase de gonflement. La Figure 4.18 et la Figure 4.19 montre l'augmentation de ce retrait avec la diminution du rapport E/C et l'augmentation de la finesse de ciment.

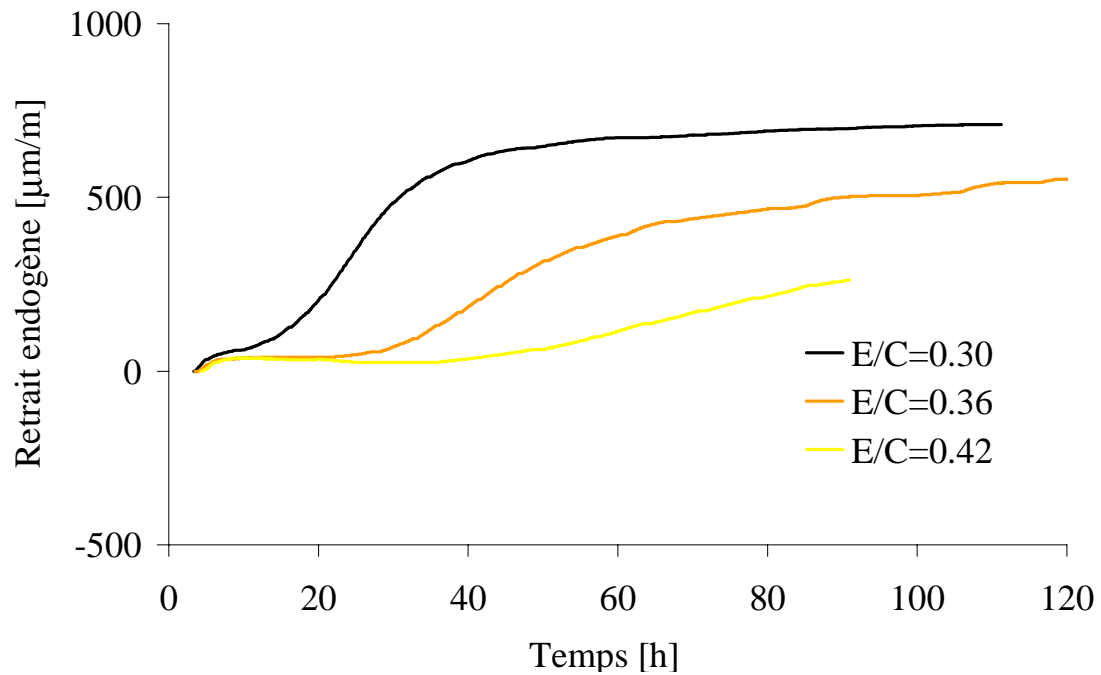


Figure 4.18 : Evolution du Retrait d'autodessiccation, ciment fin.

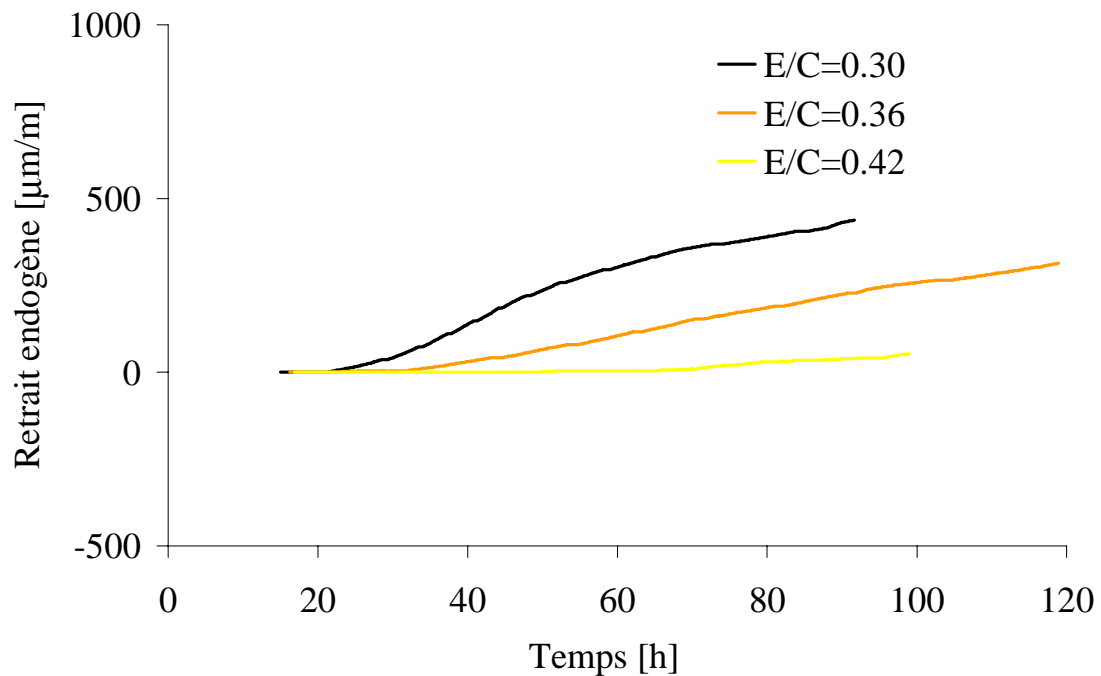


Figure 4.19 : Evolution du retrait d'autodessiccation, ciment grossier.

4.3.2.2 Mesure volumique

a) Effets du liquide d'immersion sur les mesures volumiques

Douglas [2002] a montré à travers des essais fait sur des membranes en Latex, en polyuréthane et en néoprène, qu'elles sont toutes perméables à l'eau. En effet, quand l'eau est absorbée par la membrane, les mesures des déformations volumiques peuvent être affectées de deux façons : avant la prise, lorsqu'il n'y a pas encore de vides dans la pâte de ciment, l'absorption de l'eau dans l'échantillon peut engendrer une augmentation du rapport E/C initial donc un retrait endogène plus faible. Après la prise, l'eau est absorbée dans les vides formés à cause de la contraction Le Chatelier, la masse de l'échantillon augmente et la diminution du volume interne de l'échantillon est donc mesurée comme une déformation externe.

Pour remédier à ces effets introduits par l'eau, on utilise souvent l'huile de paraffine comme liquide d'immersion. La viscosité de l'huile de paraffine ($2.5 \cdot 10^{-4}$ Pa.s) est plus grande que celle de l'eau (10^{-4} Pa.s) d'où la réduction la pénétration de l'huile de paraffine à travers la membrane. Lura [2005] a montré que l'utilisation de l'huile de paraffine au lieu de l'eau permet de réduire le gain de masse dans l'échantillon de 1/30 à 1/70 pour une membrane en Latex. Nous avons donc opté pour les mesures dans l'huile de paraffine afin de limiter la pénétration du liquide dans la membrane.

b) Principe de la méthode de mesure

Après le remplissage de la membrane par la pâte de ciment, celle-ci est immergée dans un récipient d'huile de paraffine placé dans un récipient. Afin d'éviter la variation de la température du liquide, le récipient a été mis dans un bac d'eau. En effet, la méthode hydrostatique est une méthode très sensible vis-à-vis de toute variation même légère de la masse du système contenant l'échantillon. Pour éviter toute perturbation dans le système de mesure, le bain thermostaté est remplacé par un bac d'eau suffisamment grand contenant 70l d'eau environ, pour éviter toute élévation de la température. La surface du bac a été couverte par un film plastique afin d'éviter l'évaporation de l'eau. L'échantillon est suspendu à une balance par une nacelle en acier. Le principe de la méthode consiste à mesurer l'évolution, au cours du temps, de la masse apparente par pesée hydrostatique : la poussée d'Archimède varie

à cause de la variation du volume qui se traduit par une variation de la masse apparente de l'échantillon.

La diminution de la poussé d'Archimède, qui se traduit par une augmentation de la masse apparente, correspond au retrait alors que le gonflement de l'échantillon correspond à une augmentation de poussé d'Archimède qui se traduit par une remontée de l'échantillon dans le récipient et à une diminution de la masse apparente.

c) Protocole expérimental

Le dispositif utilisé pour la mesure volumétrique des déformations endogènes est représenté sur la Figure 4.20. Après le malaxage, 160 à 190 g de la pâte de ciment est coulée, sous vibration afin d'évacuer les bulles d'air, dans une membrane en polyuréthane à l'aide d'un entonnoir. La membrane est ensuite nouée à l'aide d'un fil en cuivre en prenant la précaution d'empêcher l'air de rentrer dans la membrane. Cette dernière est soigneusement rincée, séchée et pesée. L'échantillon est ensuite accroché à une nacelle en acier, suspendue à son tour à une balance (de précision = 0.0001g) reliée à un ordinateur permettant l'acquisition des données. La fréquence de mesure est de 10 min et l'acquisition démarre, en moyenne, 45 min après le malaxage.



Figure 4.20 : Dispositif expérimental de mesure des variations volumiques.

La déformation endogène de l'échantillon, rapportée à la masse initiale du ciment, est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\Delta V_{end}(t,T) = \frac{\Delta m(t)}{m_c \cdot \rho_l(T)}$$

Avec :

$$\Delta m(t) = (m(t) - m(t_0)) - m_{dérive} \times \frac{t - t_0}{t_{fin} - t_0}$$

$$m_c = \frac{m_e}{\left(1 + \frac{E}{C}\right)}$$

$\Delta m(t)$: Variation de la masse en [g], $m(t)$: masse enregistrée par la balance à l'instant t [g], $m(t_0)$: masse enregistrée par la balance à l'instant t_0 [g], $m_{dérive}$: dérive de la balance relevée à la fin de l'essai, t_0 et t_{fin} : temps au début et à la fin de l'acquisition, ρ_l : densité de l'huile de paraffine [g/mm³], m_c : masse du ciment anhydre [g], m_e : masse initiale de l'échantillon [g], E/C : le rapport massique d'eau et de ciment de la pâte étudiée.

d) Contrôle de la température

La déformation endogène est une déformation qui se produit à température constante. Afin de s'assurer que la température de l'échantillon est maintenue constante, et pour éviter de percer la membrane lors de l'insertion du thermocouple dans l'échantillon de mesure, un deuxième échantillon, dans lequel est inséré un thermocouple, est préparé en même temps et mis dans les mêmes conditions que le premier. La température est mesurée à chaque fois, dans l'eau, dans l'huile et à l'intérieur de l'échantillon avec une précision du dixième de degré. Dans toutes nos mesures, l'élévation maximale de température enregistrée dans les échantillons est toujours inférieure à 2.5 °C. Le pic de température se produit aux alentours de 6 h du malaxage, et la température se stabilise à 20°C après 24 h environ. Ce pic de température correspond au maximum du flux de chaleur détecté par la calorimétrie isotherme (& 3.5.1). La Figure 4.21 montre la variation de la température enregistrée pour le ciment fin avec un rapport $E/C = 0.30$.

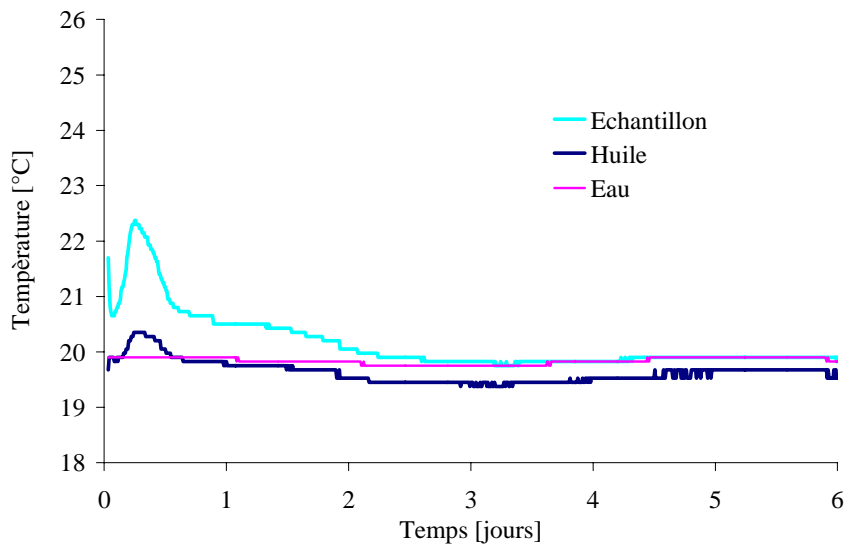


Figure 4.21: Elévation de la température dans l'échantillon, dans l'huile et dans l'eau, ciment fin, E/C= 0.30.

e) Contrôle de la perméabilité de la membrane

Le contrôle de la perméabilité, vis-à-vis de l'huile, de la membrane utilisée est effectué à travers une pesée d'un échantillon de Téflon enveloppée d'une membrane de Latex. Pendant une semaine, on constate que la masse de la membrane ne progresse que de 0.06%, ce qui montre que cette dernière n'absorbe que très peu d'huile.

f) Retrait endogène

i Effet du rapport E/C

La Figure 4.22 et la Figure 4.23 présentent l'évolution du retrait volumique du ciment fin pour trois rapports E/C = 0.30, 0.33 et 0.36. On constate que l'évolution de la déformation endogène volumique se manifeste en deux phases pour les deux types de ciment : la première phase est liée au retrait chimique, donc à l'état liquide du mélange, qui commence à se développer dès les premiers instants qui suivent le malaxage. La deuxième phase est caractérisée par une cinétique d'évolution plus lente liée au processus de solidification du squelette.

On remarque qu'une diminution du rapport E/C ne conduit pas nécessairement à une réduction du retrait endogène. Quelque soit le type de ciment utilisé, on constate que, pour

$E/C=0.36$, la déformation correspondant au retrait endogène est assez importante. Ce constat est en contradiction avec les résultats obtenus pour les mesures linéiques (paragraphe 4.3.2.1c).

Ce résultat inattendu est probablement du au ressuage qui devient significatif pour des pâtes de ciment avec un rapport $E/C=0.36$. En effet, le ressuage pourrait être à l'origine de la prolongation de la phase « retrait chimique » par l'apport plus d'eau de ressuage. L'utilisation d'un système de mesure rotatif peut constituer une mesure pour contrecarrer cet effet de ressuage. Suite cela, nous avons entrepris de représenter les courbes de déformations en prenant comme origine, le point correspondant à la fin de la période de gonflement (Figure 4.24 et Figure 4.25). Après cette normalisation, les résultats deviennent cohérents par rapport à E/C et en accord également avec les mesures linéiques.

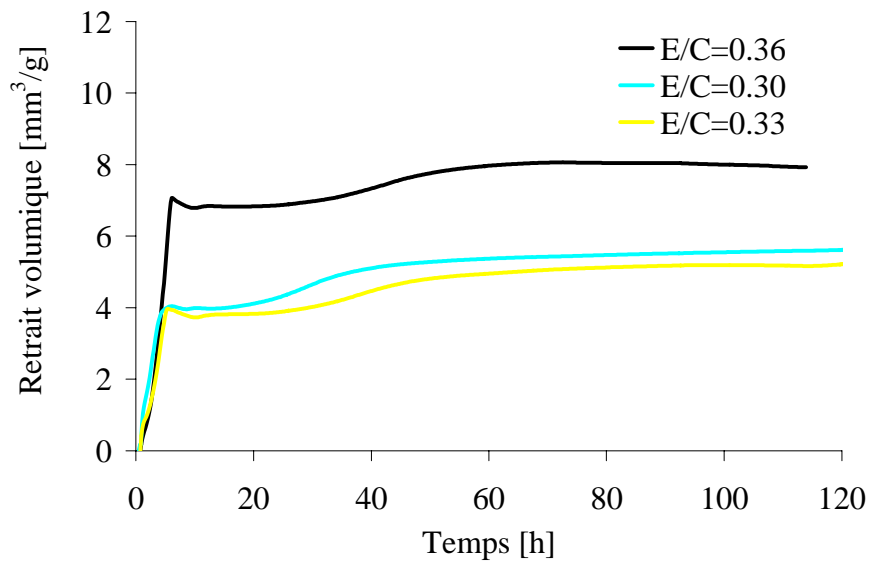


Figure 4.22 : Effet du rapport E/C sur l'évolution de la déformation endogène volumique, ciment fin.

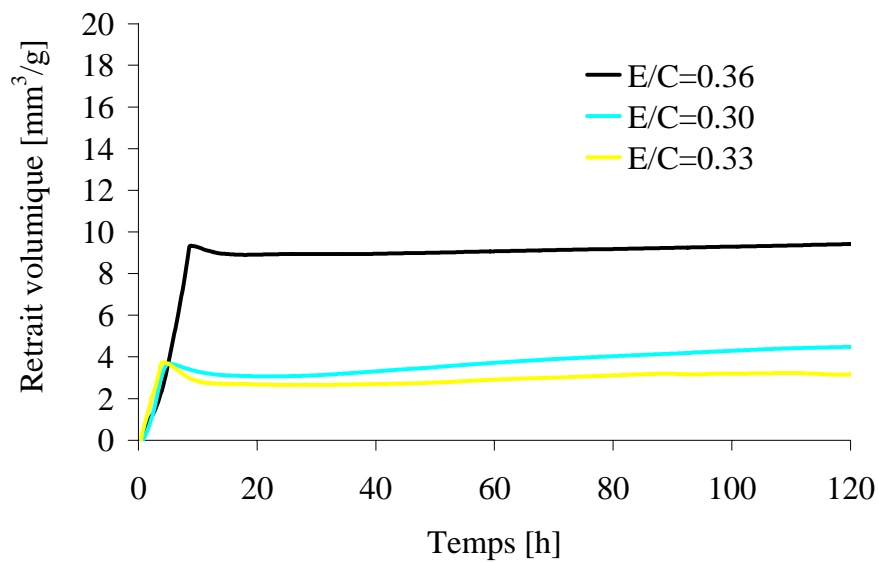


Figure 4.23 : Effet du rapport E/C sur l'évolution de la déformation endogène volumique, ciment grossier.

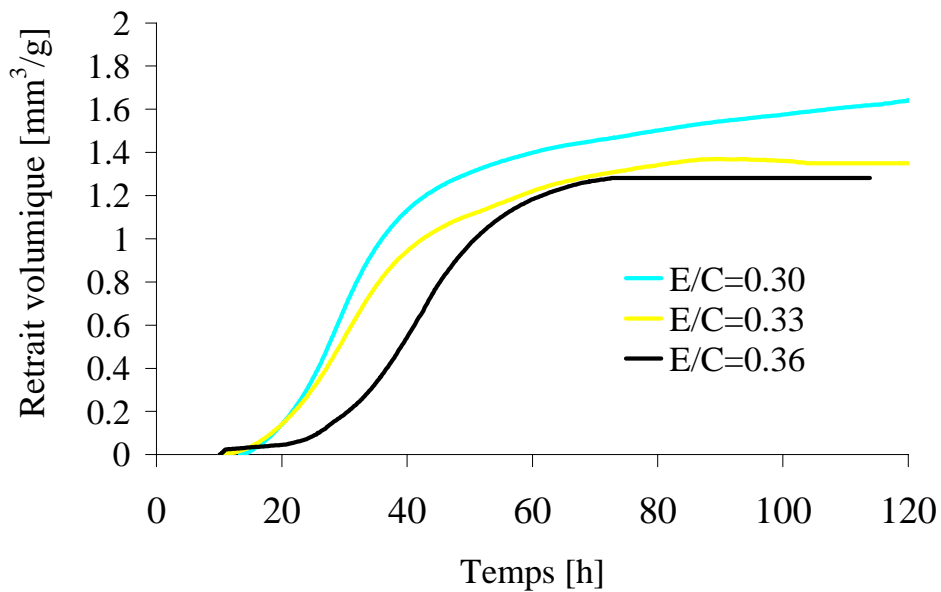


Figure 4.24 : Effet du rapport E/C sur l'évolution de la déformation endogène volumique, ciment fin.

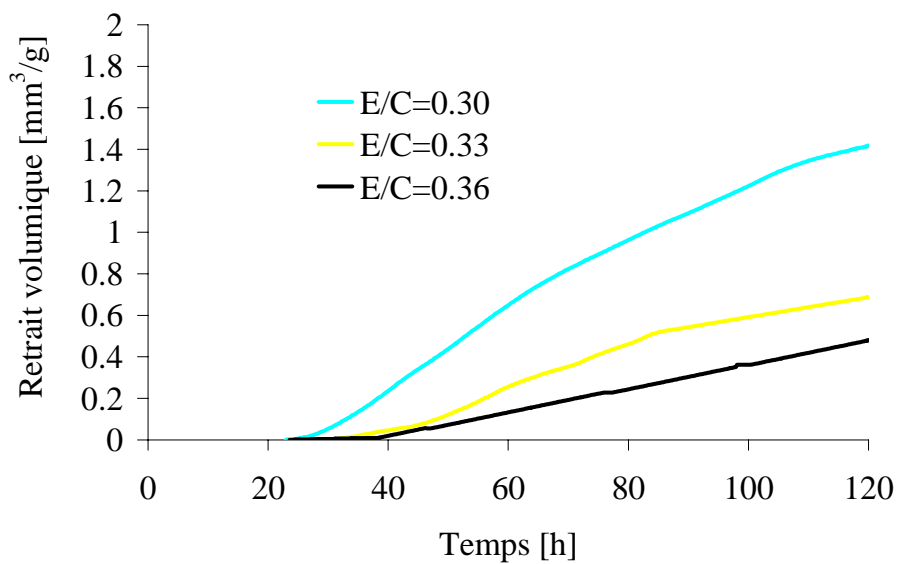


Figure 4.25 : Effet du rapport E/C sur l'évolution de la déformation endogène volumique, ciment grossier.

ii Effet de la finesse du ciment

La Figure 4.26 présente l'effet de la finesse du ciment sur le retrait endogène pour un rapport $E/C = 0.30$. On remarque que le ciment fin est celui qui présente le retrait le plus élevé. En effet, à 120 heures, le retrait endogène est de 5.55 et 4.78 mm^3/g respectivement pour le ciment fin et le ciment grossier. Le ciment fin présente aussi un retrait chimique plus élevé que le ciment grossier. Ces résultats sont conformes aux résultats du chapitre 3, dans lequel on a remarqué que plus la finesse est grande, plus le retrait chimique est important. Au bout de 5 jours, le ciment fin présente un retrait interne de 3.83 mm^3/g contre un retrait endogène total de 5.55 mm^3/g , ce qui présente environ 70% du déformation endogène mesuré.

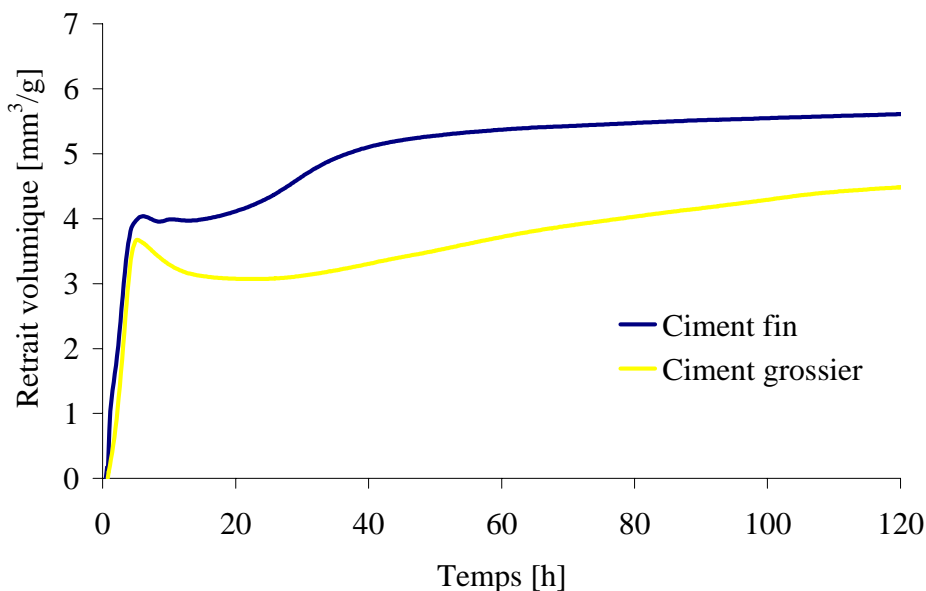


Figure 4.26 : Effet de la finesse sur le retrait endogène, $E/C = 0.30$.

L'évolution rapide du retrait endogène au jeune âge est attribuée au développement rapide de la microstructure qui conduit à la modification du réseau poreux (chapitre 3, §3.7) et par conséquent à une augmentation de la tension capillaire ; ce qui induit à une contraction forte du squelette solide. A long terme, du fait de la stabilisation de l'évolution des réactions d'hydratation, la cinétique de retrait endogène diminue. A 6 h, on remarque une petite bosse (léger gonflement) qui est une conséquence de l'augmentation de la température dans l'échantillon à cet âge (Figure 4.27). Ceci se coïncide avec le pic de la chaleur d'hydratation de l'échantillon.

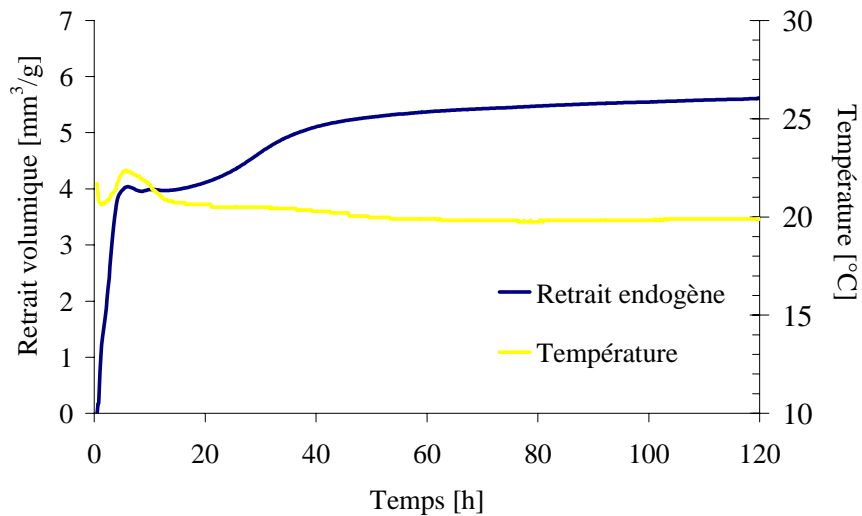


Figure 4.27 : Correspondance entre le retrait volumique et l'évolution de la température pour le ciment fin ($E/C = 0.30$)

4.3.2.3 Comparaison entre retrait endogène et retrait chimique

Les deux retraits, endogène et chimique, sont comparés pour les deux ciments ($E/C=0.30$) sur la Figure 4.28. Contrairement au retrait chimique, les courbes du retrait endogène présentent des discontinuités nettes qui séparent deux phases distinctes : une phase accélérée qui s'étend depuis le gâchage jusqu'au moment de prise. Durant cette période, qui dure quelques heures, le retrait chimique et le retrait endogène coïncident parfaitement du fait que la pâte de ciment n'est pas encore suffisamment rigide pour s'opposer à la variation du volume dictée par les réactions d'hydratation. La deuxième phase, quant à elle, est caractérisée par une divergence entre les deux courbes. La courbe du retrait endogène présente un retrait beaucoup plus faible que le retrait chimique pour les deux ciments. Ce retrait est dû à la création de vides à l'intérieur de la matrice induit par la consommation d'eau présente dans les pores, ce qui induit une dépression capillaire au sein du système et ainsi une déformation dite d'autodessiccation.

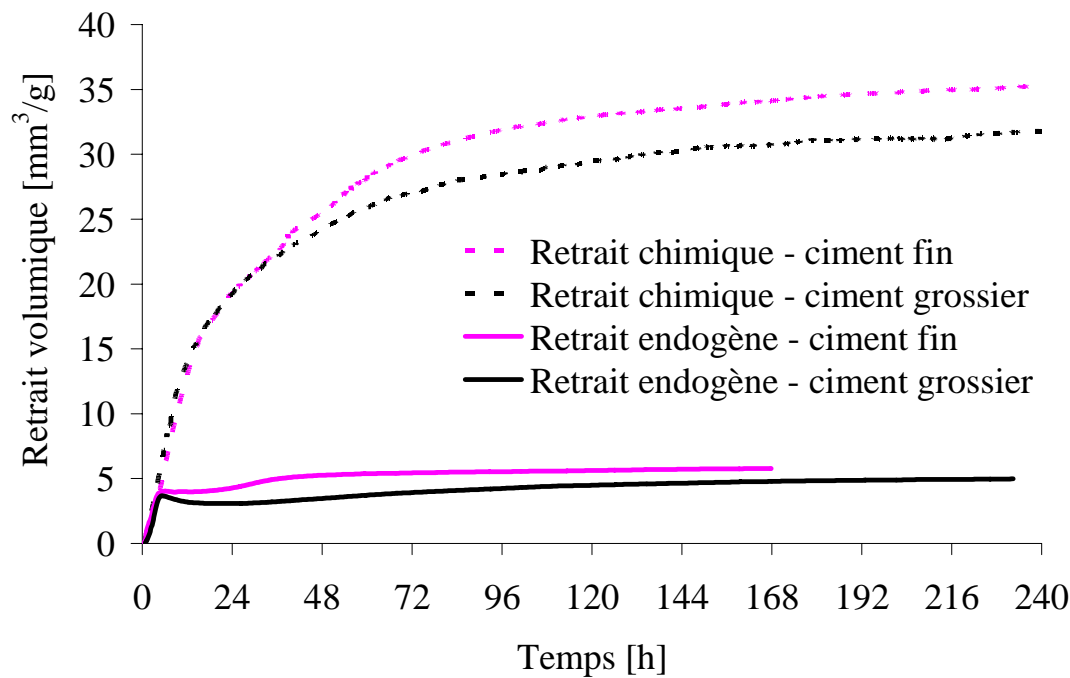


Figure 4.28 : Comparaison entre le retrait chimique et le retrait endogène E/C = 0.30.

4.3.2.4 Comparaison entre la méthode linéique et la méthode volumique

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par la méthode linéique avec ceux obtenus par la méthode volumétrique, on suppose que la déformation endogène est une déformation isotrope. Par conséquent $\frac{\Delta L}{L} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V}$

Avec $\frac{\Delta V}{V}$: la déformation volumique de l'échantillon et $\frac{\Delta L}{L}$ sa déformation linéique.

La Figure 4.29 et la Figure 4.30 montrent les déformations endogènes obtenues par ces deux types de mesures. Les courbes obtenues montrent une bonne concordance entre la méthode linéique et volumique surtout dans les 36 premières heures. La différence maximale observée est de l'ordre de 281 $\mu\text{m}/\text{m}$ dans le cas où on prend comme origine le point correspondant à la fin de la période de gonflement.

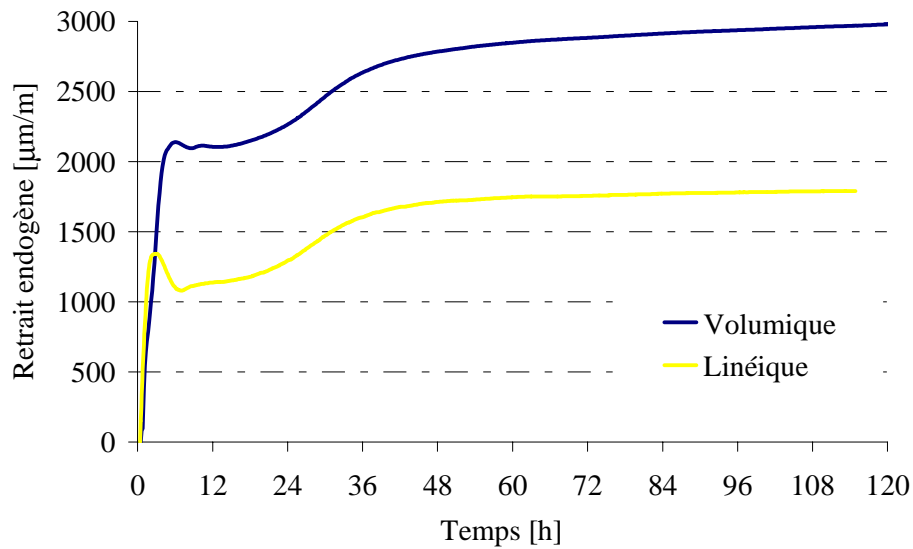


Figure 4.29 : Comparaison des mesures linéiques et volumique, ciment fin, E/C = 0.30.

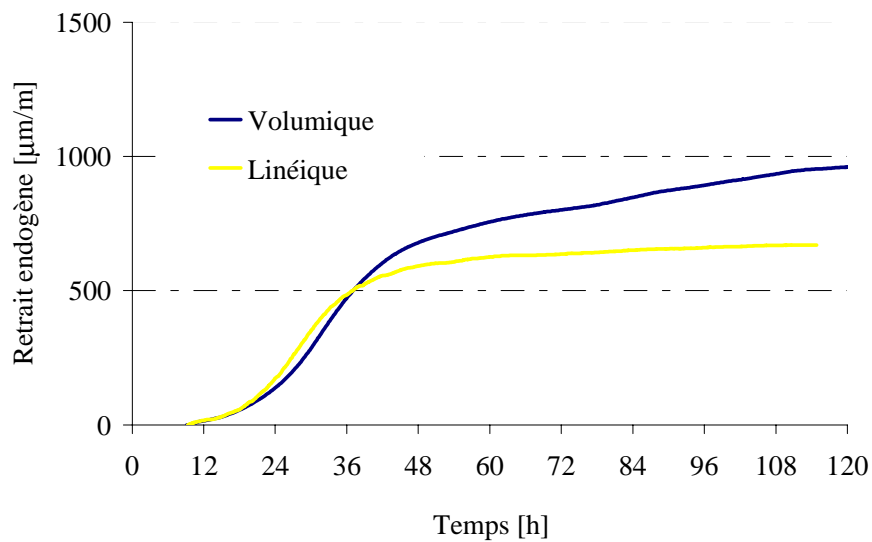


Figure 4.30 : Comparaison du retrait d'autodesiccation, ciment fin, E/C = 0.30.

4.3.2.5 Corrélation entre humidité relative et déformation endogène

Les Figure 4.31 et Figure 4.32 montrent la correspondance entre l'autodessiccation et le retrait endogène déterminé par la méthode linéique. D'après ces deux figures, une bonne corrélation est constatée entre les variations de l'humidité relative et celles du retrait endogène. Cependant, il n'y a pas de concordance temporelle. La dé-saturation débute beaucoup plus tard que les déformations endogènes. En réalité, ce retard n'est qu'apparent car il est impensable que le retrait endogène ait précédé la dé-saturation de près de 25h pour la période la plus courte. Le retard observé au niveau de la mesure de l'humidité relative peut s'expliquer par le fait que la mesure de cette dernière est effectuée, dans la cellule de mesure, au dessus de l'échantillon et non pas à l'intérieur de celui-ci. Ce décalage caractérise, en réalité, le processus d'établissement de l'équilibre hydrique entre la pâte de ciment et la chambre de la cellule de mesure hygroskopique. Pour être plus représentative de l'état interne du matériau, les courbes d'humidité relative devraient être décalées vers la gauche en fonction du temps de retard correspondant à chaque mélange.

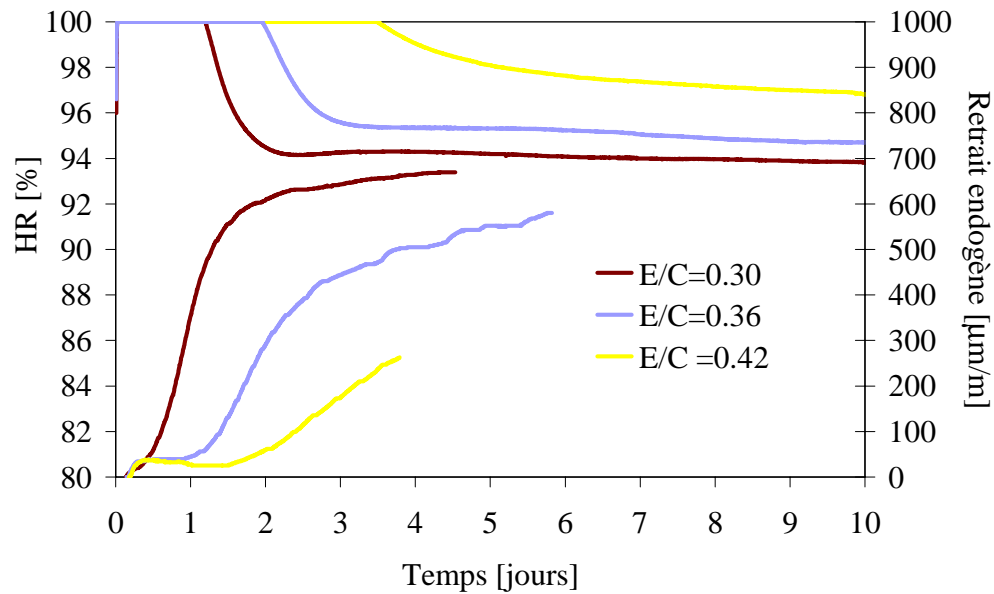


Figure 4.31 : Corrélation entre retrait d'autodesiccation et humidité relative pour différents rapport E/C, ciment fin.

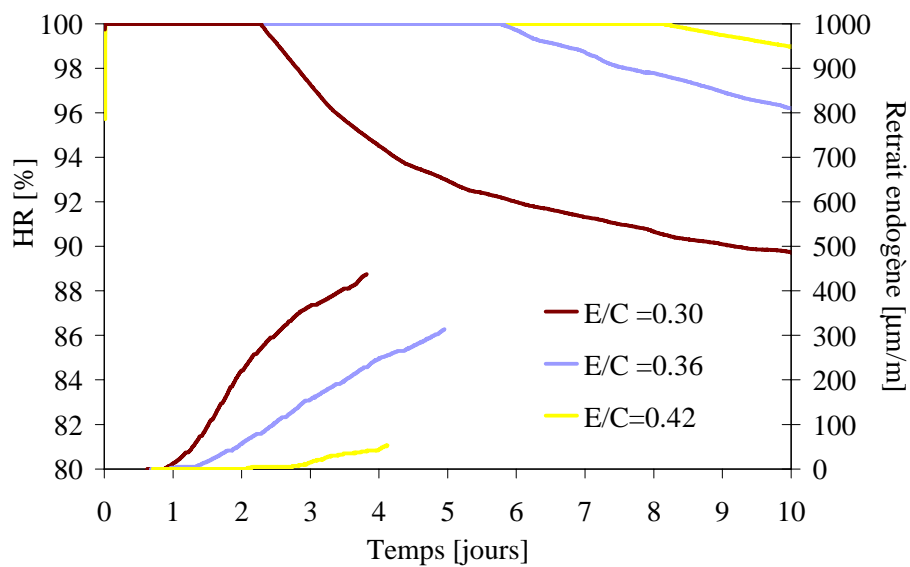


Figure 4.32: Corrélation entre retrait d'autodesiccation et humidité relative pour différents rapport E/C, ciment grossier.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques, l'humidité relative interne et les déformations endogènes ont été mesurées sur des pâtes de ciment blanc ayant des finesses différentes et pour différents rapports E/C. Les principales conclusions et remarques qu'on peut tirer de cette partie expérimentale sont les suivantes :

- L'évolution des propriétés mécaniques dépend aussi bien de la finesse du ciment que du rapport E/C utilisé.
- La mesure de l'humidité relative interne est très sensible aux variations de température. Pour le ciment fin, l'humidité endogène a tendance à se stabiliser rapidement après une phase accélérée mais courte.
- Au-delà de $E/C=0.33$, les résultats de retrait endogène par les mesures volumiques sont à manipuler avec précautions, en raison des problèmes de ressuage.
- Les mesures linéiques présentent toujours un gonflement endogène juste après la prise même pour les faibles rapports E/C. La durée de ce gonflement ainsi que son amplitude dépendent aussi bien du rapport E/C que de la finesse du ciment.
- La phase de gonflement qui apparaît au sein des échantillons est due au phénomène de ressuage.
- Les mesures volumiques réalisées sur les deux ciments avec $E/C = 0.30$ nous semblent les plus plausibles et ainsi les plus appropriées à être utilisées pour la validation du travail de modélisation.

Références

- [1] Baroghel-Bouny V., [1994], 'Caractérisation des pâtes de ciments et des bétons, méthodes, analyse, interprétations', Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [2] Boivin S., [2001], 'Retrait au jeune âge du béton Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène'. Thèse de Doctorat, LCPC, Paris, France.
- [3] Boumiz A., [1995], 'Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge'. Thèse de Doctorat, Université Paris VII : Paris.
- [4] Douglas K.S., [2002], 'Non drying Bulk Shrinkage of Cement Paste of Cement Paste and Mortar: Application Mixing of Sand and Cement'. MSc thesis, Cornell University, Ithaca, New York. Cité par Lura [2005]
- [5] Jaouadi, I., Guidoum, A. and Scrivener, K., [2007] 'Measuring of autogenous shrinkage of cement paste at early age'. Cement and Concrete Science conference, London.
- [6] Jensen O., Hansen P., [1999], ' Influence of temperature on autogenous deformation and RH-change in hardening cement paste'. Cement and Concrete Research, vol. 29, n°4, p. 567-575.
- [7] Jensen O., Hansen P. [1995], ' A dilatometer for measuring autogenous deformation in hardening Portland cement paste '. Materials and structures, vol. 28, n°181, p. 406-409.
- [8] Lura P., Jensen O.M., [2005], 'Volumetric measurement in water bath- an inappropriate method to measure autogenous strain of cement paste'. Technical report, Technical University of Denmark.
- [9] Mounanga P., [2004], 'Etude expérimentale du comportement de pâte de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques'. Thèse de doctorat, Nantes, France.
- [10] Sellevold E., Bjontegaard O., Justnes H., Dahl P.A [1994], 'High performance concrete: Early volume change and cracking tendency', Thermal cracking in Concrete at early ages, E&FN Spon, London.

Chapitre 5 Modélisation du retrait endogène

5.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'évolution des propriétés mécaniques et le changement de volume au sein de la pâte de ciment sont déterminés à partir d'un modèle d'hydratation. Afin de prédire les propriétés mécaniques de la pâte de ciment hydratée, basées sur sa microstructure et les propriétés de ces constituants, une méthode numérique d'homogénéisation est appliquée sur une microstructure générée par ordinateur, obtenue grâce à un modèle d'hydratation vectoriel développée dans notre laboratoire. Dans la deuxième étape, la pression capillaire de l'eau capillaire est déterminée à chaque étape d'hydratation à partir de la distribution de pores déterminée à partir du modèle d'hydratation. Connaissant l'évolution de la porosité de la pâte de ciment pendant l'hydratation, le rayon critique du pore gazeux peut être déterminé. Connaissant toutes ces caractéristiques, le retrait endogène en fonction du temps et du rapport eau/ciment peut alors être calculé.

5.2 Approche de la modélisation

En raison de la complexité des problèmes, peu de tentatives de modélisation des déformations endogènes dans lesquelles la microstructure est prise en compte ont été effectuées.

A l'échelle macroscopique, c.à.d. à l'échelle du volume représentatif, Hua [1995] suppose une phase liquide continue. A l'équilibre, la tension capillaire est donc uniforme. La pâte de ciment est supposée macroscopiquement homogène et isotrope ; la dépression capillaire produit donc une contrainte macroscopique hydrostatique égale au produit de la pression

capillaire et la porosité totale. Dans ce modèle, la tension capillaire, considérée comme une fonction du temps au cours de l'hydratation, est déterminée à partir des résultats du porosimètre à mercure. Le comportement viscoélastique vieillissant de la pâte de ciment est caractérisé expérimentalement par des essais de fluage et le degré d'hydratation à travers la quantification de l'eau chimiquement liée.

Au niveau microscopique, c'est-à-dire à l'échelle du grain de ciment, Hua [1997], suppose - dans une configuration périodique – que tous les grains anhydres sont sphériques et de même taille. A chaque étape, le processus d'hydratation est simulé comme la superposition de couches successives libres d'hydrates ; la couche précédente étant soumise à la tension capillaire également déterminé indirectement par porosimétrie au mercure. Les hydrates sont supposés être viscoélastique non-vieillessement puisque le processus de durcissement est pris en compte à travers la solidification par superposition des couches hydratées. Les deux approches donnent des résultats qui sont relativement en bon accord avec l'expérience, mais restent fortement dépendants des données expérimentales tels que la taille de distribution des pores, les propriétés mécaniques, le degré d'hydratation, etc. En résumé, Hua a tenté de calculer la déformation endogène comme la réponse mécanique d'une microstructure faiblement représentative d'une pâte de ciment.

D'un autre côté, Koenders [1997] a utilisé le modèle HYMOSTRUC pour simuler l'hydratation d'une pâte de ciment afin de déterminer le degré d'hydratation et la distribution de la taille des pores. Dans cette approche, le volume réel des pores n'est pas pris en compte. Le volume des pores est mathématiquement décrit par une distribution logarithmique dont les paramètres peuvent être évalués à partir du modèle HYMOSTRUC. La déformation du retrait endogène est alors calculée selon le modèle de Bangham [1937] qui décrit la relation entre les changements de volume de la microstructure et la tension de surface dans la couche d'adsorption. Le nombre de couches d'adsorption en fonction de l'humidité relative est simplement dérivé des résultats expérimentaux de Hagymassy, tandis que le module d'élasticité est calculé à partir d'un modèle à barres (Lattice Model). Cette approche de modélisation est plus proche d'un modèle phénoménologique que d'un modèle numérique car

elle n'est pas issue d'une réponse mécanique de la microstructure aux forces motrices du phénomène. La microstructure générée par le modèle HYMOSTRUC n'est donc utilisée que comme outil stéréologique pour calculer les paramètres mathématiques de base du modèle, et non pas tant qu'un volume de calcul qui sert à prédire ses comportements physique et mécanique.

De ces limitations des modèles existants mentionnées ci-dessous, il découle les points suivants :

- Du point de vue modélisation du retrait endogène, la modélisation de la microstructure, de son évolution dans le temps et la distribution et l'évolution des pores devraient être considérés comme hautement prioritaires.
- Pour être réellement prédictif, tout modèle devrait être quasi-indépendant des données expérimentales, exceptées les propriétés intrinsèques des phases à l'échelle microscopique, tels les modules d'élasticité par exemple qu'on peut caractériser par nano-indentation.

Dans ce travail, l'ambition est de développer un modèle numérique capable de prédire les propriétés mécaniques et les déformations endogènes où les données de départ se résument en la distribution granulométrique du ciment et le rapport E/C.

La simulation numérique consiste à (Figure 5.1) :

1. Un processus d'hydratation est généré par le modèle μic [Bishnoi 2008] pour chaque granulométrie et pour chaque rapport E/C.
2. A chaque pas d'hydratation :
 - Un maillage est réalisé sur le volume virtuel.
 - Les propriétés mécaniques sont déterminées par la technique d'homogénéisation.
 - La distribution des pores est déterminée.

- Le rayon de pore critique est déterminé.
- La dépression capillaire est déterminée selon la loi de Laplace et la contrainte macroscopique est appliquée aux surfaces de volume élémentaire.
- la déformation globale du volume numérique est calculée.

Les résultats numériques concernant la microstructure, les propriétés mécaniques ainsi que les déformations endogènes sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus sous conditions scellés sur des mélanges différents.

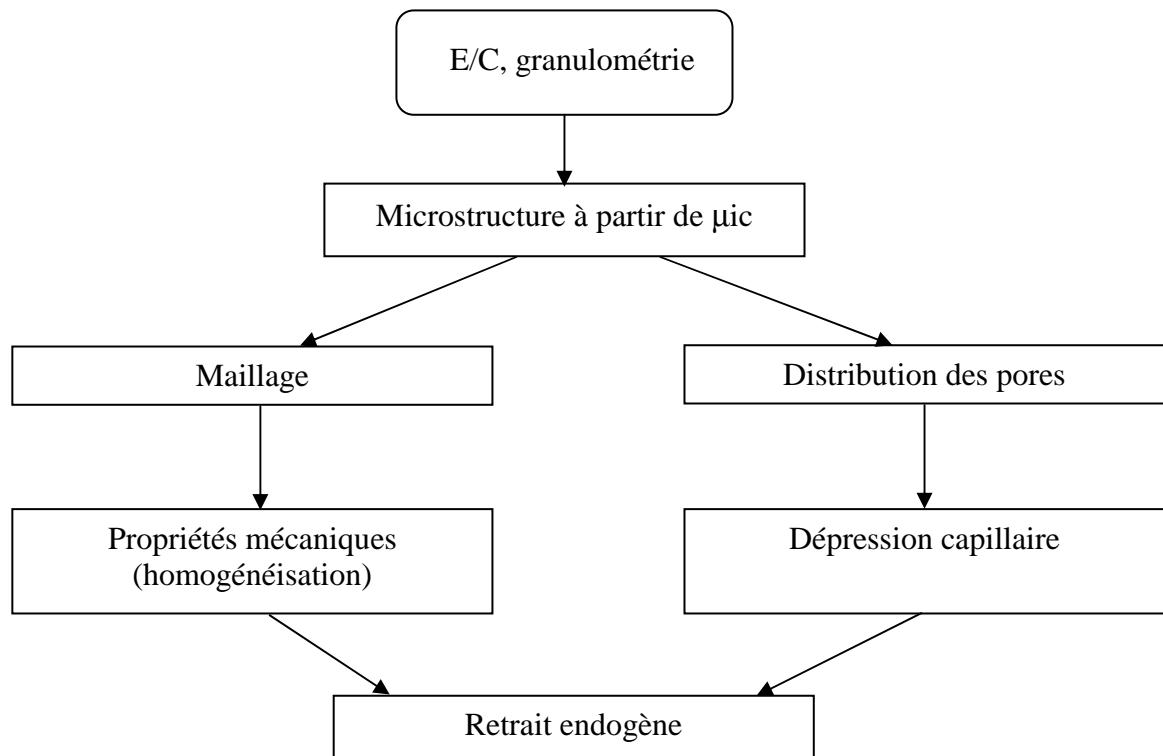


Figure 5.1 : Organigramme de la simulation du retrait endogène.

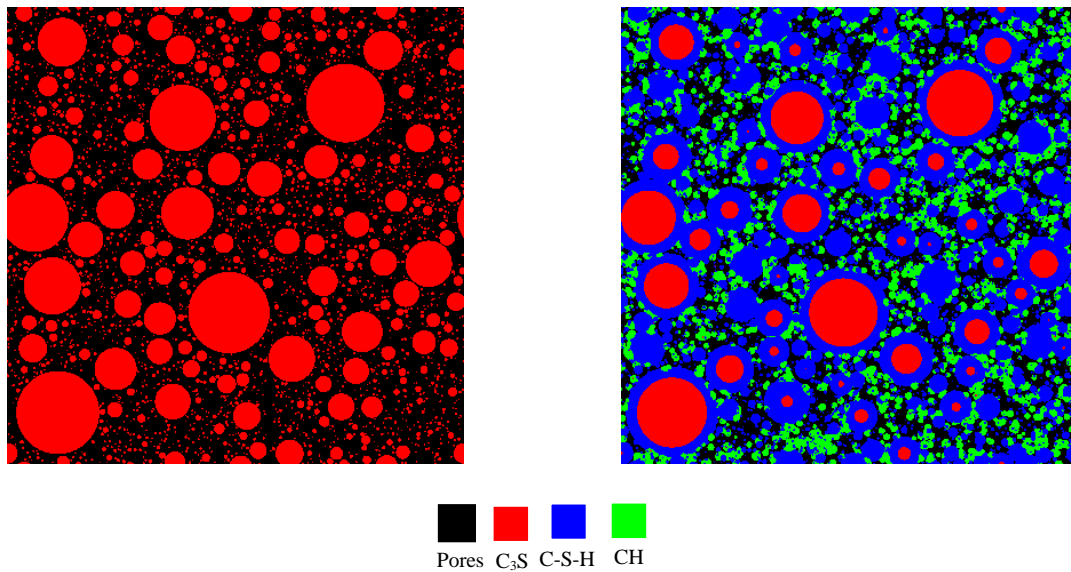
5.3 Modèle d'hydratation

Afin de déterminer numériquement le comportement mécanique de la pâte de ciment, un modèle vectoriel basé sur les cinétiques d'hydratation des particules pour simuler l'évolution de la microstructure du ciment lors de l'hydratation est adopté [Bishnoi 2008]. Les bases de ce modèle dérivent essentiellement du modèle de Pignat [2003] qui décrit l'hydratation et la formation de la microstructure de la pâte de silicate tricalcique (C_3S) dans le temps.

Bien que le concept de base de ce nouveau modèle qui s'appelle μic (prononcé comme Mike) est resté le même que dans la version précédente, μic vise à atteindre des microstructures beaucoup plus réalistes, du fait qu'on puisse simuler des microstructures plus complexes telles que les ciment à partir de l'hydratation d'un très grand nombre de grains. μic peut simuler, par exemple, l'hydratation de trois millions de particules en quelques heures.

Le modèle emploie l'approche vectorielle pour modéliser le développement microstructural dû à l'hydratation de la pâte de ciment. Les particules sphériques, représentant les grains de ciment, sont placées aléatoirement dans un volume périodique suivant la distribution de leur taille et du rapport eau/ciment. Pendant que l'hydratation progresse, les nouvelles phases d'hydrates formés sont déposées sur les surfaces de ces particules ou dans l'espace poreux. La croissance des particules est représentée par une augmentation de leurs rayons. Comme les particules croissent, elles continuent à remplir l'espace vide dans la matrice d'où l'évolution de la microstructure. Trois mécanismes différents, la nucléation et la croissance des hydrates, réaction à l'interface et la diffusion à travers les hydrates, contrôlent l'évolution de l'hydratation. Au début du processus de l'hydratation de l'alite (C_3S), il existe seulement deux phases: les particules du C_3S et l'eau. A la fin, il en existe quatre qui représentent respectivement les trois phases solides (C_3S , C-S-H et CH) et la porosité.

La Figure 5.2 montre un coupe 2D d'une microstructure d'alite avant et après hydratation.



a) Avant hydratation

b) Après 3 jours d'hydratation ($\alpha = 0.64$)Figure 5.2: Coupe bidimensionnelle avant et après hydratation du C_3S , $E/C = 0.36$.

5.4 Méthodes d'homogénéisation

5.4.1 Propriétés effectives d'un milieu hétérogène

Dans le cas d'existence d'un EVR (Elément de volume représentatif), la loi de comportement d'un matériau hétérogène statistiquement homogène s'exprime, dans le cas de l'élasticité linéaire, par une relation linéaire entre la moyenne du tenseur de contrainte $\langle \sigma \rangle$ et la moyenne du tenseur de déformation $\langle \varepsilon \rangle$:

$$\langle \sigma \rangle = C^{eff} : \langle \varepsilon \rangle \quad \text{Eq.5. 1}$$

Où C^{eff} est le tenseur module d'élasticité effectif d'ordre 4. Dans le cas général, il existe 21 modules élastiques effectifs indépendants. Les moyennes $\langle \sigma \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ sont nommées respectivement contrainte et déformation macroscopiques.

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(x) dV \quad \text{Eq.5. 2}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{V} \int_V \sigma(x) dV \quad \text{Eq.5. 3}$$

Avec V le volume de l'EVR.

De la même manière que (5.1), on définit le tenseur de complaisance effectif S^{eff} par la relation inverse :

$$\langle \varepsilon \rangle = S^{eff} : \langle \sigma \rangle \quad \text{Eq.5. 4}$$

$$\text{Dans le cas de l'EVR : } [S^{eff}]^{-1} = C^{eff} \quad \text{Eq.5. 5}$$

Les tenseurs module et complaisance effectifs sont supposés ne pas dépendre des conditions aux limites imposées sur le contour du milieu hétérogène. Hill [1963] a montré que $\langle C \rangle$ est une borne supérieure de C^{eff} . Cette borne supérieure est appelée ainsi : borne supérieure de Hill-Voigt du module d'élasticité effectif d'un matériau hétérogène. Elle correspond à la moyenne arithmétique des modules d'élasticité individuels des constituants du matériau hétérogène. Ainsi, il a montré aussi que $\langle S \rangle$ est une borne supérieure du tenseur complaisance effectif S^{eff} . En inversant les deux tenseurs $\langle S \rangle$ et S^{eff} , $\langle S \rangle^{-1}$ appelée borne inférieure de Hill-Reuss du tenseur module effectif devient une borne inférieure du tenseur module effectif.

Ces relations d'ordre permettent d'encadrer les tenseurs module et complaisance effectifs d'un matériau hétérogène :

$$\langle S \rangle^{-1} \leq C^{eff} \leq \langle C \rangle \quad \text{Eq.5. 6}$$

$$\langle C \rangle^{-1} \leq S^{eff} \leq \langle S \rangle \quad \text{Eq.5. 7}$$

5.4.2 Propriétés apparentes

En absence de l'EVR, le concept de propriétés effectives ne peut pas s'appliquer. Huet [1990] a introduit le concept de « propriétés élastiques apparentes » qui dépendent des conditions aux limites, en écrivant les relations analogues à (Eq.5.1 et Eq.5.4) :

$$\langle \sigma \rangle = C_{\varepsilon}^{app} : \langle \varepsilon \rangle = C_{\varepsilon}^{app} : \varepsilon_0 \quad \text{Eq.5. 8}$$

$$\langle \varepsilon \rangle = S_{\sigma}^{app} : \langle \sigma \rangle = S_{\sigma}^{app} : \sigma_0 \quad \text{Eq.5. 9}$$

où $\langle \sigma \rangle$ et $\langle \varepsilon \rangle$ sont les moyennes volumiques évaluées sur un domaine D de dimensions inférieures à celle de l'élément de volume représentatif, C_{ε}^{app} est le tenseur module apparent obtenu sous conditions cinématiques uniformes ε_0 , et S_{σ}^{app} est le tenseur complaisance obtenu sous conditions statiques uniformes σ_0 .

Lorsque le solide n'est pas un EVR, nous avons toujours, au sens quadratique :

$$[S_{\sigma}^{app}]^{-1} \langle C_{\varepsilon}^{app} \quad \text{Eq.5. 10}$$

En l'absence d'EVR, les propriétés apparentes dépendent donc des conditions aux limites imposées au système et ne peuvent, par conséquent, être considérées comme propriétés intrinsèques du matériau.

5.4.3 Représentation matricielle

La représentation de Voigt-Mandel est utilisée pour la représentation matricielle :

$$[\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{13}] = \hat{C} [\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}2\varepsilon_{12}2\varepsilon_{23}2\varepsilon_{13}] \quad \text{Eq.5. 11}$$

$$[\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}2\varepsilon_{12}2\varepsilon_{23}2\varepsilon_{13}] = \hat{S} [\sigma_{11}\sigma_{22}\sigma_{33}\sigma_{12}\sigma_{23}\sigma_{13}] \quad \text{Eq.5. 12}$$

Avec :

$$\hat{C} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1112} & C_{1123} & C_{1113} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2212} & C_{2223} & C_{2213} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3312} & C_{3323} & C_{3313} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1212} & C_{1223} & C_{1213} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2312} & C_{2323} & C_{2313} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1312} & C_{1323} & C_{1313} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.5. 13}$$

$$\hat{S} = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 2S_{1112} & 2S_{1123} & 2S_{1113} \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & 2S_{2212} & 2S_{2223} & 2S_{2213} \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & 2S_{3312} & 2S_{3323} & 2S_{3313} \\ 2S_{1211} & 2S_{1222} & 2S_{1233} & 4S_{1212} & 4S_{1223} & 4S_{1213} \\ 2S_{2311} & 2S_{2322} & 2S_{2333} & 2S_{2312} & 4S_{2323} & 4S_{2313} \\ 2S_{1311} & 2S_{1322} & 2S_{1333} & 2S_{1312} & 4S_{1323} & 4S_{1313} \end{bmatrix} \quad \text{Eq.5. 14}$$

Six expériences numériques sont nécessaires afin de déterminer les deux matrices présentées ci-dessus. Chaque colonne de \hat{C} ou de \hat{S} est déterminée en imposant respectivement un vecteur de déformation ou de contrainte dont la seule composante non nulle correspond à la colonne recherchée.

En conditions cinématiques uniformes, la détermination de la matrice \hat{C} nécessite la réalisation de six expériences. Chaque expérience permet de déterminer une colonne de la matrice. Un exemple de ces expériences, où ε_0 est un scalaire homogène à une déformation, est montré ci-dessous:

$$[\varepsilon_0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T \Rightarrow \text{détermine la première colonne de la matrice } \hat{C}$$

En conditions statiques uniformes, la détermination des composantes de la matrice complaisance \hat{S} nécessite la réalisation de six expériences. Un exemple de ces expériences, où σ_0 est un scalaire ayant la dimension d'une contrainte, est montré ci-dessous :

$$[\sigma_0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T \Rightarrow \text{détermine la première colonne de la matrice } \hat{S}$$

5.5 Prédiction du module d'élasticité effectif de l'alite (C_3S)

hydratée

Le comportement d'un béton dépend des contraintes internes engendrées et de sa résistance. Ces contraintes dépendent des propriétés physiques et mécaniques de la pâte de ciment à jeune âge lors de la transition entre l'état semi-liquide et l'état solide. Les modules d'élasticités sont donc importants pour les propriétés de la pâte de ciment à jeune âge par rapport à la problématique de la fissuration du béton. Comme travail préliminaire, la simulation a porté sur des pâtes de C_3S . La granulométrie utilisée pour la simulation est la granulométrie la plus fine utilisée par Pignat [2003] avec un rapport $E/C = 0.36$, Figure 5.3.

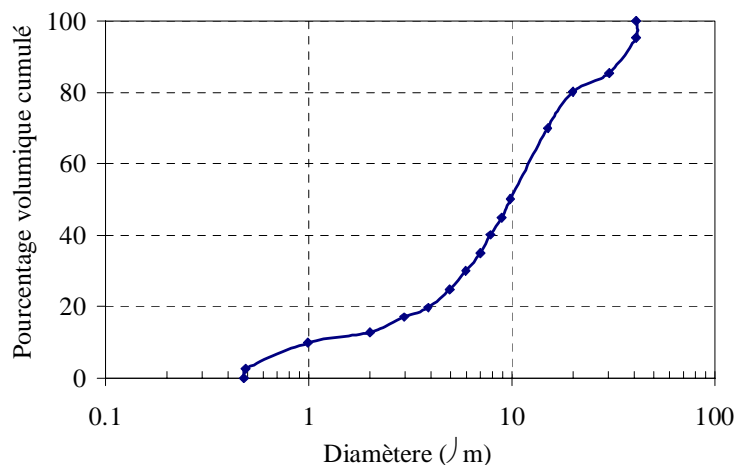


Figure 5.3: Courbe granulométrique de l'alite (C_3S), Pignat [2003].

La microstructure produite par le modèle μic est semblable à la Figure 5.2. En outre, la Figure 5.4 montre l'évolution des concentrations des différentes phases présentes tout au long de l'hydratation. Alors que la fraction volumique du C_3S , ainsi que celle de la porosité, ne cesse de diminuer celles du C-S-H ainsi que du CH augmentent.

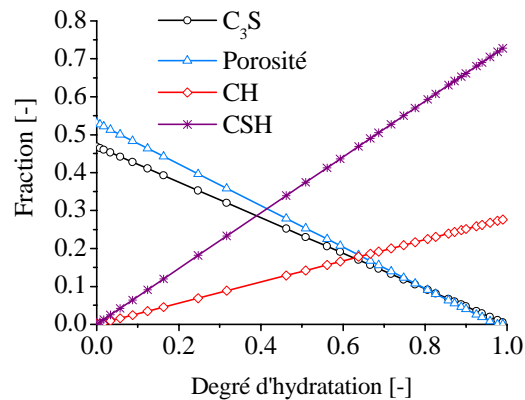


Figure 5.4: Concentration de différentes phases durant l'hydratation, C₃S.

5.5.1 Discrétisation de la microstructure

Pour analyser numériquement le comportement mécanique de la pâte ciment, sa discrétisation en élément finis est indispensable. Un maillage régulier basé sur la discrétisation en élément hexaédrique est donc utilisée. Dans le cas saturé (Figure 5.5), la phase poreuse est composée d'éléments ayant les propriétés élastiques de l'eau, c.à.d. un module de compressibilité égal à 2.18 GPa et un coefficient de Poisson égale à 0.499924 (Tableau 5.1). Dans le cas drainé (Figure 5.6), les éléments finis appartenant à l'espace poreux sont simplement retirés du maillage.

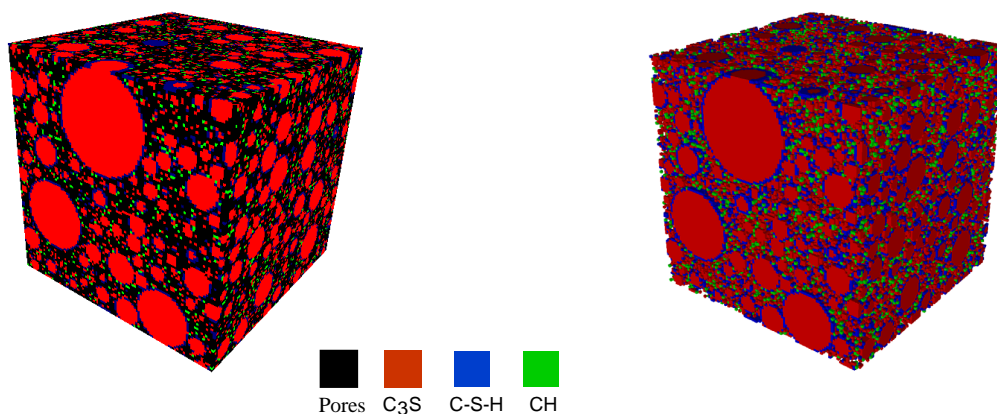


Figure 5.5 : Discrétisation de la microstructure saturée (100 × 100 × 100 µm).

Figure 5.6 : Discrétisation de la microstructure non saturée (100 × 100 × 100 µm).

5.5.2 Comparaison entre les cas saturé et le cas drainé

Pour l'analyse du module d'élasticité du C_3S , la distribution granulométrique est considérée pour un volume numérique de $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$, avec un rapport de $E/C = 0.36$; ce qui correspond avant hydratation à 638657 grains. La structure composite, supposée macroscopiquement isotrope, est soumise à trois types de conditions aux limites qui sont les conditions aux limites statiques, cinématiques et périodiques. Les caractéristiques intrinsèques des différentes phases solides sont présentées dans le Tableau 5.1.

	C_3S	C-S-H	CH	pores
E [GPa]	135	26	38	0.001
ν [-]	0.3	0.24	0.315	0.499924

Tableau 5.1: Les propriétés intrinsèques des différentes phases solides et de la phase poreuse [Constantinides 2004, Acker 2001].

Afin d'évaluer l'effet de la porosité sur le calcul des modules d'élasticité ainsi que sur les coefficients de Poisson, deux simulations ont été exécutées. La première suppose que la porosité est remplie d'eau tout au long du processus d'hydratation (la valeur attribuée au module de compressibilité de cette phase est celle de l'eau, 2.18 GPa), la deuxième correspond au cas sec ou drainé : toutes les phases présentes dans la microstructure sont maillées sauf la phase poreuse. On tient compte donc de la porosité d'une manière explicite. Puisque les conditions aux limites au contour ne peuvent pas être appliquées sur un volume numérique ayant sur sa surface des parties vides, une enveloppe de propriétés inconnues est alors introduite tout au long du contour de la microstructure (Figure 5.7). Au départ, on assigne à l'enveloppe un module élastique correspondant à la borne supérieure de Hill. Ensuite, un calcul itératif est effectué jusqu'à la convergence entre les propriétés élastiques de cette enveloppe et celles de la microstructure.

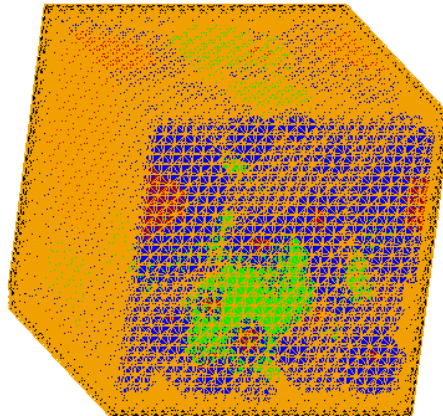
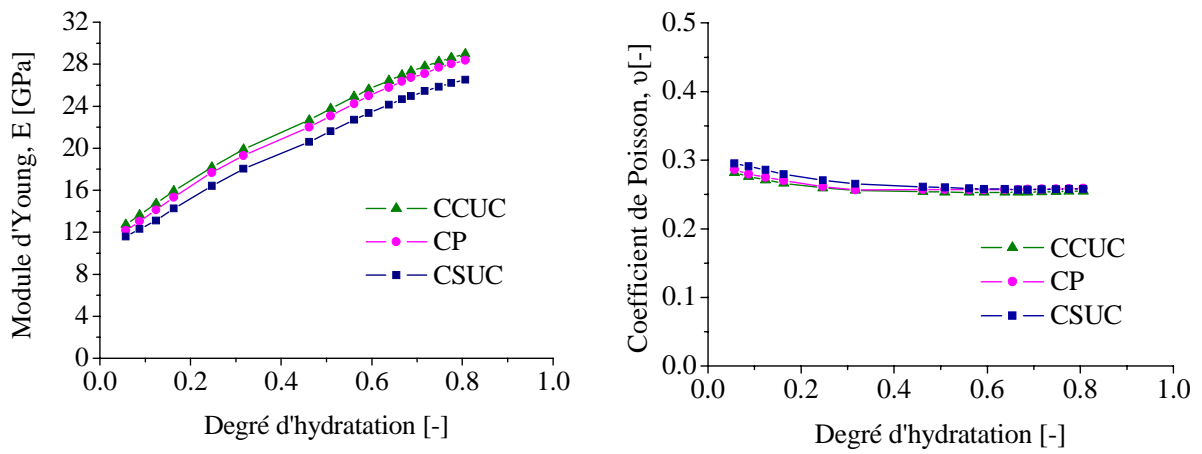


Figure 5.7: Enveloppe entourant la microstructure dans le cas drainé.

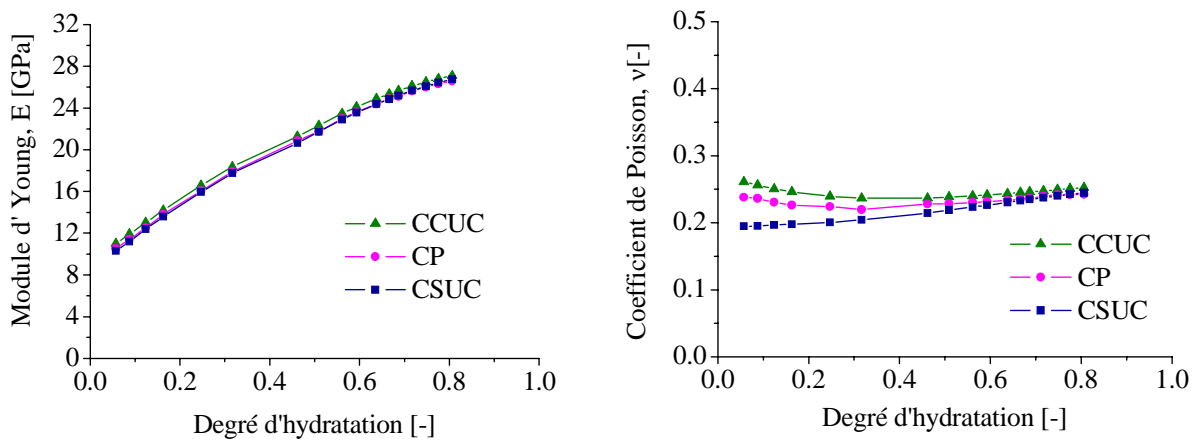
Pour la détermination du module d'élasticité et du coefficient de Poisson, trois microstructures avec différentes configurations spatiales ont été générées. Les Figure 5.8, Figure 5.9 et Figure 5.10 présentent la moyenne des variations des modules d'élasticité ainsi que des coefficients de Poisson en fonction du degré d'hydratation. On constate, à partir de ces trois graphes, que l'écart entre les trois modules d'élasticité sous conditions cinématique, statique et périodique est très serré ; ce qui montre que le volume choisi est proche du volume élémentaire représentatif. La tendance est la même pour le cas drainée et le cas saturé mais ce dernier est légèrement plus rigide - à degré d'hydratation constant - du fait de la présence d'eau qui a un coefficient de compressibilité non-négligeable. Par contre, on constate que, dans les deux cas, les résultats numériques surestiment largement les propriétés mécaniques à très jeune âge. Ceci peut être expliqué par l'introduction de connectivité "artificielle" induite par la technique régulière de maillage, qui ne peut pas capturer la vraie microstructure produite par le modèle d'hydratation, ainsi que par la taille finie des voxels. Quant au coefficient de Poisson, on constate en général la même tendance à décroître d'une valeur proche de 0.3 au début de l'hydratation vers une valeur de 0.25 environ à la fin de l'hydratation.



a) Evolution du module d'Young

b) Evolution du coefficient de Poisson

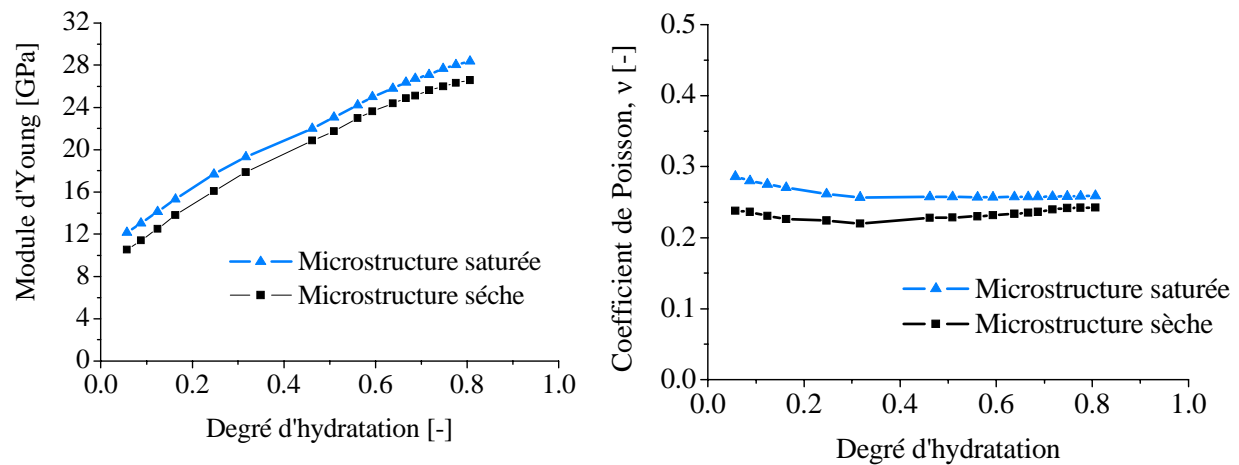
Figure 5.8: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation (microstructure saturée).



a) Evolution du module d'Young

b) Evolution du coefficient de Poisson

Figure 5.9: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation (microstructure sèche).



a) Evolution du module d'Young

b) Evolution du coefficient de Poisson

Figure 5.10: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du degré d'hydratation pour les deux microstructures (Conditions périodiques).

5.5.3 Corrélation entre la surface de contact spécifique et les propriétés élastiques

Granju [1984] et Bache [1970] ont montré que la surface de contact spécifique est un bon indicateur de ce que peuvent être les propriétés mécaniques tels que la résistance et le module d'élasticité. Nous envisageons dans ce paragraphe d'étudier l'effet de la finesse du maillage sur l'évolution de la surface de contact spécifique et sa corrélation avec les propriétés élastiques.

Pendant que l'hydratation progresse, les particules se développent et se chevauchent les unes sur les autres. La surface de contact est calculée comme étant la somme des surfaces des grains non libre par rapport à des grains plus grands. Ça revient donc à ne comptabiliser que les pixels de surface « pris » dans des grains plus grands que le grain contenant le pixel Pignat [2003] (Figure 5.11).

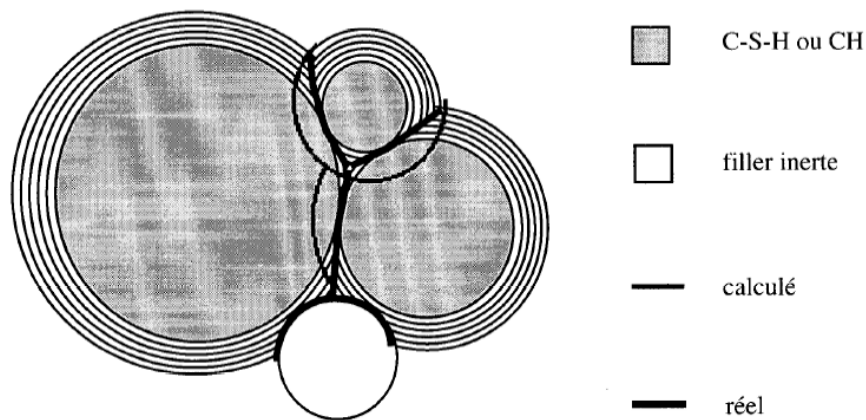


Figure 5.11 : Illustration des surfaces de contact [Pignat 2003]

Après maillage en éléments finis de la microstructure, la surface totale est calculée comme étant la somme des surfaces de contact entre deux pixels solides voisins, appartenant exclusivement à des grains différents. Si les deux pixels en contact appartiennent au même grain, cette surface n'est pas comptabilisée. Comme le montre la Figure 5.12 et la Figure 5.13, la surface de contact par unité de volume croît avec l'augmentation de la taille du voxel (Jaouadi [2008], Guidoum [2007])

La Figure 5.14 montre l'évolution du module d'Young déterminé par les conditions périodiques en fonction de la surface de contact pour les différentes tailles du voxel (1 μm , 1.5 μm , et 2 μm). Une bonne corrélation ($R \geq 0.99$) entre les modules d'Young et les surface de contact spécifique correspondant déterminée par le maillage régulier est constatée. Ceci illustre bien que le « surplus » de surface de contact introduit artificiellement par la technique de maillage a un effet sur les valeurs du module d'Young à jeune âge.

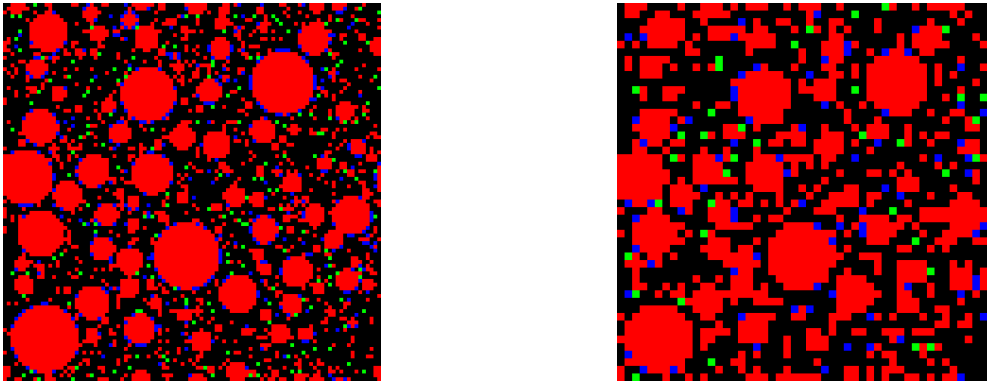
a) Voxel 1 μm b) Voxel 2 μm

Figure 5.12 : Coupes bidimensionnelles de la microstructure pour différentes tailles du voxel.

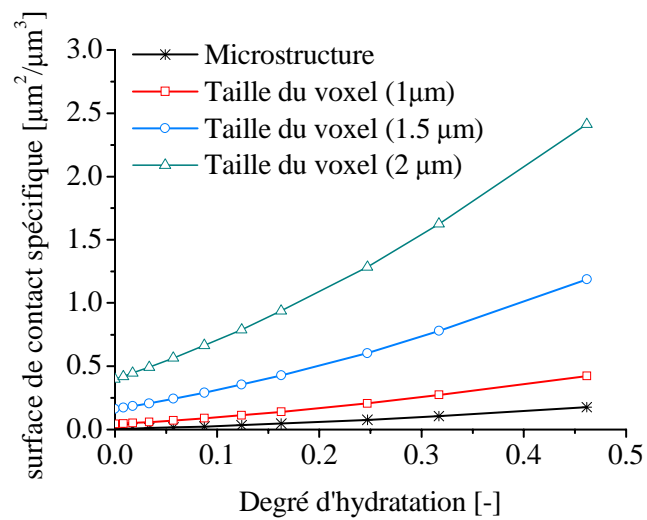


Figure 5.13: Surface de contact en fonction de la finesse de maillage.

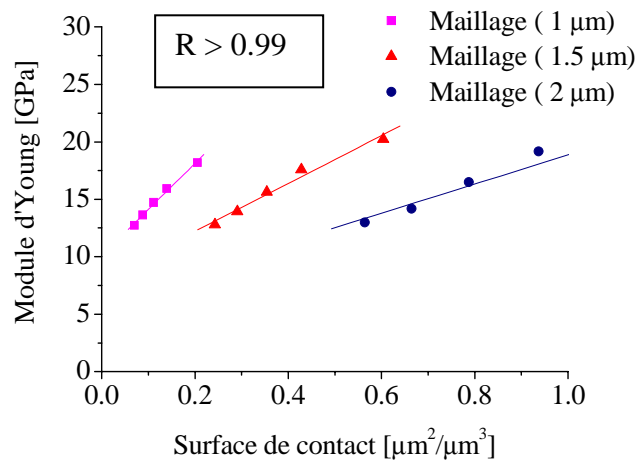


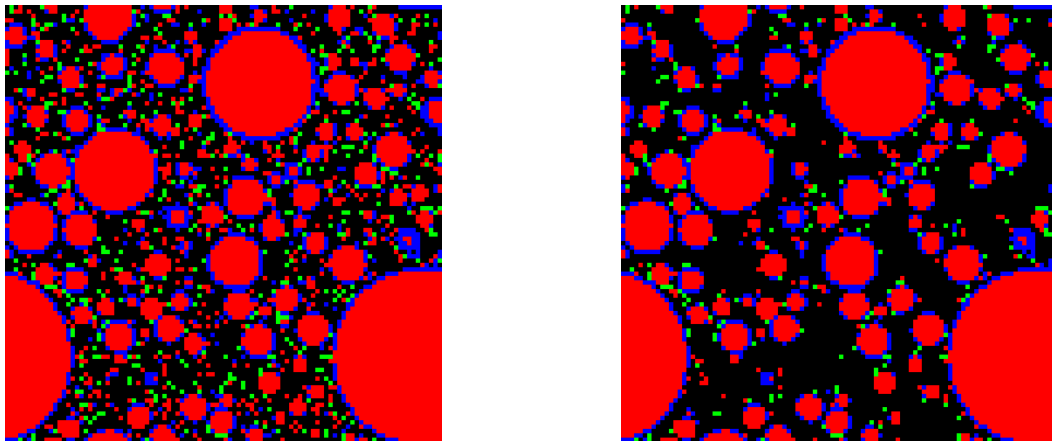
Figure 5.14 : Corrélation entre le module d'Young et la surface de contact spécifique.

5.5.4 Percolation mécanique

Les constatations des deux sections précédentes concernant la surestimation des modules à jeune âge ainsi que leur bonne corrélation avec la surface de contact spécifique, nous ont conduit à explorer les aspects de la percolation mécanique. Lors de la transition fluide-solide, la percolation mécanique se produit lorsqu'une quantité ou un volume suffisant d'hydrates est formé dans la pâte de ciment pour assurer la cohésion entre les grains solides. La microstructure générée par le modèle d'hydratation μic est discrétisée en maille régulière composée de voxels pour différents degrés d'hydratation. L'algorithme du "feu" est utilisé pour déterminer la partie percolée de la microstructure. On allume le "feu" à l'une des faces de la microstructure générée ; les phases anhydres et hydratés situés sur le bord sont considérés appartenant au chemin de percolation. Ensuite, le feu se propage sous certaines conditions : d'un hydrate vers le grain anhydre (et vice versa) et d'un hydrate à un autre hydrate. La Figure 5.15 montre un exemple d'une section d'une microstructure avant et après l'application de l'algorithme du "feu". La Figure 5.16 montre la différence entre le calcul obtenu pour le module d'élasticité avant et après l'emploi de cette approche. On remarque que le module d'Young, à jeune âge, pour un degré d'hydratation de $\alpha = 0.06$, passe de 0.5 GPa à 12.7 GPa ; ce qui fait une différence de plus que 12 GPa alors que la

valeur du coefficient de Poisson pour ce même degré d'hydratation passe de 0.28 dans le cas non percolé à 0.47 dans le cas percolé. Dans le cas saturé (compressibilité de l'eau prise en compte), le coefficient de Poisson est une fonction décroissante continue du degré d'hydratation. Ce qui peut être associé à la consommation de l'eau par le processus d'hydratation. Par contre dans le cas drainé (compressibilité de l'eau négligée), le coefficient de Poisson est une fonction continue croissante du degré d'hydratation. Ceci peut être associé au processus de solidification du matériau. Les deux solutions, qui semblent converger à un âge plus avancé, constituent deux cas limites qui encadrent les propriétés mécaniques d'un milieu poreux non-saturé.

Dans la suite de ce chapitre c'est le premier modèle qui va être adopté pour gain de temps dans la simulation car le deuxième modèle prend plus que le double de temps que le premier ceci dépend de nombre d'itérations.



a) Microstructure non percolée

b) Microstructure percolée

Figure 5.15 : Coupe bidimensionnelle de la microstructure avec un maillage de $1 \mu\text{m}$, $100 \times 100 \times 100 \mu\text{m}$, $\alpha = 0.16$.

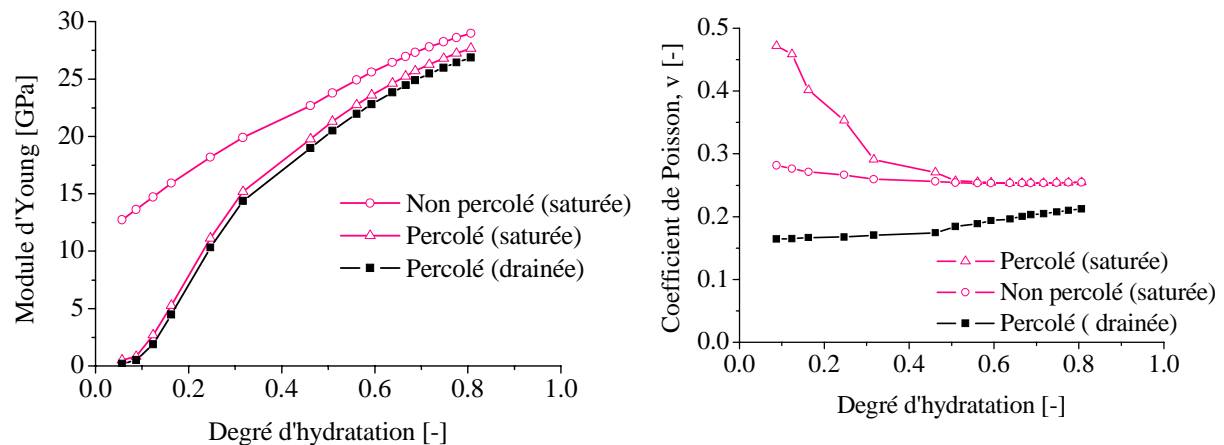


Figure 5.16: Effet de la percolation sur le module d'Young et le coefficient de Poisson en fonction du degré d'hydratation.

5.6 Modélisation du retrait endogène du ciment blanc

5.6.1 Génération de la microstructure du ciment blanc

Les difficultés majeures de la modélisation de l'hydratation de la pâte de ciment résultent à la fois de la complexité du processus et du fait que beaucoup d'aspects d'hydratation restent encore non compris. Pour des raisons de simplicité, on considère, ici, que la microstructure est supposée être constituée de trois phases : c'est-à-dire qu'à l'instant $t = 0$ le ciment est constitué seulement de l'alite, de la bélite et de l'eau. Cette hypothèse est justifiée par le fait que deux phases anhydres (alite + bélite) présentent plus de 90% de la composition du ciment blanc. Conformément aux résultats expérimentaux présentés dans le troisième chapitre, on admet que l'hydratation de l'alite commence dès les premiers instants, alors que la bélite reste inerte pendant les dix premiers jours. Les grains de bélite, de diamètre $\Phi \geq 10 \mu\text{m}$, sont générées aléatoirement à l'intérieur des grains d'alite.

Dans cette partie de modélisation, on considère deux ciments blancs de composition similaire (Tableau 5.2) mais de finesses différentes. Les microstructures sont générées, pour des rapports E/C = 0.30, 0.36 et 0.42, selon les deux courbes granulométriques de la Figure 5.17. La distribution granulométrique du ciment grossier a été tronquée entre 40 µm et 60 µm afin d'éviter l'effet d'échelle sur le volume de calcul qui a pour dimension 100×100×100 µm.

	Ciment Fin	Ciment grossier
C_3S	76.4	76.9
C_2S	23.6	23.1

Tableau 5.2 : compositions du ciment blanc.

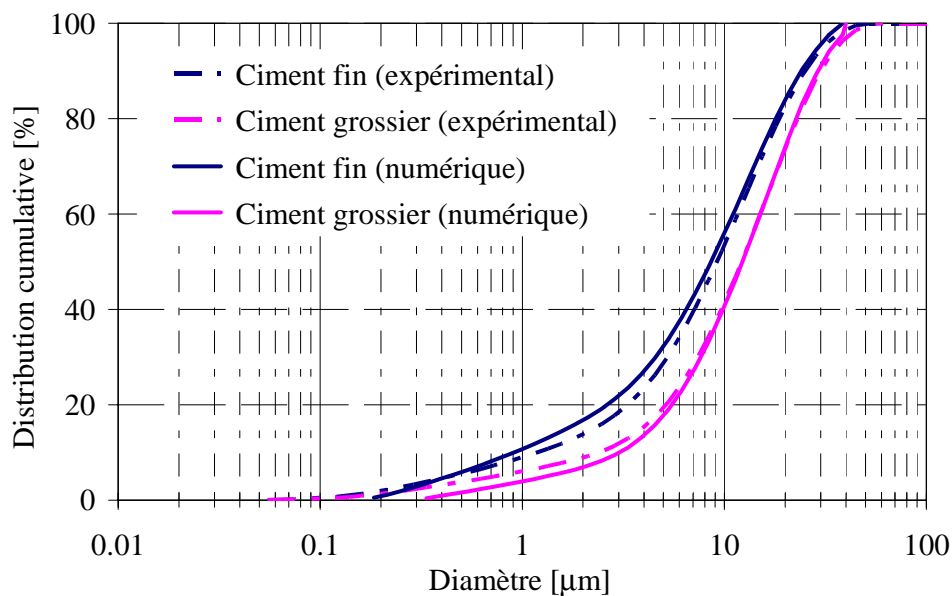
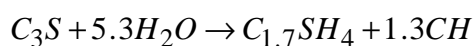


Figure 5.17: Granulométrie utilisée dans la simulation des deux ciments.

L'équation stœchiométrique de l'hydratation de l'alite est la suivante :



Eq.5. 15

Exprimée en volumique, cette équation devient :

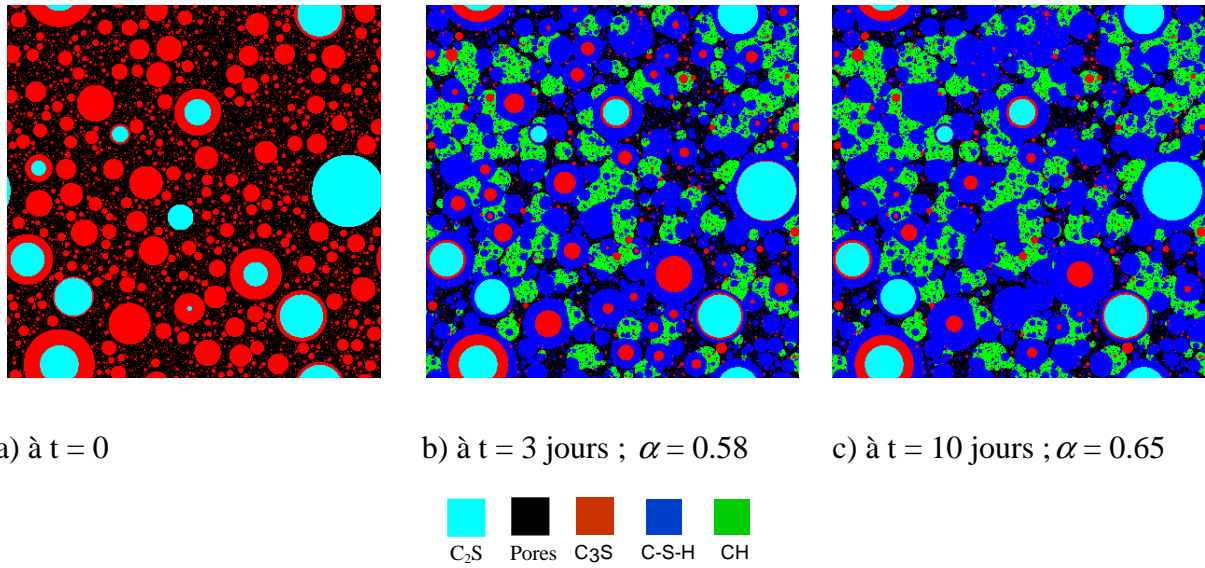
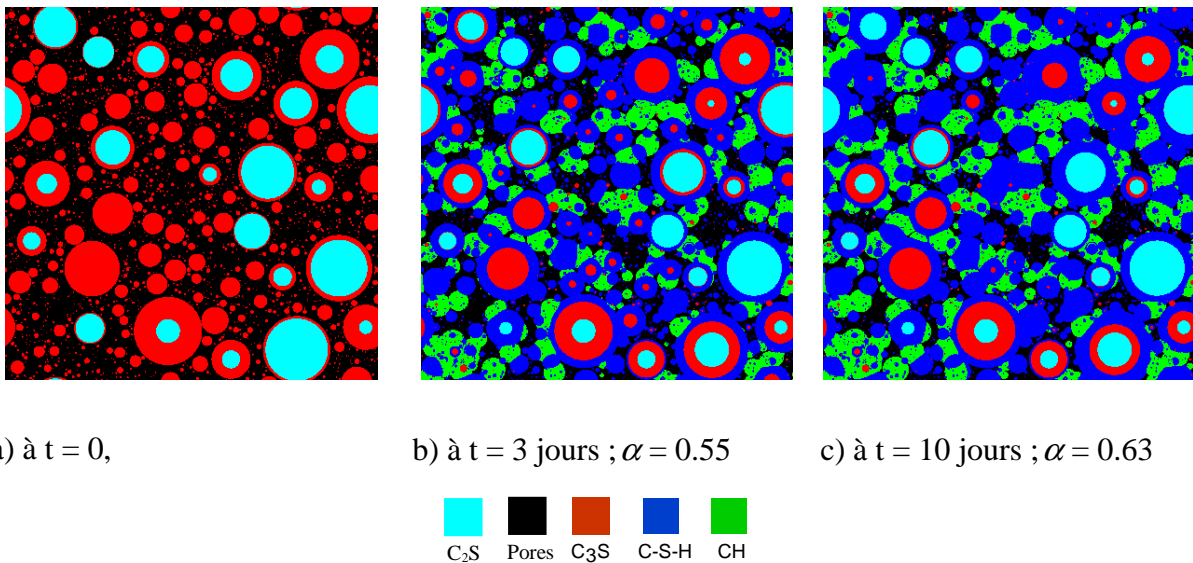
$$V_{C_3S} + 1.318 V_{H_2O} \rightarrow 1.57 V_{C-S-H} + 0.596 V_{CH} \quad \text{Eq.5. 16}$$

En considérant les densités suivantes :

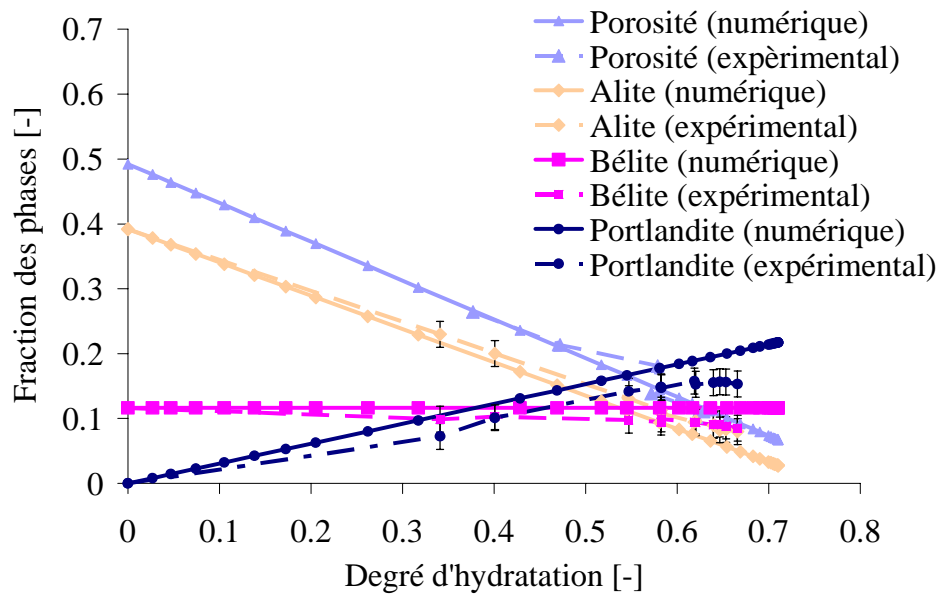
	C₃S	C₂S	CH	C-S-H
$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	3.15	3.28	2.24	2

Tableau 5.3 : Densités des différentes phases de la microstructure

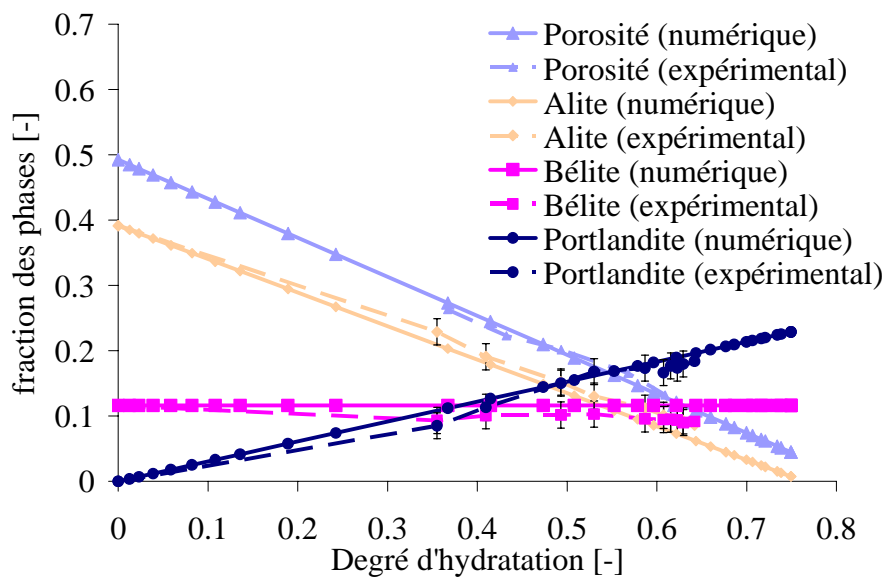
La Figure 5.18 et Figure 5.19 présentent respectivement l'évolution de la microstructure simulée pour le ciment fin et grossier pour E/C =0.30.

Figure 5.18: Coupe bidimensionnelle de la microstructure, ciment fin, $E/C = 0.30$.Figure 5.19 : Coupe bidimensionnelle de la microstructure, ciment grossier, $E/C = 0.30$

L'évolution des fractions volumiques des différentes phases en fonction du degré d'hydratation pour ces deux microstructures est présentée et comparé aux résultats expérimentaux (chapitre 3) dans les Figure 5.20, Figure 5.21 et Figure 5.22. Ces figures montrent en général une bonne corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux.

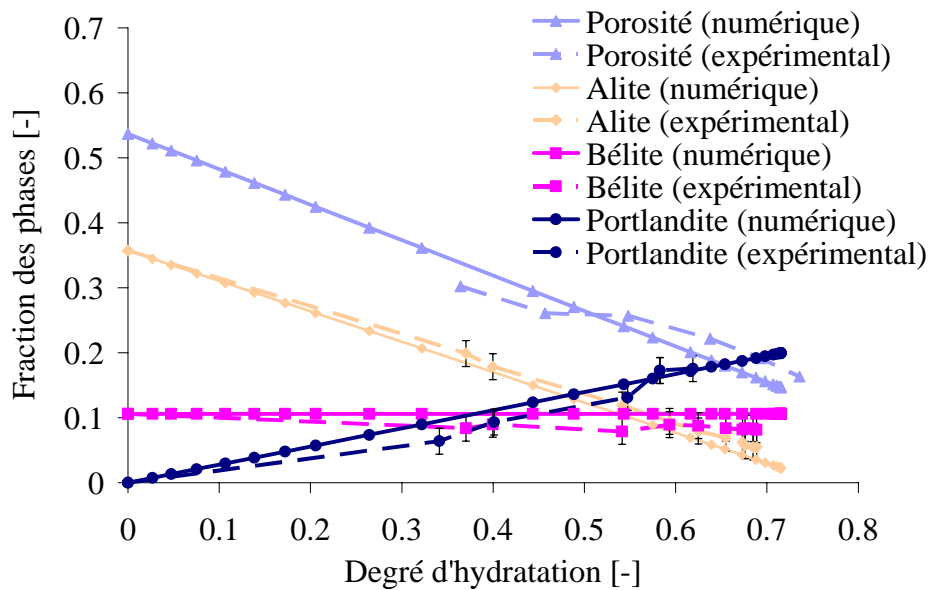


a) Ciment fin

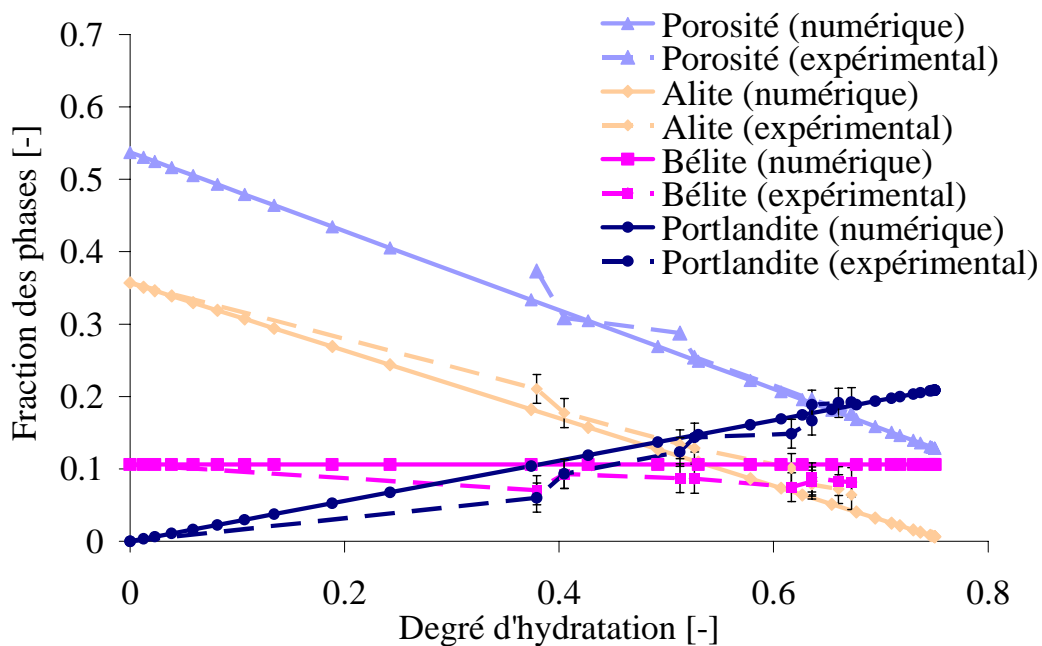


b) Ciment grossier

Figure 5.20: Concentration des différentes phases durant l'hydratation $E/C = 0.30$.

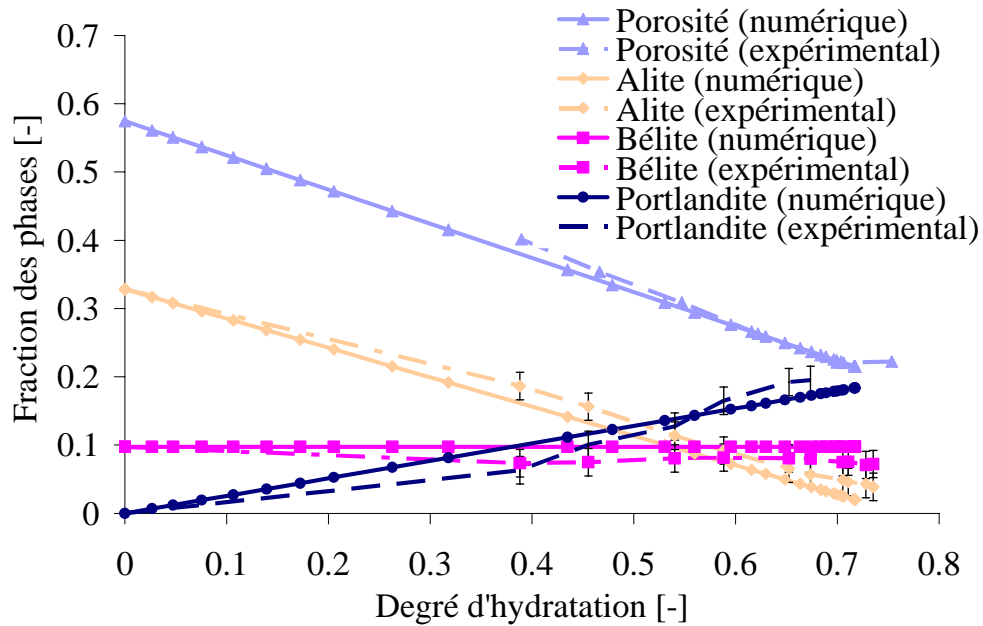


a) Ciment fin

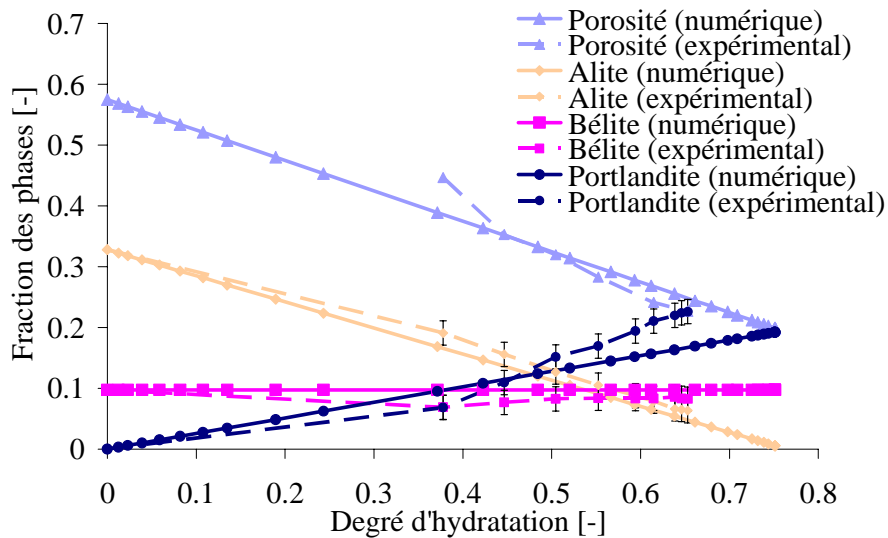


b) Ciment grossier

Figure 5.21 : Concentration des différentes phases durant l'hydratation, E/C = 0.36.



a) Ciment fin



b) Ciment grossier

Figure 5.22 : Concentration des différentes phases durant l'hydratation, E/C = 0.42.

L'évolution du degré d'hydratation pour les deux ciments, pour les différents rapports E/C, est présentée respectivement dans les Figure 5.23 et Figure 5.24. On remarque une bonne

corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux obtenues par la technique DRX.

Le degré d'hydratation, calculé numériquement à chaque pas d'hydratation, présente le degré d'hydratation de la phase alite multiplié par sa concentration massique :

$$\alpha(t) = \alpha_{C_3S} \cdot [\% C_3S]$$

Eq.5. 17

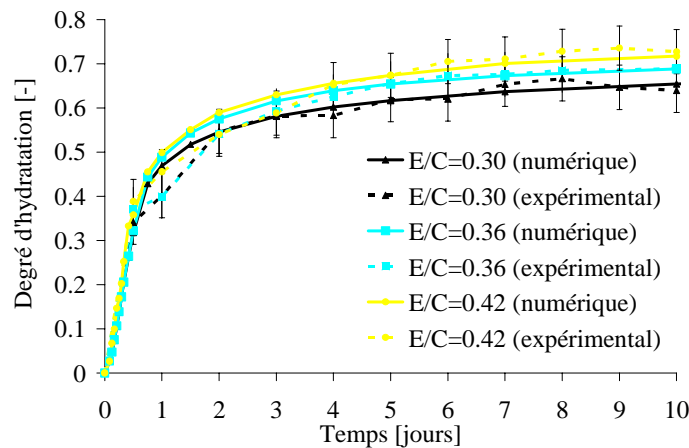


Figure 5.23 : Développement du degré d'hydratation en fonction du temps pour différents rapports E/C et (ciment fin, comparaison entre le numérique et l'expérimental).

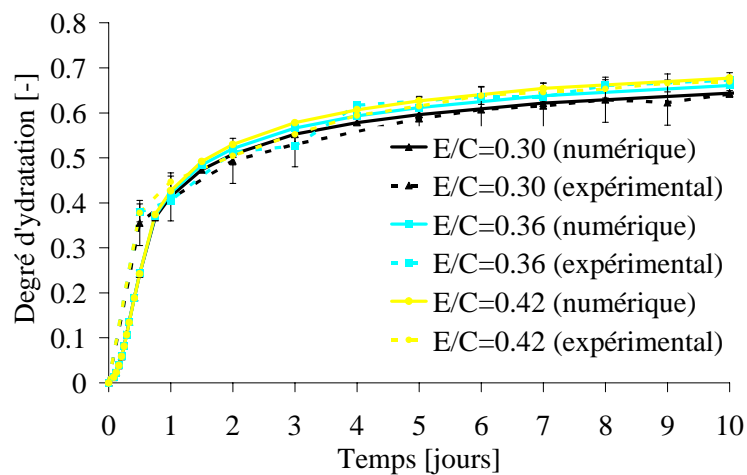


Figure 5.24: Développement du degré d'hydratation en fonction du temps pour différents rapports E/C et (ciment grossier, comparaison entre le numérique et l'expérimental).

5.6.2 Retrait chimique

Connaissant la fraction de la phase du C_3S à chaque pas d'hydratation, le retrait chimique est déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\Delta\varepsilon(t) = \Delta\varepsilon_{C_3S} M_{C_3S}(t) \quad \text{Eq.5. 18}$$

$$M_{C_3S} = \alpha_{C_3S} [\%C_3S] \quad \text{Eq.5. 19}$$

Où $\Delta\varepsilon_{C_3S}$ désigne le retrait chimique total en (mm^3/g) produit pour une hydratation de 1g de C_3S et $M_{C_3S}(t)$ est la fraction massique de cette phase à chaque instant t calculé à partir de degré d'hydratation de cette phase au temps t, multiplié par sa fraction massique obtenue par DRX.

La Figure 5.25 et Figure 5.26 présentent le retrait chimique calculé numériquement et à partir de l'expérience, une bonne concordance entre les deux techniques pour toute la période d'étude et pour les deux ciments est constatés.

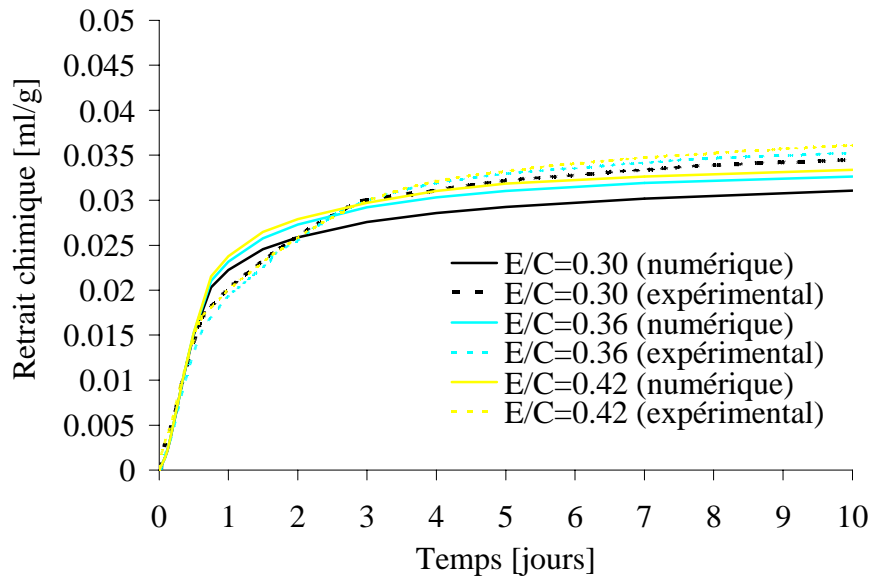


Figure 5.25 : Evolution du retrait chimique pour différents rapports E/C et (ciment fin, comparaison entre le numérique et l'expérimental).

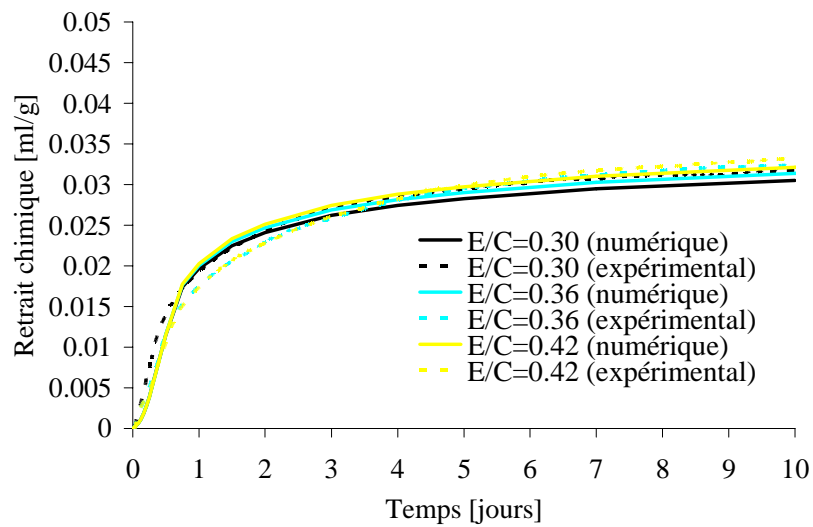


Figure 5.26 : Evolution du retrait chimique pour différents rapports E/C et (ciment grossier, comparaison entre le numérique et l'expérimental).

5.6.3 Evolutions des propriétés élastiques

Les simulations numériques sont effectuées en assignant aux différentes phases les propriétés indiquées dans le Tableau 5.4.

	C ₃ S	C ₂ S	C-S-H	CH	pores
E [GPa]	135	130	26	38	0.001
ν [-]	0.3	0.3	0.24	0.315	0.499924

Tableau 5.4: Les propriétés intrinsèques des différentes phases solides et de la phase poreuse [Constantinides 2004, Acker 2001].

Les calculs sont effectués uniquement en prenant en compte la compressibilité de l'eau. Les résultats sont présentés et comparés à ceux obtenus expérimentalement par ultrasons dans les Figure 5.29, Figure 5.30, Figure 5.29 et Figure 5.30. En général, on constate que les résultats numériques sous-estiment les mesures expérimentales, en particulier à long terme. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces différences. En effet, les modules mesurés expérimentalement sont plutôt des modules dynamiques alors que ceux déterminés numériquement sont des modules statiques. La différence des deux microstructures (réelle et virtuelle) constitue aussi une source de cet écart. En effet, les mêmes si les fractions volumiques des différents phases sont pratiquement identiques (Figure 5.19, 5.20, 5.21), leur distribution spatiale n'est certainement pas la même. Il y a aussi l'effet de la température. En effet, le module d'Young obtenu par la méthode expérimentale n'était pas mesuré en condition isotherme, une variation de température maximale de 9°C est constatée dans les échantillons. Le quatrième paramètre qui peut contribuer à cette différence entre les deux modules est le fait que dans le calcul numérique, on a considéré que le module du C-S-H a comme valeur 26 GPa alors que cette valeur peut atteindre 40 GPa dans le cas du C-S-H interne (Constantinides [2004]).

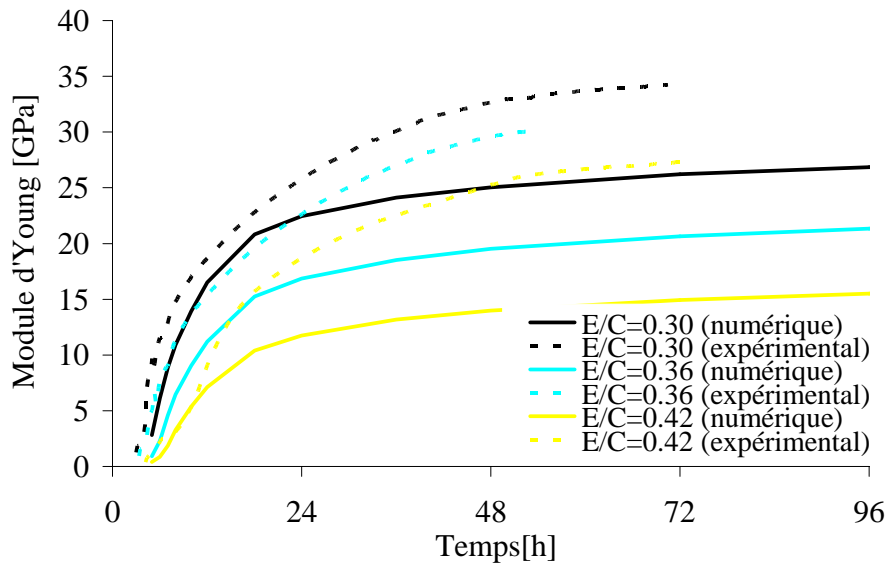


Figure 5.27 : Evolution du module d'Young pour différents rapports E/C, ciment fin.

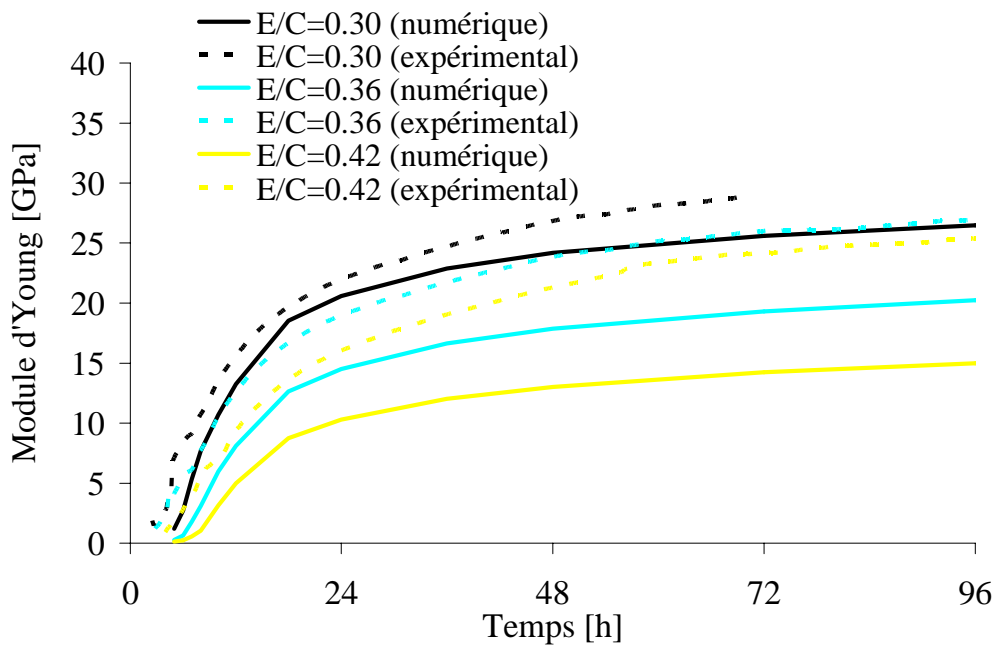


Figure 5.28: Evolution du module d'Young pour différents rapports E/C, ciment grossier.

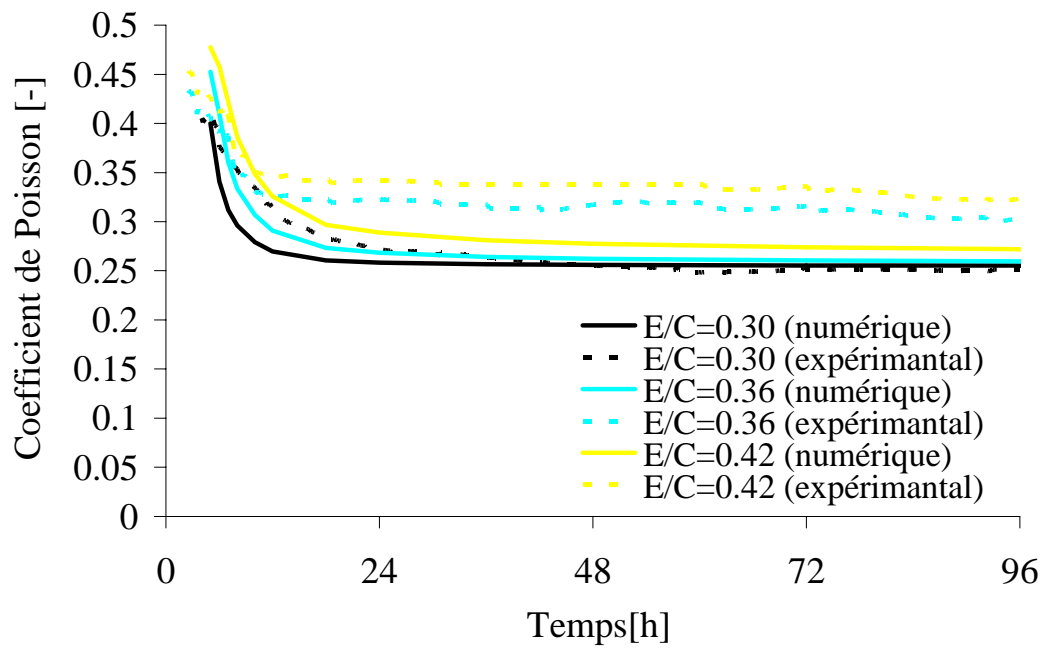


Figure 5.29 : Evolution de coefficient de Poisson pour différents rapports E/C, ciment fin.

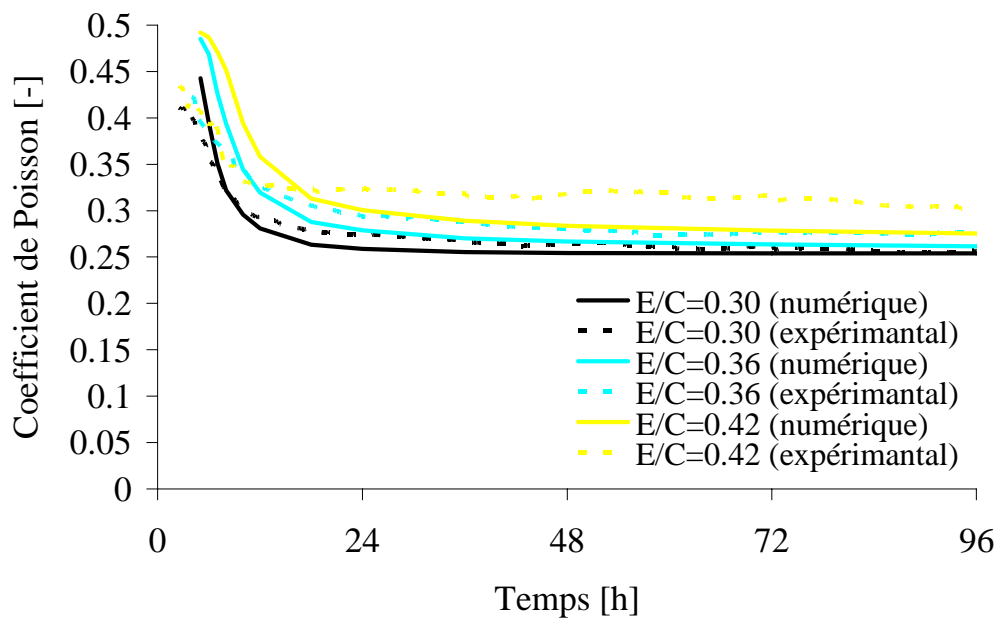


Figure 5.30: Evolution de coefficient de Poisson pour différents rapports E/C, ciment grossier.

5.6.4 Modélisation du retrait endogène

Dans ce modèle, la simulation du processus de vidange des pores capillaires, tel qu'admis en général dans la littérature, où les ménisques apparaissent d'abord dans les pores les plus grands n'est pas encore implémenté. Pratiquement, il fallait pouvoir définir, dans l'espace 3D de la microstructure, chaque pore par sa taille, ses caractéristiques topologiques et sa position spatiale. La dépression capillaire est alors appliquée là où elle est sensée exister localement. Pour cette raison, nous nous sommes contentés d'appliquer une approche plutôt macroscopique de la dépression capillaire au lieu d'une approche microscopique ou micromécanique.

Le premier modèle consiste à soumettre le squelette à une compression hydrostatique macroscopique qui dérive de la dépression capillaire, et en négligeant le couplage poro-mécanique (interaction fluide-solide), Hua [1995]. Le second, Vlahinic et al. [2008], par contre, est un modèle poro-élastique puisque l'interaction fluide-solide est prise en compte à travers la théorie de Biot.

Dans les deux cas, nous adopterons une approche incrémentale afin de pouvoir capter l'effet du vieillissement (durcissement) du matériau. L'effet du fluage est également investigué mais à titre illustratif seulement puisque les fonctions fluage utilisées sont basées sur des résultats expérimentaux de la littérature et non pas générées par le modèle lui-même.

5.6.4.1 Distribution des pores et dépression capillaire

La distribution des pores est grossièrement déterminée à travers l'application d'un algorithme d'érosion de pixels implémenté dans le modèle d'hydratation. La méthode n'est qu'approximative et dépend largement de la finesse du maillage utilisé. La Figure 5.34 et la Figure 5.35 présentent des exemples de la distribution des pores pour les deux ciments à différents temps d'hydratation. Il a été extrêmement difficile d'aller au-dessous de 25 nm. Une comparaison avec les résultats de la porosité à mercure (Figures 3.32 à 3.34) illustre bien la difficulté de la méthode utilisée ici à capter la porosité fine. En effet, l'aplatissement des

courbes numériques des distributions cumulatives est dû au fait que la résolution de calcul a atteint la taille moyenne des pores.

Connaissant cette distribution ainsi que la fraction volumique des pores gazeux f_g (retrait chimique) à chaque pas d'hydratation, le rayon du pore où le ménisque est supposé exister peut donc être déterminé (Figure 5.31). A partir de ce rayon de pore critique R_c et en appliquant la loi de Laplace, la dépression capillaire σ_{cap} peut donc être déterminée à chaque pas d'hydratation (Figure 5.32, Figure 5.33).

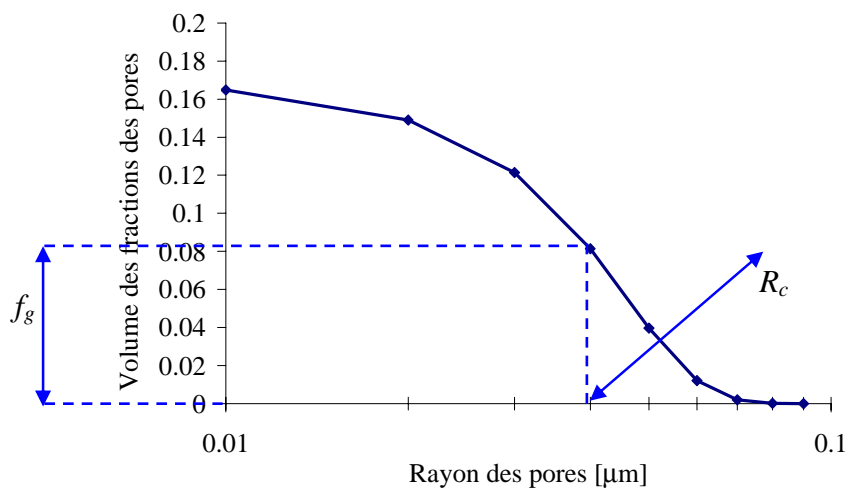


Figure 5.31 : Démonstration pour la détermination du rayon critique.

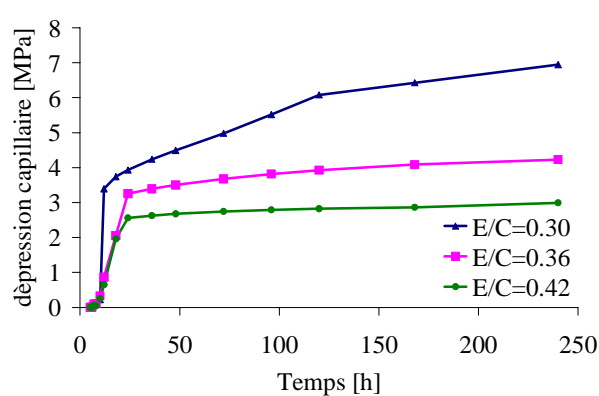


Figure 5.32 : La dépression capillaire pour différents rapports E/C, ciment fin.

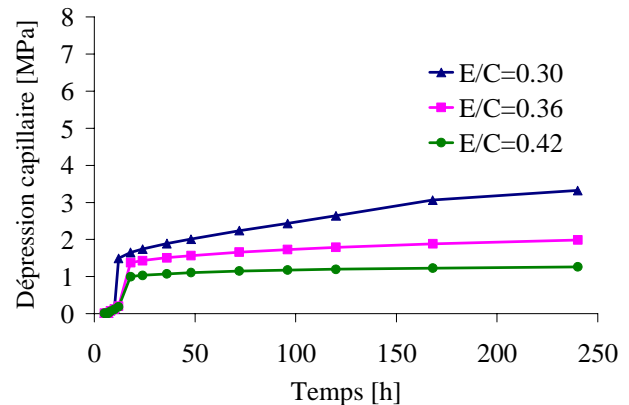
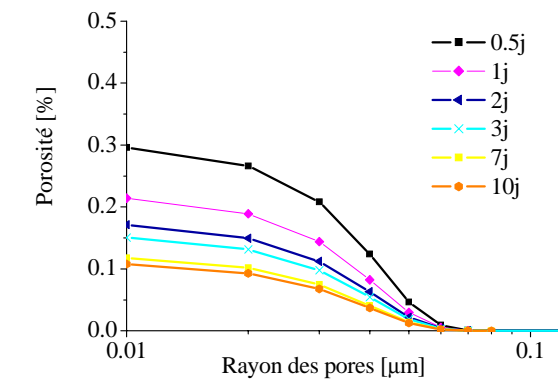
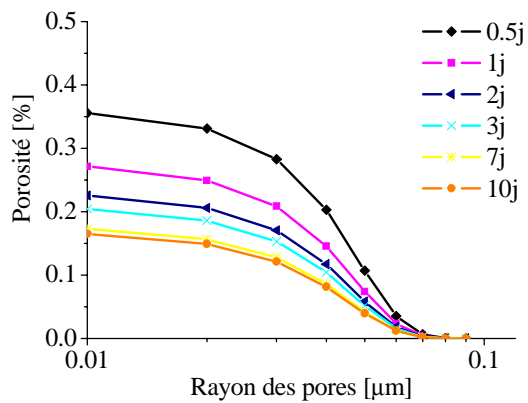


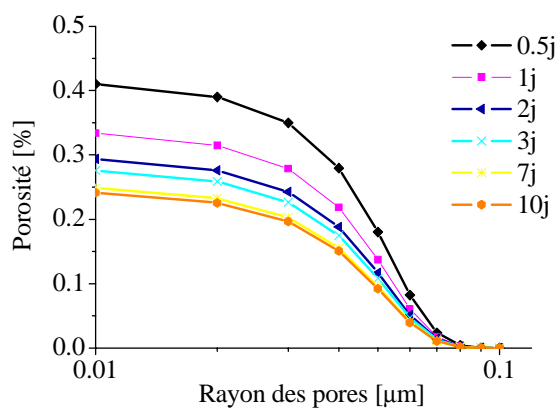
Figure 5.33 : La dépression capillaire pour différents rapports E/C, ciment grossier.



a) E/C = 0.30

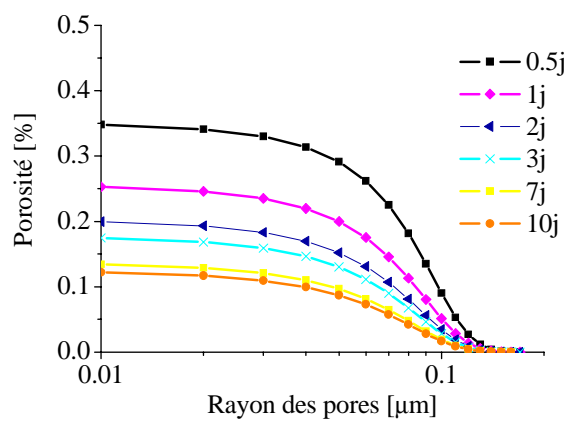


b) E/C = 0.36

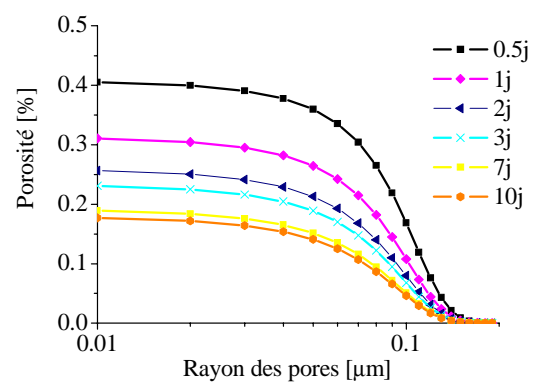


c) E/C = 0.42

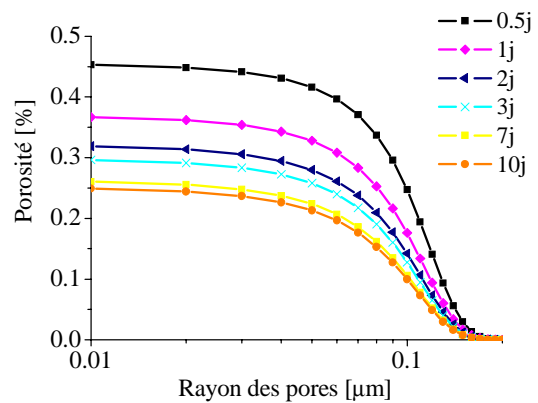
Figure 5.34 : La distribution des pores pour le ciment fin pour différents âges d'hydratation.



a) E/C = 0.30



b) E/C = 0.36



c) E/C = 0.42

Figure 5.35 : La distribution des pores pour le ciment grossier pour différents âges d'hydratation.

5.6.4.2 Approche contrainte solide macroscopique

Cette approche est basée sur le fait que le squelette solide de la pâte de ciment est macroscopiquement soumis au tenseur de contrainte sphérique $\Sigma \delta_{ij}$, défini par:

$$\Sigma(t) = \sigma_{cap}(t)\Phi(t) \quad \text{Eq.5. 20}$$

Où $\Sigma(t)$ est la contrainte hydrostatique macroscopique à l'instant t , $\sigma_{cap}(t)$ est la dépression capillaire à l'instant t et $\Phi(t)$ est la porosité totale à l'instant t .

En écriture incrémentale, le retrait d'auto-dessiccation linéique du matériau $\varepsilon_r(t)$ est alors défini par l'équation :

$$\dot{\varepsilon}_r(t) = \dot{\varepsilon}_{el}(t) + \dot{\varepsilon}_{dur}(t) = \frac{(1-2\nu)}{E(t)} \dot{\Sigma}(t) + \frac{(1-2\nu)}{E^2} \Sigma(t) \dot{E}(t) \quad \text{Eq.5. 21}$$

Ou en forme intégrale :

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(t) &= \int_{t_0}^t \left(\frac{(1-2\nu)}{E(u)} \dot{\Sigma}(u) + \frac{(1-2\nu)}{E^2} \Sigma(u) \dot{E}(u) \right) du \\ &= \frac{(1-2\nu)}{E(t)} \Sigma(t) + \int_{t_0}^t \left(\frac{(1-2\nu)}{E^2} \Sigma(u) \dot{E}(u) \right) du \end{aligned} \quad \text{Eq.5. 22}$$

$\varepsilon_{el}(t)$ et $\varepsilon_{dur}(t)$ représentent la partie élastique et la partie due au vieillissement (solidification) de la déformation respectivement ; t est le temps actuel et t_0 le temps de prise.

Le terme du vieillissement vient du fait que les différentes couches d'hydrates ont une déformation initiale différente car elles se forment à des moments différents ; chaque nouvelle couche se dépose sur une ancienne qui s'est déjà déformée sous l'effet de la dépression capillaire, Hua [1992].

La Figure 5.36 et la Figure 5.37 présentent le retrait endogène déterminé pour les deux ciments à différents rapports E/C.

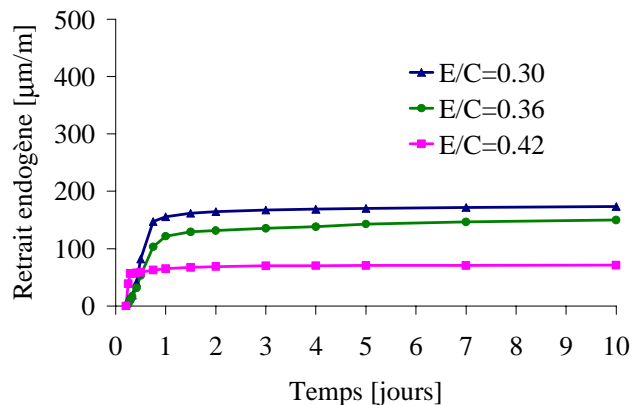


Figure 5.36 : Evolution du retrait endogène pour le ciment fin.

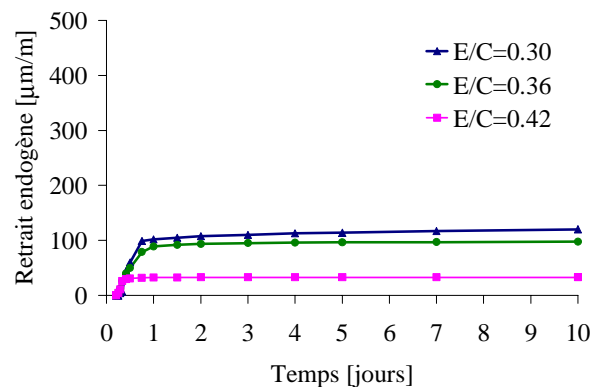


Figure 5.37 : Evolution du retrait endogène pour le ciment grossier.

La forme des courbes est qualitativement correcte par rapport aux résultats expérimentaux. Les résultats aussi sont cohérents vis-à-vis du rapport E/C. La Figure 5.38 présente une superposition des résultats numériques et expérimentaux pour le rapport E/C = 0.30. En général, les résultats coïncident dans les premières 24h mais ont tendance à diverger à long terme. A long terme et comme constaté plus pour les modules d'élasticité, les résultats de la modélisation sous-estiment largement ceux obtenus expérimentalement.

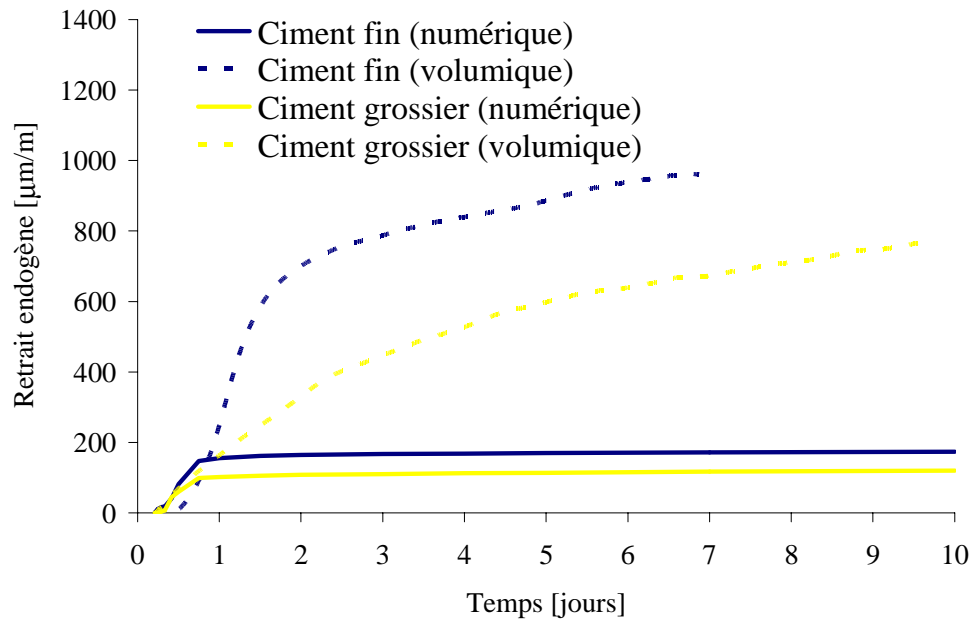


Figure 5.38: Retrait endogène mesuré et calculé pour les deux ciments ($E/C = 0.30$).

Par ailleurs, il faut noter que la composante visqueuse du comportement n'est pas prise en compte dans ce calcul.

Afin d'illustrer l'effet du comportement différé (viscoélastique) sur l'amplitude de la déformation endogène, nous proposons de caractériser la fonction fluage d'une pâte de ciment à jeune âge sur la base des résultats expérimentaux de Tamtsia [2004] (Figure 5.39).

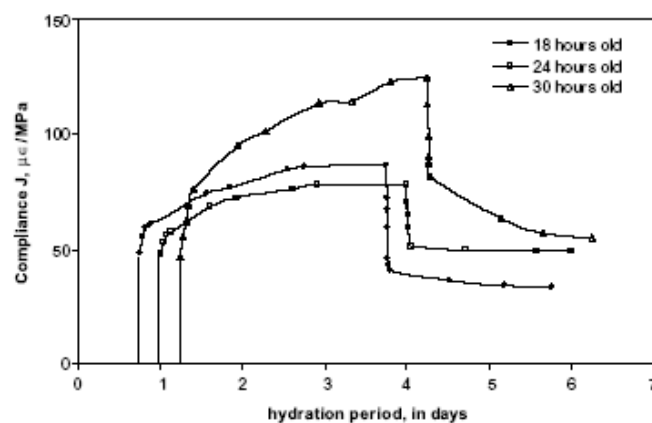


Figure 5.39 : Fonctions fluages des pâtes de ciment, Tamtsia [2004].

Le comportement viscoélastique vieillissant d'un matériau homogène isotrope peut être décrit par une fonction de fluage unidimensionnelle $J(t, t_0)$ représentant la déformation unidimensionnelle au temps t sollicitée par une charge unitaire constante placée à l'instant t_0

$$J(t, t_0) = \frac{1 + \varphi(t - t_0)}{E(t_0)}$$

où $E(t_0)$ module élastique instantané au temps t_0 et $\varphi(t - t_0)$ est le coefficient de fluage.

On se propose d'utiliser un modèle parabolique pour caractériser les résultats de Tamtsia [2004].

$$\varphi(t - t_0) = \left(\frac{t - t_0}{\tau}\right)^k$$

Les parties différées des déformations sont pratiquement parallèles, ce qui permet de supposer sans grande erreur, que les paramètres k et τ peuvent être considérés indépendants de l'âge de mise en charge t_0 . L'identification sur l'une des courbes de fluage donne à $k=0.37$ et $\tau = 105.64h$.

En présence du fluage, la relation 5.22 devient

$$\begin{aligned} \varepsilon_r(t) &= \int_{t_0}^t \left(\frac{(1-2\nu)}{E(u)} \dot{\Sigma}(u) + \frac{(1-2\nu)}{E^2} \Sigma(u) \dot{E}(u) + \varphi(t - t_0) \frac{(1-2\nu)}{E(u)} \dot{\Sigma}(u) \right) du \\ &= \int_{t_0}^t \left((1-2\nu) J(t, t_0) \dot{\Sigma}(u) du \right) + \int_{t_0}^t \left(\frac{(1-2\nu)}{E^2} \Sigma(u) \dot{E}(u) \right) du \end{aligned} \quad \text{Eq.5. 23}$$

Les Figure 5.40 et Figure 5.41 présentent respectivement les résultats trouvés pour le retrait endogène en tenant compte de fluage. On peut observer une augmentation du retrait pour les deux ciments et pour tous les rapports E/C. Par exemple, pour le ciment fin, le retrait passe de 173 $\mu\text{m/m}$ à 232 $\mu\text{m/m}$ pour E/C = 0.30 à dix jours d'hydratation après la considération du fluage ; ce qui représente 15% environ de la déformation totale.

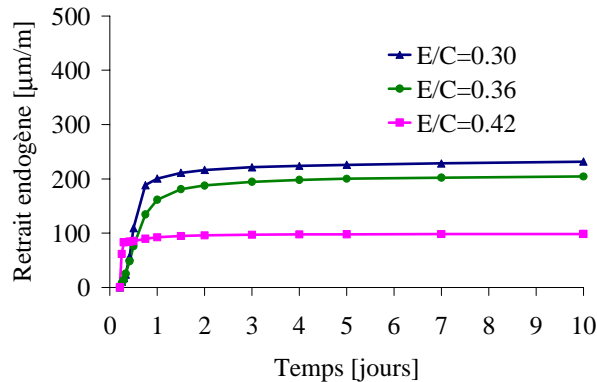


Figure 5.40 : Evolution du retrait endogène pour le ciment fin.

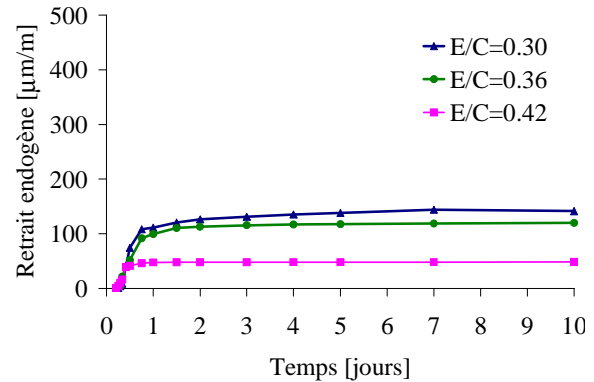


Figure 5.41 : Evolution du retrait endogène pour le ciment grossier.

5.6.4.3 Approche poroélastique, Vlahinic [2008]

Nous nous proposons d'utiliser la relation introduite Vlahinic et al. [2008]. Cette relation dérive d'une approche poroélastique de type Biot et permet de déterminer la part élastique de la déformation endogène par l'expression suivante :

$$\varepsilon_{el}(t) = \frac{\sigma_{cap}}{3} \left(\frac{1}{K_p} - \frac{1}{\bar{K}(S)} \right) \quad \text{Eq.5. 24}$$

Où K_p est le module de compressibilité drainé du squelette solide. $\bar{K}(S)$ représente le module de compressibilité effectif du milieu poreux formé par la phase solide et la phase gazeuse nouvellement créée par l'auto-dessiccation. Avant le début de l'auto-dessiccation (cas saturé, $S=1$), $\bar{K}(S)$ est simplement égal au module de compressibilité de la phase solide K_s . A la fin de l'auto- dessiccation ($S=0$), $\bar{K}(S)$ est égal au module drainé K_p .

\bar{K} est estimé ici par la borne supérieure de Hashin-Shtrikman :

$$\bar{K} = \bar{K}_{HS}^+ = \frac{4(1-f_g)G_s K_s}{3f_g K_s + 4G_s} \quad \text{Eq.5. 25}$$

Où f_g est la fraction des pores gazeux, K_s et G_s présentent respectivement le module de compressibilité et le module de cisaillement de la phase solide. Des mesures directes avec variation du rapport E/C ont montré que ces deux paramètres prennent les valeurs suivantes: $K_s = 40-50 GPa$; G_s est calculé avec l'hypothèse du coefficient de Poisson $\nu_s = 0.2$, Grasely et al. [2006]. Dans ce travail, on prend $K_s = 45 GPa$.

En écrivant la forme incrémentale de la relation 5.23 et en introduisant la part dû au durcissement :

$$\varepsilon_{dur}(t) = \int_{t_0}^t \frac{\sigma_{cap}(u)}{3} \frac{K(u)}{K^2(u)} du \quad \text{Eq.5. 26}$$

$$\text{Avec } \frac{1}{K} = \frac{1}{K_p} - \frac{1}{K(S)}$$

Où t est le temps actuel, t_0 est le temps de prise 5h et ε_{dur} la déformation élastique due au durcissement.

La déformation endogène totale $\varepsilon_r(t)$ peut donc s'écrire sous forme intégrale :

$$\varepsilon_r(t) = \varepsilon_{el}(t) + \varepsilon_{dur}(t) = \int_{t_0}^t \frac{\dot{\sigma}_{cap}(u)}{3K(u)} du + \int_{t_0}^t \frac{\sigma_{cap}(u)}{3} \frac{K(u)}{K^2(u)} du \quad \text{Eq.5. 27}$$

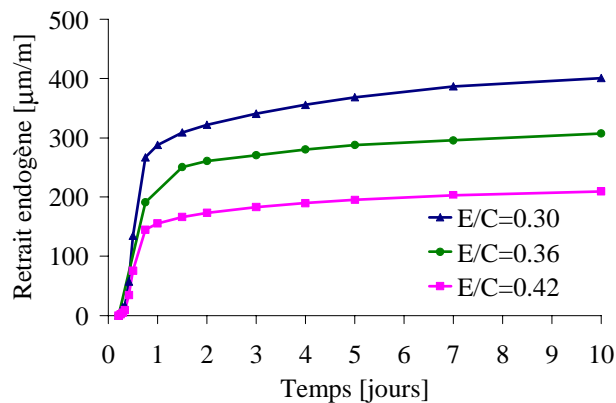


Figure 5.42 : Evolution du retrait endogène pour le ciment fin.

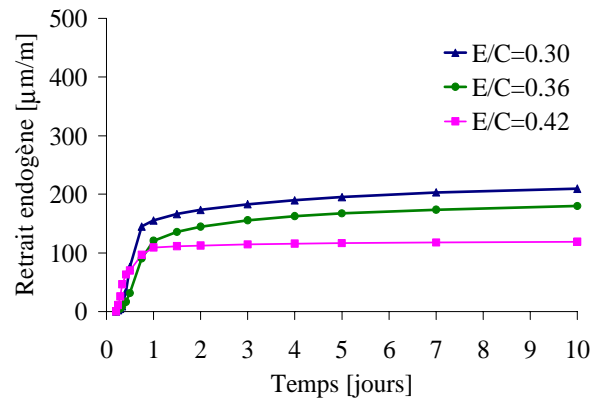


Figure 5.43 : Evolution du retrait endogène pour le ciment grossier.

Les résultats obtenus par modélisation pour l'évolution du retrait endogène pour les deux ciments (la Figure 5.42 et Figure 5.43) confirment les résultats trouvés dans le chapitre 4 ; une augmentation de la finesse de ciment ainsi qu'une diminution du rapport E/C favorise une augmentation du retrait endogène. L'amplitude du retrait endogène du ciment fin est de 400 $\mu\text{m/m}$ pour $E/C = 0.30$ contre 200 $\mu\text{m/m}$ pour $E/C = 0.42$ et pour le ciment grossier elle est de l'ordre de 210 $\mu\text{m/m}$ pour $E/C = 0.30$ contre 119 $\mu\text{m/m}$ pour $E/C = 0.42$.

A la Figure 5.44, la comparaison de deux ciments pour $E/C = 0.30$ avec les résultats expérimentaux montrent que les résultats numériques sous estiment le retrait endogène. Cette sous estimation atteint une valeur maximale de 570 $\mu\text{m/m}$ dans le cas de ciment fin contre une valeur de 560 $\mu\text{m/m}$ dans le cas de ciment grossier.

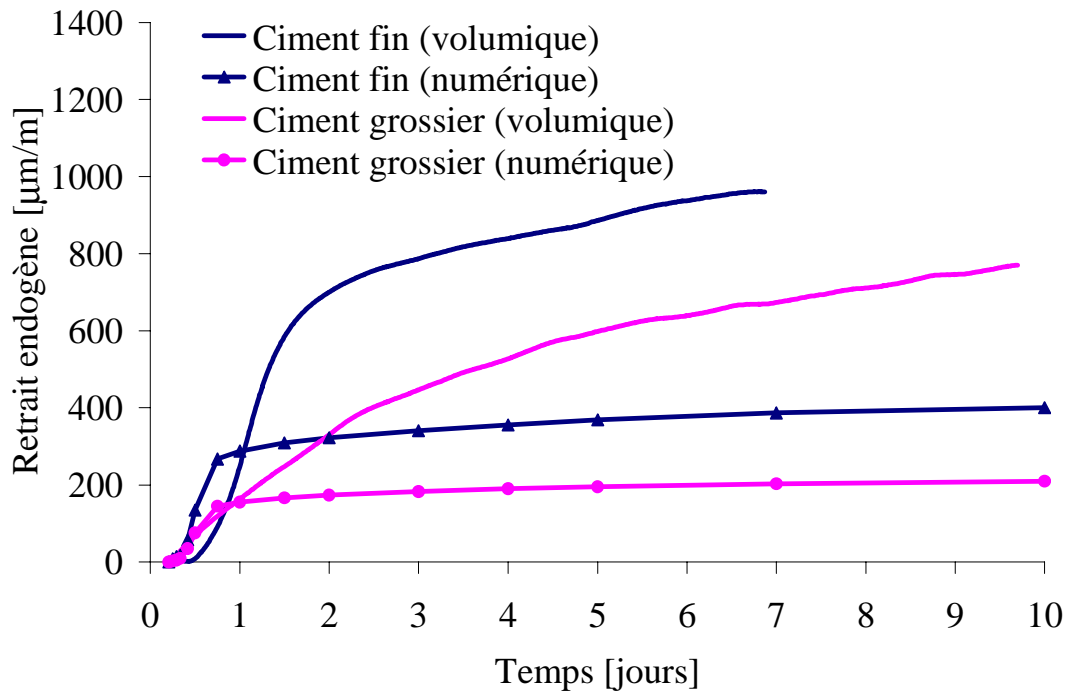


Figure 5.44 : Retrait endogène mesuré et calculé pour les deux ciments ($E/C = 0.30$).

De la même manière que dans la section précédente, nous introduisons l'effet du fluage :

$$\varepsilon_r(t) = \int_{t_0}^t \frac{\dot{\sigma}_{cap}(u)}{3K(u)} (1 + \varphi(t - t_0)) du + \int_{t_0}^t \frac{\sigma_{cap}(u)}{3} \frac{K(u)}{K^2(u)} du \quad \text{Eq.5. 28}$$

La Figure 5.45 et la Figure 5.46 présentent le retrait endogène en tenant compte de l'effet de fluage, une augmentation du retrait est remarquée pour les différents rapports E/C ainsi que pour les deux ciments. Ces résultats montrent l'effet considérable de la viscoélasticité; par exemple pour $E/C = 0.30$, le retrait passe d'une valeur égale à $400 \mu\text{m/m}$ à $530 \mu\text{m/m}$ pour le ciment fin et d'une valeur égale à $210 \mu\text{m/m}$ à $280 \mu\text{m/m}$ pour le ciment grossier.

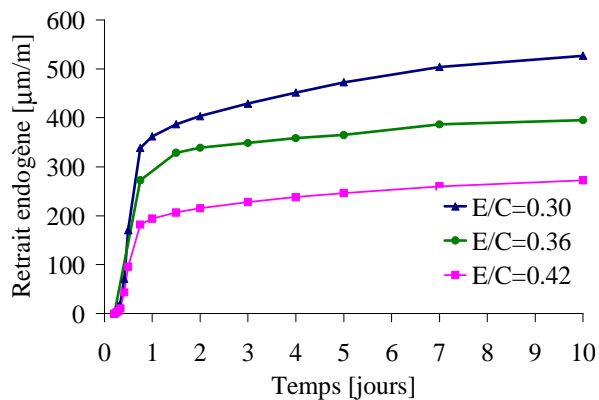


Figure 5.45 : Evolution du retrait endogène pour le ciment fin.

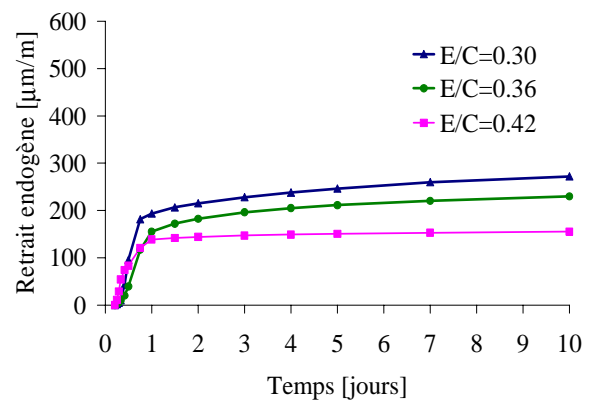


Figure 5.46 : Evolution du retrait endogène pour le ciment grossier.

On constate aussi que l'approche poroélastique qui prend en compte, même macroscopiquement, l'interaction fluide-solide semble prédire des déformations plus proches de ceux mesurées expérimentalement. Dans, tous les cas, des différences persistent avec l'expérience car nous n'avons pas aussi considéré la part qui peut provenir de l'endommagement et de la fissuration induits par les contraintes internes.

5.6.4.4 Retrait endogène calculé en utilisant des résultats expérimentaux

Dans les paragraphes précédents, on a calculé le retrait endogène des deux ciments en utilisant seulement les données fournies par le modèle. Dans cette partie, nous proposons d'étudier l'impact sur les déformations endogènes des deux ciments si on considère les scénarii II et III :

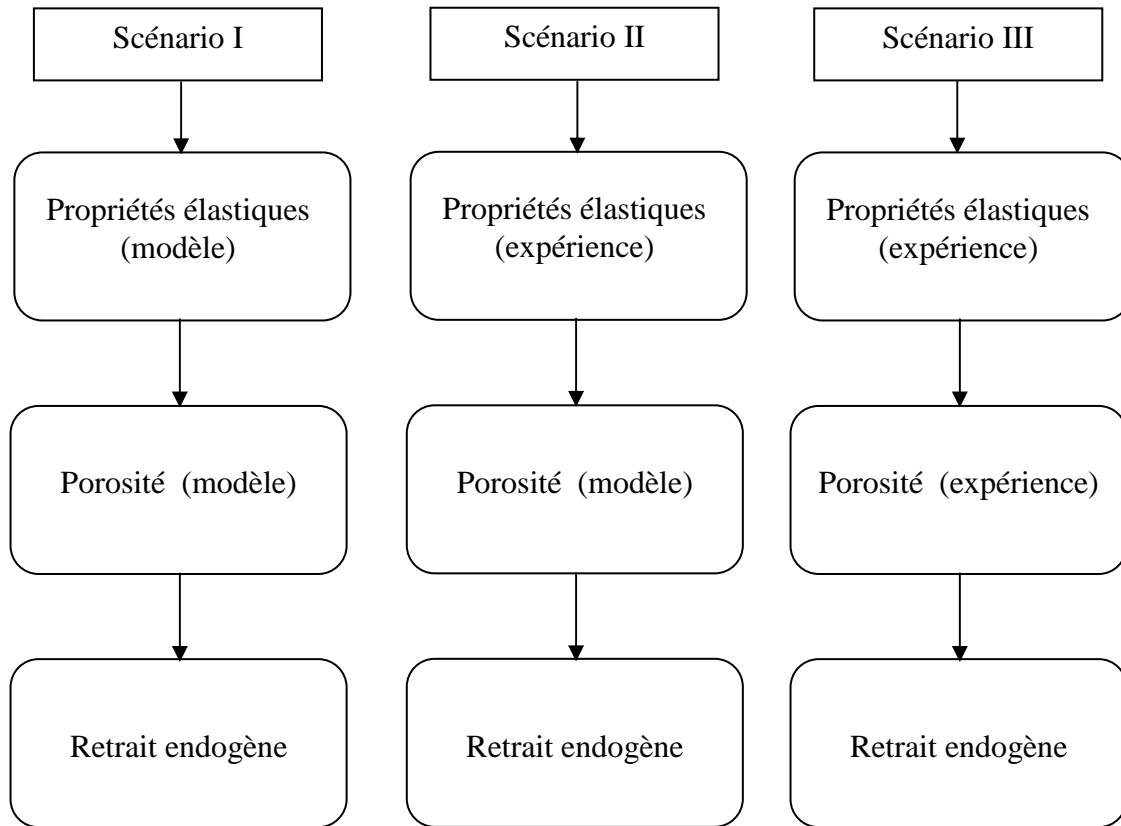


Figure 5.47 : Représentation des trois combinaisons.

Dans les trois cas, l'approche poroélastique est utilisée.

Concernant le scénario III, nous avons utilisé les résultats obtenus par la porosimétrie à mercure. Connaissant la contraction Le Chatelier à chaque instant t_0 et à l'aide des courbes obtenues par le porosimètre au mercure, on peut déterminer la pression $p_{Hg}(\Delta V(t_0))$ qui correspond au volume $\Delta V(t_0)$ de mercure injecté. Nous pouvons donc déterminer la dépression capillaire $p_c(\Delta V(t_0))$ [Hua 1992].

$$p_c(\Delta V(t_0)) = \frac{\gamma_{eau} \cos \theta_{eau}}{\gamma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} p_{Hg}(\Delta V(t_0)) \quad \text{Eq.5. 29}$$

Avec : $\gamma_{eau} = 0.073 \text{ J/m}^2$

$\theta_{eau} = 0^\circ$

$\gamma_{Hg} = 0.480 \text{ J/m}^2$

$\theta_{Hg} = 140^\circ$

La dépression capillaire obtenue, à partir de l'Eq.5.25, pour les deux ciments est présentée dans la Figure 5.48.

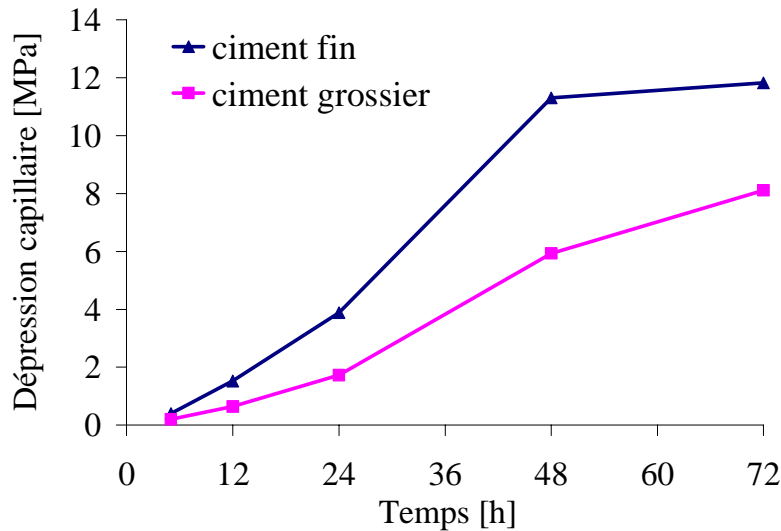


Figure 5.48 : Dépression capillaire pour les deux ciments, $E/C = 0.30$.

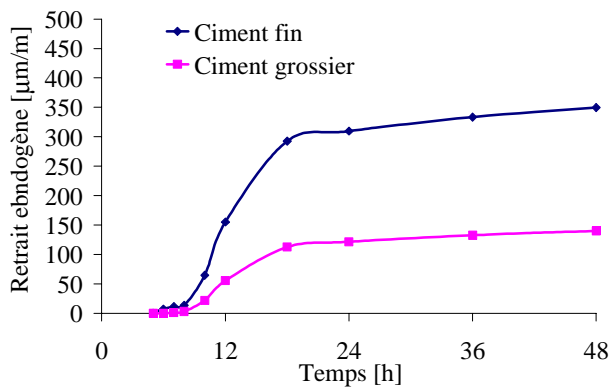


Figure 5.49 : Retrait endogène ; $E/C = 0.30$, 2^{ème} scénario

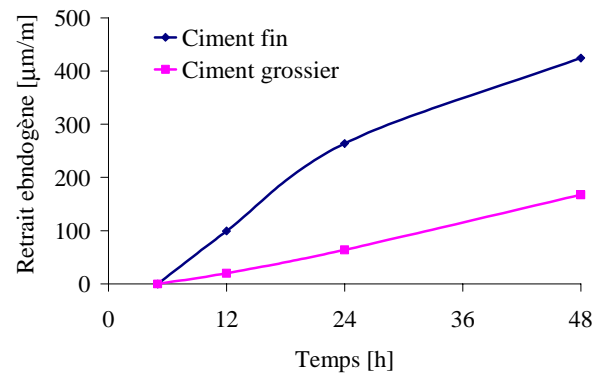


Figure 5.50 : Retrait endogène ; $E/C = 0.30$, 3^{ème} scénario

Les figures 5.49 et 5.50 montrent l'évolution du retrait endogène pour les deux derniers scénarii. On remarque l'effet de la porosité sur l'évolution du retrait endogène ; à 48 h, pour

$E/C = 0.30$ le retrait passe d'une valeur égale à $350 \mu\text{m/m}$ dans le premier cas à une valeur égale à $430 \mu\text{m/m}$ lorsqu'on utilise la porosité trouvée par l'expérience.

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre, un modèle numérique, capable de prédire les propriétés mécaniques et les déformations endogènes où les données de départ se résument en la distribution granulométrique du ciment et le rapport E/C , a été développé. Ce modèle est quasi-indépendant des données expérimentales, exceptées les propriétés intrinsèques des phases à l'échelle microscopique, tels les modules d'élasticité intrinsèques des phases qu'on peut caractériser, par exemple, par nano-indentation. Les techniques d'homogénéisation ont été adoptées afin de déterminer les propriétés élastiques de la pâte de ciment. L'effet de surface de contact a été montré sur l'évolution du module d'Young à jeune âge ainsi que l'effet des rapports E/C et de la finesse. La modélisation du retrait endogène est déterminée à partir d'une microstructure représentative de la pâte de ciment étudiée. Cependant, il n'a pas été possible d'appliquer une approche micromécanique de la dépression capillaire en raison de la difficulté de caractériser entièrement la distribution spatiale et topologique des pores.

Références

- [1] Acker P., [2001], ' Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms '. in: F.-J. Ulm, Z.P. Bazant, F.H. Wittmann (Eds.), *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of concrete and Other Quasi- Brittle Materials*, Proc. of the Sixth International Conference CONCREEP6, Elsevier, Oxford, UK, , pp. 15– 25.
- [2] Bache H. [1970], ' Model for strength of brittle materials build of particles joined at points of contact '. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.53, pp.654-658.
- [3] Bangham D.H., [1937], 'The Gibbs adsorption equation and adsorption on solids'. *Trans.far.Soc.*83, pp. 805-811, cité par [Hua 1992].
- [4] Bazant Z.P [1982] ' Mathematical models for creep and shrinkage of concrete' *Creep and shrinkage in concrete structures*, Edited by Bazant Z.P & Wittmann F.H, Ch 7, pp 163-256.
- [5] Bernard O., Ulm F., Lemarchand E., [2003], 'A multiscale micromechanics- hydration model for the early-age elastic properties of cement- based materials'. *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.1293-1309.
- [6] Bishnoi, S. [2008], ' Vector modelling of hydrating cement microstructure and kinetics'. Thèse de doctorat, EPFL.
- [7] Boumiz A., [1995], 'Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge'. Thèse de Doctorat, Université Paris VII : Paris.
- [8] Christensen R.M., Lo K.H. [1986], 'Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models ', *J. Mech. Phys. Solids*, 27, 315-330; *ibid.*, Erratum, *J. Mech. Phys. Solids*, 34, 639, 1986.
- [9] Constantinides G., Ulm F., [2004], ' The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling'. *Cement and Concrete Research* vol. 34, p. 67-80.
- [10] Ferraris C.F and Wittmann,F.H. [1987], 'Shrinkage mechanisms of hardened cement paste'. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, n°3, p.453-464.
- [11] Granju J.L., Maso J.C [1984], 'Hardened Portland cement pastes, modelisation of the Micro-Structure and evolution laws of mechanical properties. I-Basic results'. *Cement and Concrete Research*, vol. 14, p.249-256.
- [12] Guidoum A, Jaouadi I., Bishnoi S., Navi P., [2007] 'Modeling mechanical properties of cement-based materials from their microstructure'. *International Conference on Cement Chemistry (ICC)*, Montreal.

- [13] Hill R., [1963], 'Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles. J. Mech. Phys. Solids, vol.11, 357-372.
- [14] Hua C., [1992], 'Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante'. Thèse de doctorat, ENPC.
- [15] Hua C., Acker,P. Ehrlacher A., [1995], 'Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste'. Cement and Concrete Research, Vol.25, No.7, pp.1457-1468.
- [16] Hua C., Acker,P. Ehrlacher A., [1997], 'Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste II. Modelling at scale oh hydrating grains'. Cement and Concrete Research, Vol.27, No.2, pp.245-258.
- [17] Huet C., [1990] , ' Application of variational concepts to size effects in elastic heterogeneous bodies'. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.38, No 6, pp. 813-841.
- [18] Jaouadi I., Guidoum A., and Scrivener K., [2008] ' Modeling autogenous shrinkage of hydrating cement paste'. CONMOD08, Delft.
- [19] Jaouadi I., Guidoum A. and Scrivener, K., [2008] ' Modeling mechanical and volume change of hydrating cement paste'. SGS'08,Tunisia.
- [20] Koenders E., Van Breugel K., [1997], 'Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste'. Cement and Concrete Research vol. 27, n°10, p. 1489-1499.
- [21] Mounanga P., khelidj A. , Loukili A. et V. Baroghel [2004] 'Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes analytical approach'. Cement and Concrete Research, vol. 34, p.255-265.
- [22] Naville H.A., Jones, [1928], 'The study of hydration changes by a volume-change method', Colloid Symp.Monogr.VI, pp.309-318.
- [23] Pignat C., [2003], 'Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité', Thèse de doctorat, EPFL.
- [24] Tamtsia P., Beaudoin J.J., Marchand J. [2004] 'The early age short-term creep of hardening cement paste: load-induced hydration effects'. Cement and Concrete Research, Vol.26, No.7, pp 481-489.
- [25] Velez K. [2001], ' Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker ', Cement and Concrete Research 31, pp.555-561.

Chapitre 6 Conclusions et perspectives

Les éléments clé de cette étude impliquent la détermination des propriétés microscopiques et macroscopiques de la pâte de ciment dans des conditions endogènes. Cet objectif a été accompli par une étude numérique et expérimentale visant à déterminer chacune les paramètres influant les déformations endogènes de la pâte de ciment. Une assez bonne concordance est trouvée, en général, entre les résultats numériques et expérimentaux.

- ◆ **Partie expérimentale:** Dans cette partie, un suivi détaillé, dans des conditions endogènes est réalisé en fonction de l'évolution micro-structurale et macro-structurale de la pâte de ciment.

1- Niveau Micro

- L'impact du rapport E/C sur la cinétique d'hydratation est assez faible mais on a remarqué un arrêt de l'hydratation pour $E/C = 0.30$; cet arrêt est plus prononcé pour le ciment fin que grossier.
- Une hétérogénéité prononcée est constatée pour les faibles rapports E/C. Cette hétérogénéité est marquée par la présence d'un vide qui se propage dans la microstructure. Ce vide apparaît à un âge plus avancé pour le ciment ayant une finesse plus grande. Une apparition des fissures est remarquée au sein des microstructures développant ce vide.
- Le rapport E/C n'a pas d'effet significatif sur le retrait chimique. Cette méthode peut être un moyen pour déterminer la densité des C-S-H.

2- Niveau Macro

- Il a été difficile d'avoir un bon suivi de l'humidité relative. Aux problèmes des fluctuations de température extérieure, il faut rajouter le début retardé de la désaturation qui ne correspond pas au début de la déformation endogène, c.à.d. au temps auquel divergent les retraits endogènes et chimiques. Le retard observée au niveau de la mesure de l'humidité relative peut être expliqué par le fait que la mesure de cette dernière est effectuée, dans la cellule de mesure, au dessus de l'échantillon et non pas à l'intérieur de celui-ci. Ce retard exprime au fait le temps nécessaire pour le rétablissement de l'équilibre hydrique entre l'humidité dans l'échantillon et celle dans la cellule de mesure. Par contre, une fois le décalage corrigé, une bonne correspondance est constatée entre l'évolution de l'humidité relative et le retrait endogène
- Pour la mesure du retrait endogène, on a remarqué l'apparition d'une période expansive qui est très sensible à la technique de mesure. Alors qu'on le voit clairement dans les mesures linéiques, elle est moins présente pour les mesures volumiques. Cette phase a été attribuée principalement, dans cette thèse, à l'effet de ressuage et rèsorption. En considérant, l'origine de la déformation juste à la fin de la phase de gonflement, une bonne concordance entre les deux méthodes est constatée pendant les deux premiers jours.
- Au cours de cette étude, nous avons obtenus en général des résultats conformes à la littérature ; une baisse du rapport E/C ainsi qu'une augmentation de la finesse favorise une augmentation du retrait endogène.

◆ Etude numérique

Dans cette partie, un modèle quasi-indépendant des données expérimentales, a été développé pour le calcul du retrait endogène. Ce modèle est capable de prédire les propriétés mécaniques et les déformations endogènes où les données de départ se résument dans la

distribution granulométrique du ciment et le rapport E/C. Ce modèle reflète, de plus près possible la microstructure réelle du ciment utilisé et de son évolution dans le temps. Afin de produire ce modèle, plusieurs problèmes ont été résolus. Concernant les propriétés mécaniques, l'approche de percolation s'est révélée indispensable même si la prédiction numérique sous-estime toujours l'expérience. Dans le modèle, on ne pas descendre au-delà des pores de rayon inférieur à $0.02 \mu\text{m}$, ce qui engendre des erreurs qui restent à évaluer dans nos calculs. Malgré cela, une tendance correcte a été, en général, obtenue lors des différentes simulations du retrait endogène. Le grand défi reste la caractérisation de la porosité numérique.

◆ Perspectives

- La modélisation du processus de vidange des pores à partir du pore le plus large au plus fin afin de pouvoir appliquer la dépression capillaire localement sur les parois des pores qui se sont partiellement vidés.
- L'effet de fluage sur le retrait endogène a été montré au cours de cette thèse. En plus de l'importance des contraintes de relaxation induit par la déformation visqueuse qui a été identifié par les résultats obtenus, une implémentation du retrait viscoélastique est donc nécessaire.
- Un facteur à considérer en étudiant des changements de volume, est la microfissuration. La présence des microfissures présuppose l'existence de contraintes avant le moment de la fissuration. La formation des microfissures a comme conséquence l'expansion du système ou, d'une autre manière, une réduction des déformations de rétrécissement.

Annexe A Techniques utilisées

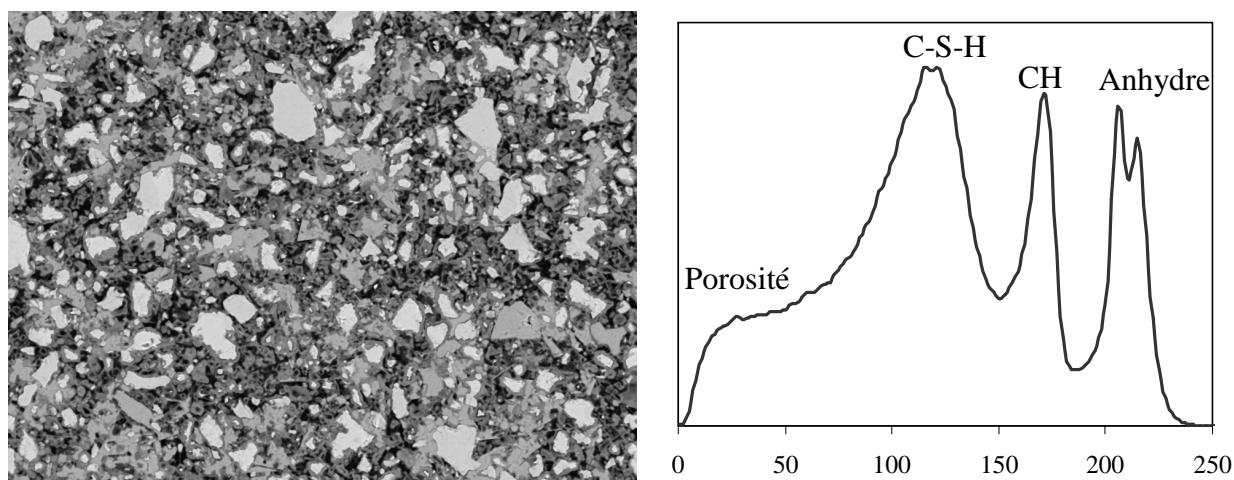
Dans cette annexe, on présente les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de la microstructure.

A.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour le suivi de l'évolution de la microstructure des matériaux cimentaires au cours de l'hydratation. Des électrons accélérés à haute tension sont projetés sur l'échantillon avec lequel plusieurs interactions simultanées ont lieu (secondaires, rétrodiffusées, rayon X).

A.1.1 Analyse des images des électrons rétrodiffusés

Le contraste de phase en électrons rétrodiffusés permet la discrimination des phases sur la base de leur luminosité (ou niveau de gris). Chaque image présente 256 niveaux de gris compris entre 0 (noir) et 255 (blanc). Les principales phases d'une pâte de ciment peuvent être déterminées à partir de leur niveau de gris : les phases anhydres apparaissent claires, la portlandite en gris claire, C-S-H en gris foncé et la porosité en noir. Un exemple d'image par électrons rétrodiffusés de la pâte de ciment grossier et son histogramme sont présentés dans la Figure A.1.



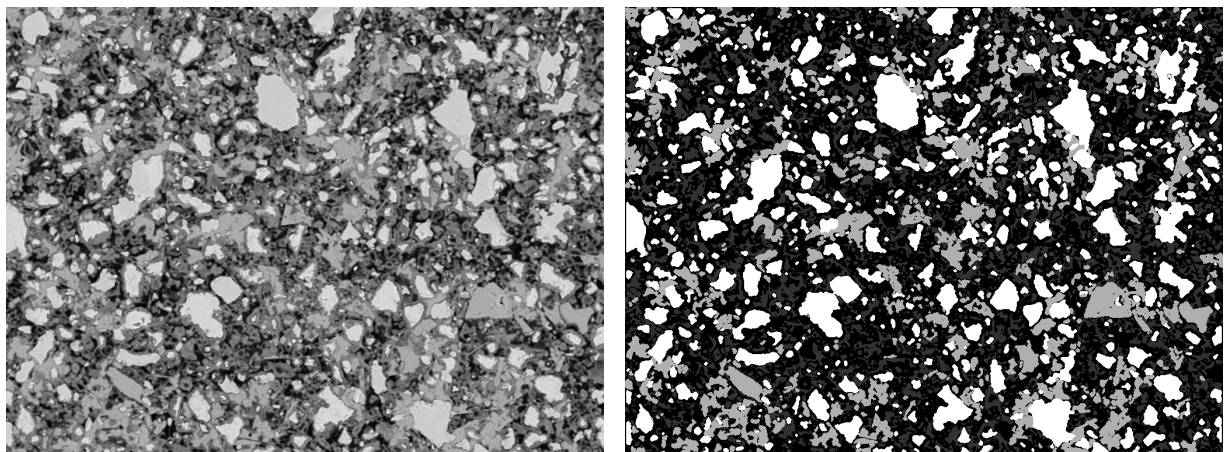
a) Image MEB.

b) L'histogramme de niveau de gris de l'image.

Figure A.1 : Image en électrons rétrodiffusés de la pâte de ciment grossier ($E/C = 0.42 - 3j$) et histogramme de niveau de gris correspondant.

A.1.2 Détermination du degré d'hydratation et de la porosité

Les échantillons utilisés en microscopie électronique à balayage sont des sections de pâte de ciment imprégnées dans une résine Epoxy, polie et métallisée à l'aide d'un film mince de carbone. Afin de quantifier le degré d'hydratation et l'évolution de la microstructure de la pâte de ciment durant son hydratation, chaque section polie est observée en mode rétrodiffusé. Pour chaque section, 112 images, de dimensions 1024×768 pixels avec un agrandissement de $800\times$ (taille de pixel = $0.375 \mu m$), sont pris. En se basant sur la méthode de segmentation [Scrivener 2004], les images sont analysées quantitativement dans le but de déterminer la fraction volumique de chaque phase présente dans l'échantillon. La Figure A.2 a) et b) présentent respectivement l'image obtenue par MEB avant et après segmentation.



a) Image originale

b) Image segmentée

Figure A.2 : Segmentation de la pâte de ciment.

Ces matériaux étant isotropes : les fractions surfaciques de chaque phase mesurées dans ces images sont directement proportionnelles à leurs fractions volumiques dans le matériau. Le degré d'hydratation de la pâte de ciment peut être calculé à partir de l'équation (Eq.A.1) :

$$\alpha = \frac{f_0 - f}{f_0} \quad \text{Eq.A. 1}$$

Avec : f_0 : fraction volumique initiale de la pâte de ciment calculée à partir du rapport E/C .
et f : fraction volumique des phases anhydres calculée par l'analyse d'image.

A.2 La calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme permet de mesurer l'évolution du flux de chaleur induit par l'hydratation du ciment. Pendant l'essai, une quantité de 10 g de ciment est introduite au plus tard trois minutes après son malaxage dans une ampoule qui est en contact avec une sonde de chaleur dans l'appareil de mesure (TAM Air). Le matériau est maintenu à température constante de $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$, le flux de chaleur dégagé est mesuré en continu toutes les deux

minutes pendant une durée de 10 jours. Comme l'échantillon est mélangé à l'extérieur du calorimètre, le premier pic n'est pas pris en compte dans nos calculs.

TAM Air est composé de 8 canaux, se composant de l'échantillon et de la référence (dans notre cas l'eau) et ayant un volume de 20 ml.

A.3 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon pendant son échauffement à une vitesse constante entre deux températures bien définies. Les analyses sont effectuées entre 30°C et 950°C à une vitesse de 10°C/min sous un débit d'azote égal à 30ml/min. Le traitement des résultats pour le calcul de perte de masse (TG) et la courbe de dérivée (DTG) est effectué grâce à un logiciel fourni avec l'appareil utilisé Mettler Toledo (STDA 851e).

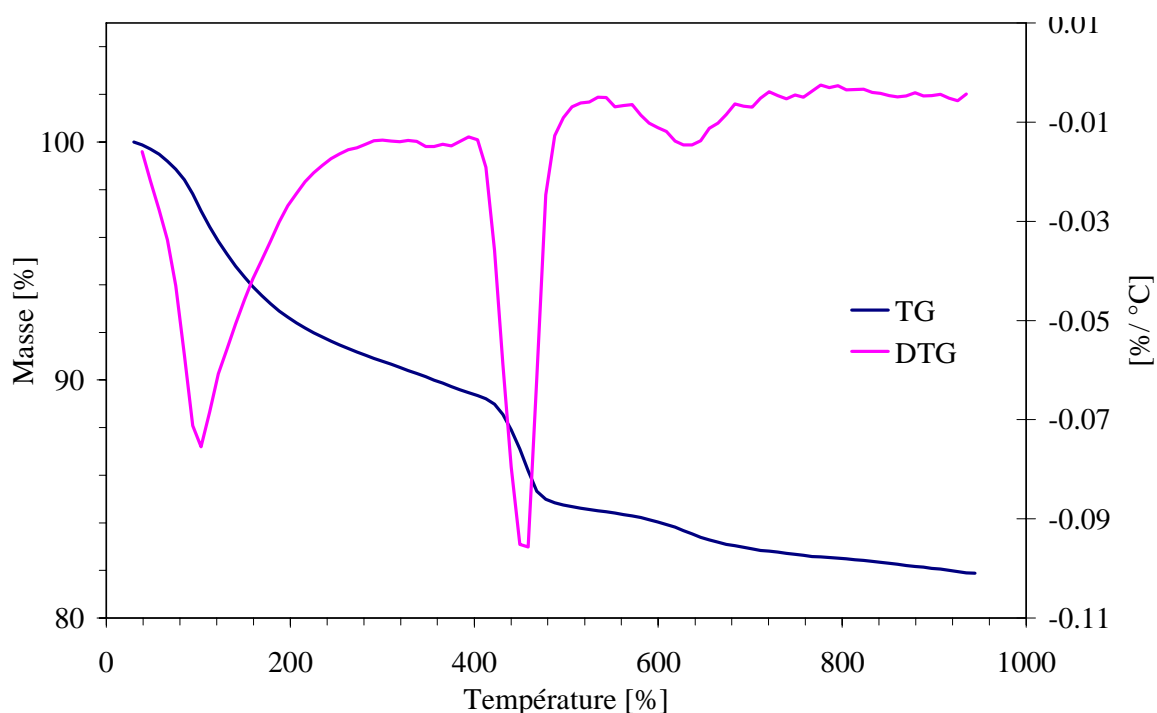


Figure A.3 : Courbe de TG et de DTG pour le ciment Fin (E/C = 0.36 ; 3 jours).

La Figure A.3 présente un exemple d'analyse de DTG/TG sur un matériau à matrice cimentaire (pâte de ciment fin à 3 jours pour E/C = 0.36). Plusieurs réactions se produisent dans l'échantillon durant l'essai de thermogravimétrie :

- 20-105 °C : départ de l'eau des pores (l'eau libre et une partie de l'eau chimiquement liée aux hydrates).
- 105-170 °C : décomposition de l'ettringite, la décomposition du gypse, le départ d'une partie de l'eau du C-S-H.
- 180-300 °C : Perte de l'eau chimiquement liée à la suite de la décomposition du C-S-H.
- 400-550 °C : déshydroxylation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- 600-900 °C : décarbonation du CaCO_3 et la deshydratation du C-S-H restant.

A.4 La diffraction des rayons X (DRX)

A.4.1 Acquisition

Les diffractogrammes de rayons X sont obtenus avec un diffractomètre X'Pert Pro MPD (PANalytical) dans une configuration θ - θ en utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$). L'acquisition est effectuée entre 7 et 70° avec un détecteur X'Celerator.

A.4.2 Préparation de l'échantillon

Lorsque l'échantillon est démoulé, une section de diamètre 3.2 cm et d'épaisseur 0.2 cm est immédiatement analysée par DRX afin d'éviter les effets d'arrêt d'hydratation.

A.4.3 Affinement Rietveld

L'analyse par la méthode Rietveld est effectuée avec le logiciel X'Pert High Score Plus (PANalytical). Le fichier de contrôle utilisé est le fruit d'une longue expérience et a été validé par des comparaisons avec des mélanges de modèles et des analyses quantitatives par d'autres

techniques (ATG, Microscopie Electronique). Le profil de raie utilisé est une Pseudo Voigt, somme d'une fonction Gaussienne G et d'une fonction Lorentzienne $(1-\eta) G + \eta F$ avec η fixé à 0.6. La ligne de base est décrite selon l'algorithme de Sonneveld avant affinement afin de rendre compte de la « bosse » de diffraction des C-S-H [Gwenn 2007].

Les modèles structuraux utilisés lors de l'analyse Rietveld sont décrits dans [Gwenn 2007]. Les facteurs d'échelle, paramètres de maille et largeur de raie pour l'alite sont affinés.

Un exemple de simulation est donné sur la Figure A.4 ; nous obtenons visuellement une simulation satisfaisante ($R_{wp} < 9$).

Différentes phases peuvent être amorphes du point de vue de la diffraction des rayons X du fait de leur faible cristallinité (C-S-H, AF_m). Il est néanmoins possible de déterminer sa teneur en ajoutant une quantité connue de phase cristalline (standard interne ou externe) qui sera surestimée par l'analyse Rietveld si l'échantillon contient de l'amorphe. La teneur en amorphe est alors déduite selon l'équation (Eq. A.2):

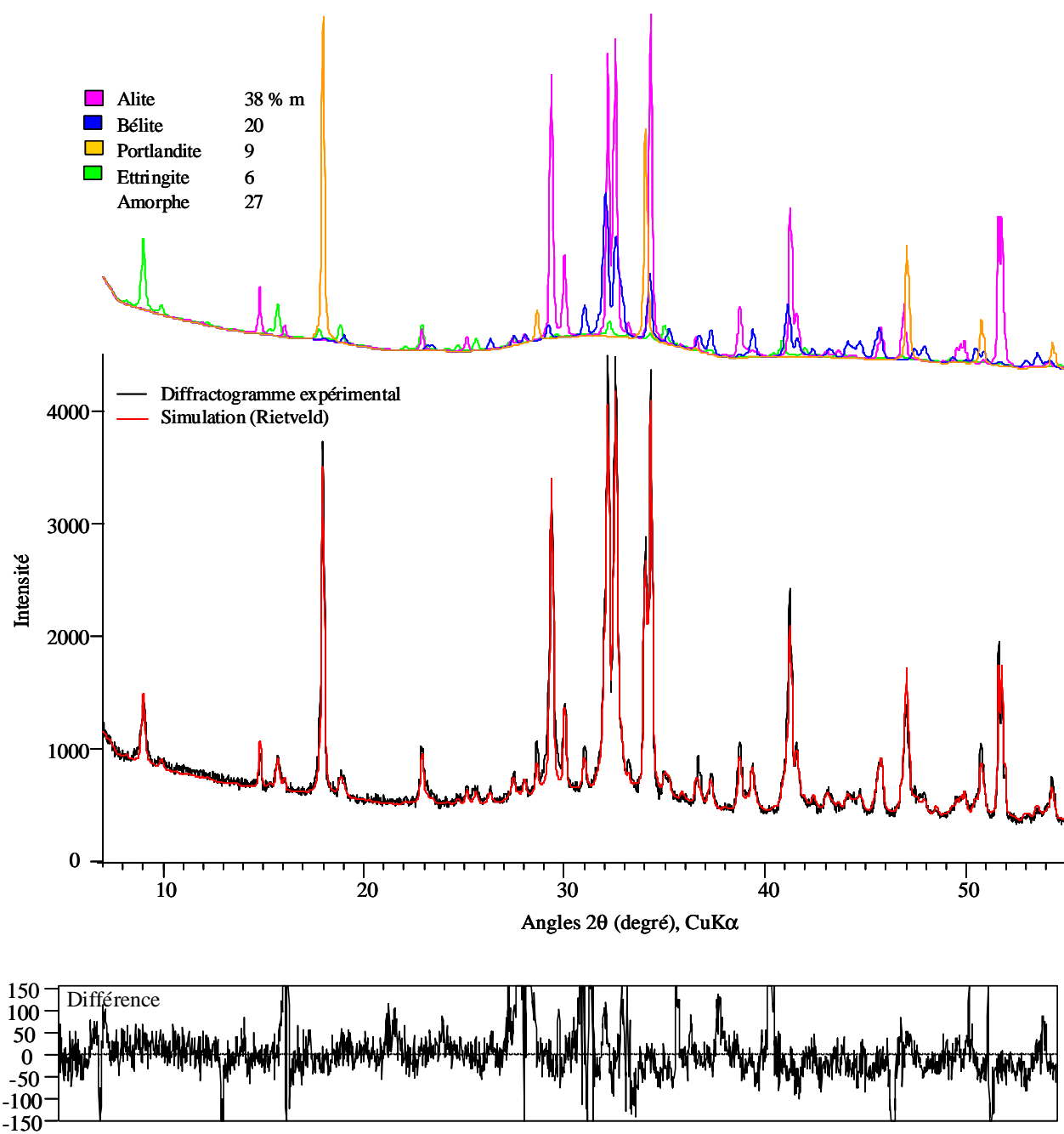
$$X_{\text{Amorphe}} = \frac{1}{1 - X_{0,\text{standard}}} \left(1 - \frac{X_{0,\text{standard}}}{X_{\text{standard}}} \right) \quad \text{Eq.A. 2}$$

où :

X_{amorphe} : teneur en amorphe,

$X_{0,\text{standard}}$: teneur connue en standard (dans notre cas du rutile)

X_{standard} : teneur en standard obtenu par analyse Rietveld.

Figure A.4 : Diffractogramme du ciment fin à 3 jours. ($E/C = 0.36$).

A.5 Retrait chimique

La méthode de mesure utilisée pour la détermination du retrait chimique est une méthode dilatométrique en continue basée sur le protocole développé par Geiker [1983]. Cette méthode consiste à couler sous vibration 20g de pâte de ciment dans un erlenmeyer de 50ml. Après que l'eau distillée soit délicatement ajoutée à la surface de l'échantillon, l'erlenmeyer est alors fermé par un bouchon en silicone enfermant une pipette graduée (1 ml). Une goutte de liquide de paraffine est ajoutée au dessus de l'eau pour empêcher l'évaporation et permettre de suivre l'abaissement du niveau d'eau causé par le retrait chimique. L'erlenmeyer est alors placé dans un bain thermostaté à 20°C, lui-même placé dans une chambre thermo-régulée. L'abaissement du niveau d'eau dans les pipettes est continument mesuré à l'aide d'une caméra connecté à un système d'acquisition de données. Les images sont enregistrées toutes les cinq minutes de manière continue pendant une durée de 10 jours et sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Figure A.5). Contrairement aux autres essais réalisés dans ce travail, la méthode de mesure du retrait chimique est une technique non endogène puisque l'échantillon est en contact direct avec l'eau.

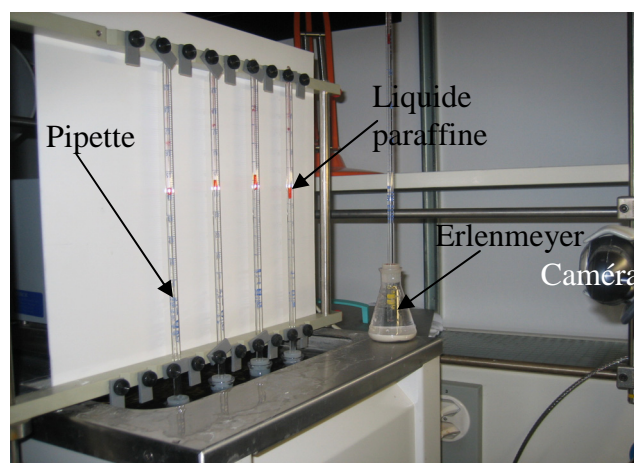


Figure A.5: Dispositif utilisé pour mesurer le retrait chimique en continu.

Pour chaque finesse et pour chaque rapport E/C, quatre mesures sont effectuées en même temps afin de contrôler la répétabilité des résultats; le retrait chimique mesuré étant la

moyenne de ces quatre mesures effectuées. La Figure A.6 présente les résultats de quatre essais menés en même temps sur le ciment fin avec $E/C = 0.36$. L'étroitesse du fuseau de courbes obtenues montre que la répétabilité de l'essai est satisfaisante.

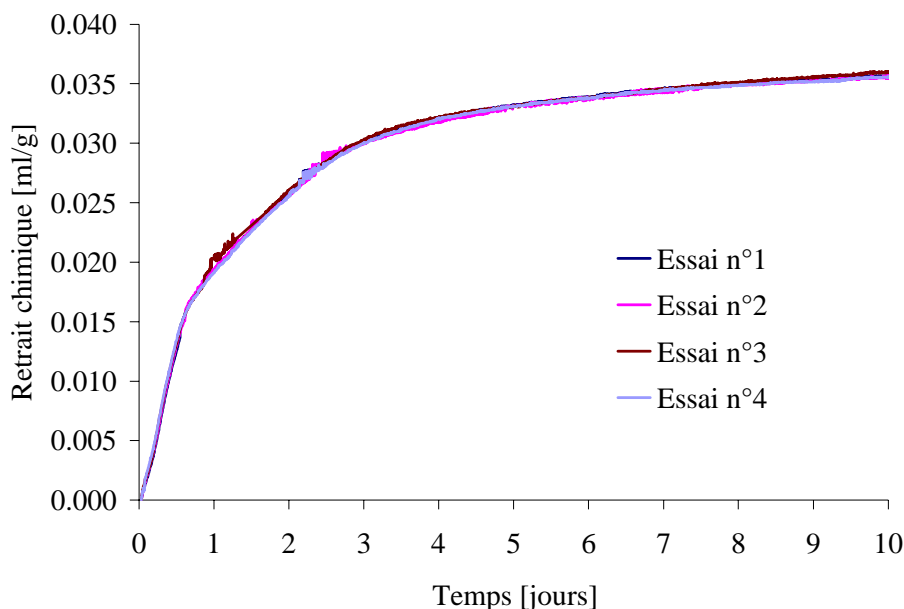


Figure A.6 : Courbes de retrait chimique obtenues lors des essais de répétabilité : ciment fin– $E/C = 0.36$.

A.6 La porosimétrie par intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure est l'une des techniques les plus utiles pour la caractérisation des matériaux poreux. Développée en 1945 par Ritter et Drake, elle permet la mesure du volume et des tailles des macropores et des mésopores des matériaux poreux. En plus, elle permet d'obtenir d'autres informations utiles sur le matériau telles que la distribution des tailles de pore, la densité et la surface spécifique Blaine. Cette technique est basée sur le fait que le mercure est un liquide non mouillant donc une pression est nécessaire à fin de lui permettre d'entrer dans les pores. Le rayon de pore (r) inversement proportionnel à la pression (P) appliqué au mercure est définie par l'équation de Washburn (Eq.A.3) :

$$r = \frac{-2 \sigma \cos \theta}{P} \quad \text{Eq.A. 3}$$

Avec : σ : La tension de surface du mercure ($\sigma = 0.48 \text{ N/m}$)

θ : Angle de mouillage mercure / pâte de ciment ($\theta = 140^\circ$)

Dans cette relation un certain nombre d'hypothèses ont été prise en compte :

- La tension de surface du mercure ainsi que l'angle de contact avec le matériau solide est constant durant toute l'analyse.
- Les pores sont supposés avoir une forme cylindrique.
- Le squelette solide ne subit aucune déformation sous l'effet de la pression P.

Le porosimètre au mercure utilisé dans notre étude est composé de deux systèmes le premier s'appelle 'Pascal 140' et il fournit une pression allant de 0.013 MPa à 0.4 MPa ce qui correspond à des tailles de pores dont le rayon d'entrée est compris entre 1.9 et 58 μm alors que le deuxième système s'appelle 'Pascal 440' et fournit une pression maximale de 400 MPa, ce qui permet l'investigation des pores dont le rayon d'entrée va de 7.5 μm à 17Å. Avec cette technique, seuls les pores accessibles depuis la surface sont analysés

A.6.1 Séchage de l'échantillon

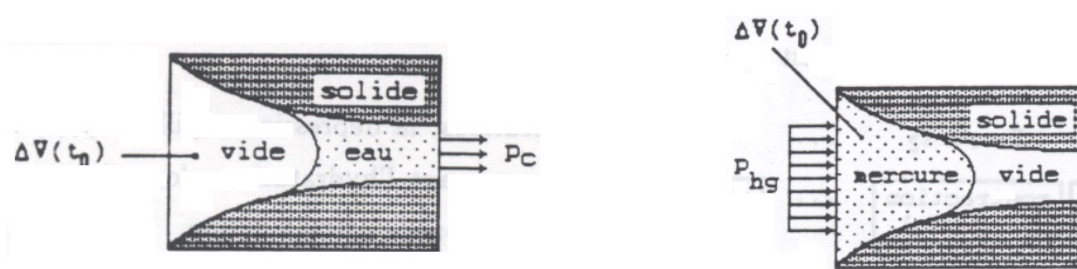
Outre les hypothèses citées ci-dessus qui ont une influence sur les résultats obtenus par la porosimétrie à mercure, la technique de préparation de l'échantillon introduit également des erreurs dans les calculs. En effet, il est nécessaire d'évacuer l'eau se trouvant dans les pores, afin de rendre possible l'intrusion du mercure. Les différentes techniques possibles sont :

- Le séchage par sublimation grâce à des lyophilisateurs.
- Le séchage à l'étuve.
- Le séchage par échange de solvant.

L'effet de ces techniques de séchages sur la structure des pores de la pâte de ciment a été étudié (Marsh [1985], Gallé [2001]). Ces techniques peuvent avoir un impact sur la distribution des tailles des pores particulièrement dans la région des pores les plus fins car elles peuvent endommager la microstructure. Ces dommages sont dus par exemple à la propagation du front de gel dans la microstructure au cours du séchage par sublimation. Les expériences ont montré que l'utilisation du solvant comme une technique de séchage endommage moins la structure des pores de la pâte de ciment que les autres techniques (Thomas [1989], Marsh [1985]). En effet avec cette technique l'eau est évacuée de la pâte de ciment sans aucune pression sur la matrice cimentaire. C'est pour cette raison que cette méthode a été adoptée dans notre étude.

A.6.2 Analogie entre la porosimétrie par intrusion de mercure et l'autodessiccation

Selon Hua [1992], il existe une relation directe entre la dépression capillaire et la pénétration de mercure dans une pâte de ciment. En effet, l'évacuation de l'eau, liquide mouillant, lors de l'autodessiccation du matériau se fait à partir des gros pores vers les petits pores, tandis que l'envahissement sous pression de mercure, liquide non mouillant, se passe aussi à partir des gros pores vers les petits pores. Ainsi, à un temps t_0 , le volume de mercure qui pénètre dans la microstructure est le complémentaire du volume d'eau en cours d'évacuation (Figure A.7).



a) Schéma de l'évacuation de l'eau sous dépression

b) Schéma de l'envahissement du mercure sous pression

Figure A.7 : Schéma montrant l'analogie entre la porosimétrie par intrusion de mercure et l'autodessiccation.

La loi de Washburn et la loi de Laplace sont deux lois similaires qui mettent en relation le rayon du pore critique et la pression d'injection du mercure. On a vu dans le troisième chapitre que l'humidité relative des deux ciments pour les différents rapports E/C se situe entre 100 et 90 %. Le Tableau A.1 montre les dépressions capillaires correspondantes à cette gamme d'humidité relative ainsi que les rayons des pores envahis par le mercure correspondant.

Humidité Relative	Pression capillaire (MPa)	Pression d'injection (MPa)	Rayon de pore envahi (μm)
100 %	0.00	0.00	0.000
99 %	1.36	1.36	0.541
95 %	6.95	6.95	0.105
90 %	14.30	14.30	0.051

Tableau A.1: Correspondance entre Humidité relative et pression capillaire, et entre pression d'injection et rayon de pore envahi pour une température de 20°C.

Références

- [1] Gallé C. ,[2001], 'Effect of drying on cement based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry – a comparative study between oven-, Vacuum-, and freeze drying ', Cement and Concrete research, Vol.31, No.10, pp. 1467-1477.
- [2] Geiker M., [1983], 'Studies of Portland cement hydration by Measurements of chemical shrinkage and a systematic evaluation of hydration curves by means of the dispersion Model', Institute of Mineral Industry Technical University of Denmark.
- [3] Hua C., [1992], 'Analyses et modélisations du retrait d'autodessiccation de la pâte de ciment durcissante'. Thèse de doctorat, ENPC.
- [4] Le Saoût G., Füllmann,T. [2007], 'Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/Rietveld analysis using an external standard, ICCM Montreal.
- [5] Marsh B.K., Day R.L., Booner D.G., [1985], 'Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash ', Cement and Concrete research, Vol.15, No. 6, pp. 1027-1038.
- [6] Scrivener K.L., [2004], 'Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification '. Cement and Concrete Composites 26 p. 935-945
- [7] Thomas M.D.A, [1989], 'The suitability of solvent exchange techniques for studying the pore structure of hardened cement paste ', Advances in Cement research, Vol.2, No.5, pp. 29-34.

Annexe B

L'analyse Rietveld donne la fraction massique des phases anhydres de la pâte de ciment $mf_{anh}(t)$. Le degré d'hydratation est défini comme :

$$\alpha_{DRX} = 1 - mf_{anhydre}(t) \quad \text{Eq.B. 1}$$

Le degré d'hydratation défini par la technique MEB est :

$$\alpha_{MEB} = \frac{f_{anhydres}(t_0) - f_{anhydres}(t)}{f_{anhydres}(t_0)} \quad \text{Eq.B. 2}$$

$$\alpha_{MEB} = \frac{\frac{V_{anhydres}(t_0)}{V_{anhydres}(t_0) + V_{eau}(t_0)} - \frac{V_{anhydres}(t)}{V_{anhydres}(t) + V_{hydrates}(t) + V_{porosité}(t)}}{\frac{V_{anhydres}(t_0)}{V_{anhydres}(t_0) + V_{eau}(t_0)}} \quad \text{Eq.B. 3}$$

En faisant comme hypothèse qu'il n'y a pas une variation de volume au cours de l'hydratation de la pâte de ciment donc on a :

$$V_{anhydres}(t_0) + V_{eau}(t_0) = V_{anhydres}(t) + V_{hydrates}(t) + V_{porosité}(t) \quad \text{Eq.B. 4}$$

Le degré d'hydratation par MEB est alors égal :

$$\alpha_{MEB} = \frac{V_{anhydres}(t_0) - V_{anhydres}(t)}{V_{anhydres}(t_0)} \quad \text{Eq.B. 5}$$

$$\text{Avec } V_{anhydres} = \frac{m_{anhydres}}{\rho_{anhydres}} \quad \text{Eq.B. 6}$$

$$\alpha_{MEB} = \frac{m_{anhydres}(t_0) - m_{anhydres}(t)}{m_{anhydres}(t_0)} = 1 - \frac{m_{anhydres}(t)}{m_{anhydres}(t=0)} \quad \text{Eq.B. 7}$$

$$\alpha_{MEB} = 1 - m_{anhydres} = \alpha_{DRX} \quad \text{Eq.B. 8}$$

Annexe C

Pour évaluer la chaleur totale d'hydratation, les proportions minéralogiques des phases ainsi que leur chaleur d'hydratation sont nécessaires. Les valeurs des enthalpies des réactions sont données dans [Odler [1998] et Taylor [1997]].

Réactions	Equations	Enthalpie (kJ/mol)
Réaction du C ₃ S	$C_3S + (3-x+y)H \rightarrow C_xSH_y + (3-x) CH$	-118
Réaction du C ₂ S	$C_2S + (2-x+y)H \rightarrow C_xSH_y + (2-x) CH$	-45
	$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13}$	-314
	$C_3A + 6H \rightarrow C_3AH_6$	-245
Réaction du C ₃ A	$C_3A + C\$H_2 + 10H \rightarrow C_4A\H_{12} (AFm)	-309
	$C_3A + 3C\$H_2 + 26H \rightarrow C_6A\$_3H_{32}$ (AFt)	-452
	$2C_3A + C_6A\$_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4A\H_{12}	-238
	$C_4AF (+ CH + H) \rightarrow C_3(A,F)H_6$	-203
Réaction du C ₄ AF	$C_4AF + 3C\$H_2 + 30H \rightarrow C_6A\$_3H_{32} + CH + FH_3$	-352

Tableau C.1 : les valeurs d'enthalpies des réactions principales de ciment [LEA'S, Taylor].

Les enthalpies d'hydratation peuvent engendrer des erreurs sur le calcul de la chaleur totale d'hydratation, En effet ces valeurs sont très différentes en fonctions des réactions prises en considération et jusqu'au nos jours ce n'est pas possible de dissocier la contribution de chaque

réaction avec une exactitude et de les quantifier. Ainsi que ces valeurs diffèrent suivant les auteurs, une synthèse bibliographique a été accomplie par [Van Breugel, 1991].

Dans notre calcul et suite à la différence entre les valeurs en ce qui concerne l'enthalpie du C_3A , cette dernière a été prise comme la moyenne entre la valeur maximale et la valeur minimale. C'est-à-dire elle est égale dans notre cas à -345 KJ/mol.

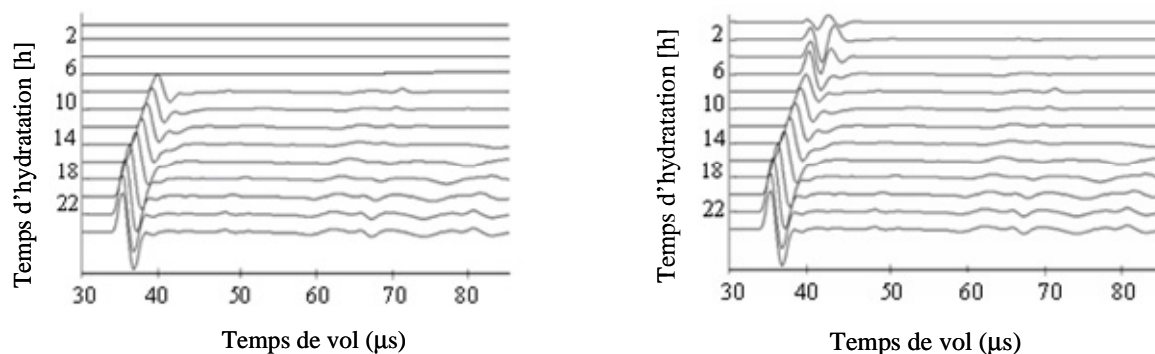
Références

- [1] Odler, I. [1998], 'Hydration, setting and hardening of Portland cement', LEA's chemistry of cement and concrete.
- [2] Taylor H.F.M., [1997], 'Cement chemistry', Thomas Telford, London.
- [3] Van breguel K., [1991], 'Simulation of hydration and formation of structures in hardening cement-based materials'. Thèse de Doctorat, Delft University of Technology .

Annexe D Méthode par ultrasons

D.1 Mode opératoire

Après gâchage, la pâte de ciment est placée sous vide pour une durée de 3 min afin d'éliminer les bulles d'air entrainées au cours du mélange. La présence de ces bulles d'air dans le mélange a pour effet d'atténuer les ondes de compression principalement au jeune âge ; ce qui fausse la mesure des propriétés mécaniques (Figure D.1).



a) Superposition des ondes de compression en fonction du temps d'hydratation pour une pâte non- dégazée ($E/C = 0.42$).

b) Superposition des ondes de compression en fonction du temps d'hydratation pour une pâte dégazée ($E/C = 0.42$).

Figure D.1 : Effet de la présence des bulles d'air sur la propagation des ondes de compression. Juste après dégazage, la pâte de ciment est coulée dans une cellule en plexiglas permettant en même temps de contenir la pâte et de supporter les deux types de transducteurs ultrasonores longitudinaux et transversaux. Le transducteur longitudinal a comme diamètre 2.85 cm et comme fréquence centrale 0.5 MHz, alors que le transducteur transversal a comme diamètre 2.55 cm et comme fréquence centrale 0.25 MHz. L'interface entre la pâte et les transducteurs a une épaisseur de 4 cm. Le plexiglas a été choisi pour sa faible impédance. Ce qui permet

donc une bonne transmission des ondes ultrasonores à très jeune âge. L'épaisseur de l'échantillon est de 1.5 cm ce qui permet d'atténuer le retrait de la pâte de ciment et d'éviter ainsi son décollement des parois de la cellule.

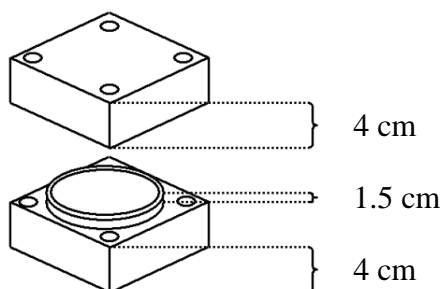


Figure D.2 : Schéma de la cellule.

Les mesures sont effectuées toutes les 10 min pendant une durée de 4 jours avec fréquence centrale de 300 KHz.

Matériaux	Masse volumique ρ (Kg/m ³)	Vitesse de compression V_L (m/s)	Vitesse de cisaillement V_T (m/s)	Impédance de l'onde de compression Z_L (Kg/s.m ²)	Impédance de l'onde de cisaillement Z_T (Kg/s.m ²)
Plexiglas	1180	2787	1390	$3288.66 \cdot 10^3$	$1640.2 \cdot 10^3$

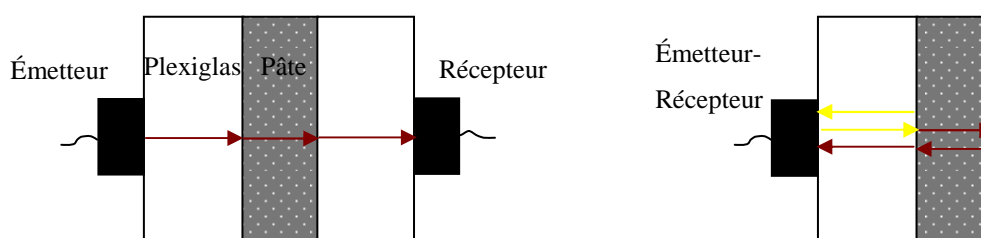
Tableau D.1: Caractéristiques acoustiques du plexiglas.

D.2 Principe de la méthode

L'onde longitudinale, appelée aussi onde de compression, est une onde pour laquelle le mouvement des atomes se fait dans la même direction que la propagation de l'onde. Cette onde présente l'intérêt de se propager à la fois dans les milieux solides et dans les milieux liquides. Par contre l'onde transversale, ou onde de cisaillement, est une onde pour laquelle le mouvement des atomes se fait perpendiculairement à la propagation de l'onde. Contrairement à l'onde de compression, l'onde de cisaillement se propage bien dans les solides mais

difficilement dans les liquides. Ainsi, la détection d'un signal transversal signifie qu'un chemin continu de grains connectés, traverse la pâte d'un bout à l'autre (percolation solide).

Les vitesses des ondes longitudinales et transversales peuvent être déterminées selon deux modes : le mode transmission et le mode échographie (Figure D.3). En mode transmission, les ondes sont émises d'une face de l'échantillon et captées à la face opposée. Alors qu'en mode échographie, le transducteur a, à la fois, un rôle d'émetteur et de récepteur. Dans notre cas, c'est le premier mode qui a été retenu à fin de pouvoir séparer le signal transmis directement des échos parasites sur les parois de la cellule.



a) Mode transmission

b) Mode échographie

Figure D.3 : Schéma des deux modes de mesure des ondes ultrasonores

Lorsque la longueur d'onde des impulsions acoustiques est grande devant la taille des inhomogénéités et qu'on ne s'intéresse pas au caractère dissipatif de la propagation, on peut considérer la pâte de ciment comme un matériau homogène et isotrope. En utilisant les relations de Lamé et en mesurant les vitesses de deux ondes longitudinales (V_L) et transversales (V_T), on peut déterminer les modules élastiques dynamiques effectifs de compressibilité K , de cisaillement G , et en déduire par la suite le module d'Young E et le coefficient de poisson ν .

$$K = \rho \left(V_L^2 - \frac{4}{3} V_T^2 \right)$$

Eq.D. 1

$$G = \rho V_T^2$$

Eq.D. 2

$$E = 2G(1+\nu)$$

Eq.D. 3

$$\nu = \frac{(1-2\frac{V_T^2}{V_L^2})}{2(1-\frac{V_T^2}{V_L^2})}$$

Eq.D. 4

Curriculum Vitae

Ines Jaouadi

Date et lieu de naissance : 19 Mars 1979 à Sousse

Nationalité : Tunisienne

inesjaouadi@yahoo.fr

Diplômes

2005 – 2008 Doctorante au sein du Laboratoire des matériaux de construction, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suisse.

2002 – 2004 Mastère en Matériaux, Sols & Structures, École Nationale d'Ingénieurs de Tunis, Tunisie.

1999 – 2002 Diplôme national d'ingénieurs (spécialité : génie civil), Tunisie.

Formation

2005 – 2008 Assistante au sein du Laboratoire des matériaux de construction, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Suisse.

2004 – 2005 Ingénieur civil, Tunisie.

Langues

Arabe : Langue maternelle

Français

Anglais